INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Obtenção de eletrodos nanoestruturados de ZnO para aplicação em
células fotovoltaicas**

PAULA MARIA DA SILVA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Rubens Nunes de Faria Junior

São Paulo

2020

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Obtenção de eletrodos nanoestruturados de ZnO para aplicação em
células fotovoltaicas**

PAULA MARIA DA SILVA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Rubens Nunes de Faria Junior

Versão corrigida

Versão original disponível no IPEN

São Paulo

2020

Fonte de Financiamento: CAPES-PROEX

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

SILVA, P. M. d. ***Obtenção de eletrodos nanoestruturados de ZnO para aplicação em células fotovoltaicas***. 2020. 98 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Paula Maria da

Obtenção de eletrodos nanoestruturados de ZnO para aplicação
em células fotovoltaicas / Paula Maria da Silva; orientador
Rubens Nunes de Faria Junior. -- São Paulo, 2020.

98 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. ZnO. 2. nanoestruturas. 3. SILAR. 4. CBD. 5. células
solares sensibilizadas por corante. I. Junior, Rubens Nunes de
Faria, orient. II. Título.

Dedico aos meus familiares,
sobretudo aos meus avós, Dona
Socorro, Dona Elena, Seu Nelson
e Seu Raimundo (*in memoriam*),
que estiveram sempre ao meu
lado e são os maiores exemplos
de vida

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Rubens Nunes de Faria Junior pela grande oportunidade, pela compreensão, orientação e suporte ao longo da execução deste trabalho.

À Dra. Marilene Morelli Serna e ao Dr. Eguiberto Galego pela coorientação, onde eles me passaram todo conhecimento e me deram suporte, pela realização de todas as análises e por toda a infraestrutura cedida durante todo o trabalho.

Ao Msc. Rodrigo Teixeira Bento e ao Eduardo de Moura pelo suporte nas análises de Espectrofotometria UV-Vis.

Ao Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo pela realização das imagens de microscopia de força atômica.

Ao Dr. Jorge Moreira Vaz do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio pelo apoio e suporte para a realização das medidas das DSSCs no simulador solar.

À empresa Geratec pela confecção do suporte de teflon utilizado no crescimento das nanoestruturas.

Aos meus pais, Maria do Socorro e Edson, por todo apoio e força incondicional que me deram não só durante este trabalho, mas também durante toda a vida, por toda a compreensão e carinho. Sem eles, nada disso seria possível.

Aos meus avós, Dona Maria e Seu Nelson, por sempre acreditarem em mim, por tanto amor, presença, força e inspiração que me deram na vida.

Ao Pedro Pagni, meu grande companheiro, por toda a força durante as horas mais difíceis, por tanta compreensão, amor e carinho durante essa longa jornada.

A todos os meus amigos que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa.

Agradeço sobretudo a Deus.

RESUMO

SILVA, P. M. ***Obtenção de eletrodos nanoestruturados de ZnO para aplicação em células fotovoltaicas***. 2020. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

A necessidade por energia elétrica tem impulsionado a pesquisa por fontes renováveis e sustentáveis para a geração de energia, como a energia solar. Neste sentido, as células solares sensibilizadas por corante (DSSC, do inglês *Dye Sensitized Solar Cell*) são promissoras por fornecer energia sobre qualquer intensidade luminosa. O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do tipo n estudado para emprego nesses dispositivos por ser um material atóxico, barato e ambientalmente amigável, além de ter banda proibida de 3,7 eV. Este trabalho objetivou a obtenção de eletrodos de ZnO nanoestruturados seguindo os seguintes métodos: SILAR, do inglês, *successive ionic layer adsorption and reaction*, para obtenção da semente e; CBD, do inglês, *chemical bath deposition*, para crescimento da nanoestrutura. Para a síntese das nanoestruturas foi utilizado como precursores: acetato de zinco dihidratado, cloreto de zinco, sulfato de zinco heptahidratado e nitrato de zinco hexahidratado. Para cada precursor utilizado foram obtidos fotoanodos de filmes nanoestruturados com morfologias distintas com espessura da ordem de 10 μm , com orientação preferencial na direção do eixo basal $\langle 0002 \rangle$ e fotoanodos com o material particulado filtrado do banho químico. Estes fotoanodos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, fluorescência de raios X e difração de raio X. As DSSCs confeccionadas com fotoanodos de ZnO nanoestruturados mostraram que os mecanismos de transporte de cargas foram influenciados pela morfologia do ZnO. O material particulado originário dos sais de cloreto e nitrato de zinco apresentaram morfologia semelhante após a cominuição resultando em DSSCs semelhantes. A DSSC do pó de sulfato de zinco apresentou os melhores parâmetros elétricos e a maior eficiência ($\eta = 0,71 \pm 0,02 \%$).

Palavras-chave: ZnO, nanoestruturas, SILAR, CBD, célula solar sensibilizada por corante.

ABSTRACT

SILVA, P. M. *Synthesis of ZnO nanostructured electrodes for use in photovoltaic cells*. 2020. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The increasing energy demand has motivated the research for renewable and sustainable sources for energy generation, such as solar energy. In this aspect, the dye sensitized solar cells (DSSC) are promising due its ability of providing energy over any light intensity. Zinc oxide (ZnO) is a well-studied n type semiconductor for use in these devices because it is a nontoxic material, inexpensive and environmental friendly, besides its physical characteristics, such as: band gap of 3,7 eV. The aim of this work was to synthesize ZnO nanostructured electrodes using the methods: Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR), for the seeds synthesis; and Chemical Bath Deposition (CBD), for the nanostructures growth. The nanostructures were synthesized using the precursors: zinc acetate dihydrate, zinc chloride, zinc sulfate heptahydrate and zinc nitrate hexahydrate. For each precursor, the photoanodes with distinct morphologies according to the zinc salt studied, 10 μm thick and with preferential orientation along the basal axis $\langle 0002 \rangle$ were obtained, and also photoanodes were obtained using the particulate material filtered from the chemical bath. The photoanodes were characterized by scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray fluorescence, and X-ray diffraction. The DSSC prepared using ZnO nanostructured photoanodes showed that the charge transport mechanism was influenced by the ZnO morphology. The particulate material from the chloride and nitrate zinc salts showed similar morphology after comminution, which resulted similar DSSCs. The DSSC produced using the de zinc sulfate powder presented the best electric parameters and it was the most efficient ($\eta = 0,71 \pm 0,02 \%$).

Key-words: ZnO, nanostructures, Dye sensitized solar cells,

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Etapas, meios de limpeza e tempo de banho ultrassônico de cada etapa do processo de limpeza do substrato.....	42
Tabela 2 - Sequência e temperatura dos banhos utilizados na obtenção da camada de semente, e tempo de permanência do substrato nos banhos.....	44
Tabela 3 - Nomenclatura das amostras de acordo com a semente, sal precursor e solução precursora com as quais foram preparadas.	46
Tabela 4 - Nomenclatura das amostras de acordo com sal precursor e solução precursora onde o pó foi originado.....	48
Tabela 5 - Valores de coeficiente de textura cristalográfica calculados para cada plano.	63
Tabela 6 - Valores de espessura das amostras Ac-I-20 e Ac-I-10 obtidas por microscopia eletrônica de varredura	65
Tabela 7 - Valores de espessura obtido por microscopia eletrônica de varredura das amostras preparadas utilizando a solução precursora I e ZnCl_2 como sal precursor.	67
Tabela 8 - Valores de espessura obtidos por imagem de microscopia eletrônica de varredura dos filmes sintetizados a partir da solução precursora I e com $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ como sal precursor.....	69
Tabela 9 - Valores de espessura dos filmes obtidos por microscopia eletrônica de varredura das amostras Ac-I-20-8; Cl-I-20-8 e Nit-I-20-8.....	72
Tabela 10 - Valores de espessura estimados por microscopia eletrônica de varredura das nanoestruturas preparadas com a solução precursora II.	76
Tabela 11 -- Valores de rugosidade dos filmes obtidas por meio de processamento das imagens de microscopia eletrônica de varredura utilizando o software NanoScope Analysis 1.5.	79
Tabela 12 - Valores de espessura obtidos por FRX, espessura medida por microscopia eletrônica de varredura e rugosidade estimada por microscopia de força atômica.....	80
Tabela 13 - Concentração de corante desorvido da superfície das nanoestruturas.	83
Tabela 14 - Parâmetros V_{oc} , J_{sc} , FF e η das células solares sensibilizadas por corante.	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fachadas dos edifícios SwissTech Convention Center em Lausane-Suíça e Science Tower em Graz-Áustria que utilizam DSSCs translúcidas coloridas, e mochila fabricada pela GCell utilizando DSSCs flexíveis e opacas.	15
Figura 2 - Esquema de montagem da célula solar sensibilizada por corante, a qual é constituída por um fotoanodo (substrato transparente onde é depositado um óxido semiconductor), corante, eletrólito e contra-eletrodo.	20
Figura 3 - Diagrama dos níveis de energia da DSSC onde: 1) ocorre a absorção da luz pelo corante e excitação do elétron do nível HOMO para o nível LUMO; 2) injeção do elétron excitado do nível LUMO na banda de condução do óxido semiconductor; 3) transferência do elétron excitado da banda de condução do óxido semiconductor até o óxido condutor; 4) coleta do elétron pelo contra-eletrodo através do circuito externo; 5) reação de oxirredução do eletrólito e regeneração do corante.	23
Figura 4 - Esquema da estrutura tipo wurtzita do ZnO, demonstrando as posições dos íons Zn^{+2} e O^- e os planos cristalográficos.	25
Figura 5 - Diagrama das etapas básicas do crescimento através do método SILAR, sendo que K representa o cátion, X representa os contra-íons da solução precursora catiônica, e A representa o ânion da solução aniônica. a) etapa de adsorção dos cátions na superfície do substrato e formação da dupla camada elétrica de Helmholtz; b) etapa de lavagem (I), onde ocorre a remoção do excesso de íons da camada de difusão; c) etapa de reação, na qual ocorre a introdução dos ânions da solução aniônica no sistema; e d) etapa de lavagem II para remoção de espécies não reativas e subprodutos da reação da camada de difusão e formação do composto.....	30
Figura 6 - Modelo esquemático do crescimento de nanobastões pelo método CBD e nanogrãos pelo método SILAR	32
Figura 7 - Micrografia de AFM de nanoestruturas de ZnO obtidas por SILAR: a) imagem tridimensional e b) imagem bidimensional.....	32
Figura 8 - Resumo esquemático da obtenção de nanoestruturas de ZnO rugosas utilizando SILAR com banho ultrassônico.....	34
Figura 9 - Mecanismo de crescimento de nanoestruturas de ZnO utilizando SILAR/CBD. D1 processo SILAR com etapa de secagem; D2 sem esta etapa....	35

Figura 10 - Curvas corrente-tensão obtidas para as diversas espessuras de camadas semente/bloqueadora.....	36
Figura 11 - Morfologia tipo esponja de partículas de ZnO utilizadas no fotoanodo da DSSC com eficiência de conversão de 8,03 % (a) sem e (b) com tratamento térmico utilizando plasma de baixa temperatura.....	37
Figura 12 - Arranjo de nanofios de ZnO obtidos por CBD utilizado na confecção de fotoanodo de DSSC com eficiência de conversão de 7 %.	38
Figura 13 - Nanoestruturas de ZnO obtidas por duplo crescimento CBD. (a) nanobastões decorados com pétalas; (b) nanobastões decorados com estruturas em forma de agulhas; (c) nanobastões recoberto com nanoestruturas amorfas; e (d) nanobastões sem crescimento secundário.....	39
Figura 14 - Nanoestruturas de ZnO obtidas por SILAR/CBD, micrografias de topo com diferentes aumentos e seção transversal: (j)(k)(l) morfologia de cactus, acetato, pH 12, TB ambiente; (m)(n)(o) morfologia de nanoagulhas, acetato, pH 8, TB 90 °C; e (p)(q)(r) hexágonos, nitrato, pH 8, TB 90 °C.....	40
Figura 15 - Esquema do sistema utilizado no procedimento do método SILAR na obtenção da semente de ZnO.....	43
Figura 16 - Esquema experimental utilizado no crescimento de nanoestruturas por CBD.	45
Figura 17 - Fórmula molecular estrutural dos corantes N719 e Eosin Y.....	50
Figura 18 – Esquema do arranjo experimental utilizado para deposição de eosin-Y por eletroforese.	51
Figura 19 - Componentes utilizados na montagem da célula solar sensibilizada por corante.	53
Figura 20 - Gráfico da curva I-V característico de uma célula solar do tipo DSSC medida sobre as condições da norma IEC 60904-X Ed. 2.....	56
Figura 21 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtida com elétrons secundários da camada de semente obtida pelo método SILAR utilizando o procedimento 1, o qual usa a trietanolamina como agente complexante.....	57
Figura 22 - Imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados das sementes preparadas com 10 ciclos (a) e 20 ciclos (b).	58
Figura 23 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura com elétrons da camada de semente obtida pelo método SILAR utilizando procedimento 2, onde: a)	

camada de semente obtida por 20 ciclos; b) camada de semente obtida por 10 ciclos.	59
Figura 24 - Difrátogramas das amostras selecionadas a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura, onde: a) amostra Ac-I-20-12; b) amostra Cl-I-20-12; c) amostra Nit-I-20-12; e d) amostra Sulf-II-20-12.	60
Figura 25 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes obtidos a partir da solução precursora I utilizando acetato de zinco como sal precursor. a) amostra Ac-I-40-12, obtida utilizando semente de 40 ciclos; b) amostra Ac-I-20-12, obtida utilizando semente de 20 ciclos; c) imagem lateral da amostra Ac-I-20-12; d) amostra Ac-I-10-12, obtida utilizando semente de 10 ciclos; e) imagem inclinada da amostra Ac-I-10-12.	64
Figura 26 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras crescida utilizando a solução precursora I do banho de deposição química, sendo: a) amostra Cl-I-40-12, preparada utilizando semente de 40 ciclos; b) imagem inclinada da amostra Cl-I-40-12; c) amostra Cl-I-20-12, crescida a partir da semente de 20 ciclos; d) imagem inclinada da amostra Cl-I-20-12; d) amostra Cl-I-10-12, preparada com semente de 10 ciclos; e) imagem inclinada da amostra Cl-I-10-12.	66
Figura 27 - Imagens de microscopia eletrônica das amostras preparadas a partir da solução I utilizando $Zn(NO_3)_2$ como sal precursor, onde: a) amostra Nit-I-40-12, preparada a partir da semente de 40 ciclos; b) imagem inclinada da amostra Nit-I-40-12; c) amostra Nit-I-20-12, preparada utilizando semente de 20 ciclos; d) imagem inclinada da amostra Nit-I-20-12; d) amostra Nit-I-10-12, crescida em semente de 10 ciclos; e) imagem inclinada da amostra Nit-I-10-12.....	68
Figura 28 - Imagens de MEV-FEG dos filmes obtidos a partir da solução precursora I crescidas durante 8h. a) amostra Ac-I-20-8, preparada utilizando o sal ZnAc; b) micrografia lateral da amostra Ac-I-20-8; c) amostra Cl-I-20-8, obtida a partir do sal precursor $ZnCl_2$; d) micrografia lateral da amostra Cl-I-20-8; f) amostra Nit-I-20-8, produzida utilizando o sal precursor $Zn(NO_3)_2$; f) micrografia lateral da amostra Nit-I-20-8.....	71
Figura 29 -Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e FEG das amostras preparadas utilizando $ZnSO_4$ como sal precursor na solução precursora I. a) imagem da amostra Sulf-I-40, preparada com semente de 40 ciclos e b) Sulf-I-20, obtida com semente de 20 ciclos.	73

Figura 30 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras crescidas em semente de 20 ciclos utilizando solução precursora II, sendo: a) amostra Ac-II-20-12, obtida empregando acetato de zinco como sal precursor; b) imagem inclinada da amostra Ac-II-20-12; c) amostra Cl-II-20-12, preparada com o sal precursor $ZnCl_2$; d) imagem inclinada amostra Cl-II-20-12; e) amostra Nit-II-20 sintetizada a partir do sal precursor $Zn(NO_3)_2$; f) imagem inclinada da amostra Nit-II-20; g) amostra Sulf-II-20-12 preparada a partir do $ZnSO_4$ como sal precursor; h) imagem inclinada da amostra Sulf-II-20-12.....	74
Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pós utilizados na preparação dos fotoanodos pela técnica Doctor Blade, sendo: a) amostra DB-AC-1 preparada com o sal obtido a partir do sal precursor $ZnAc$; b) amostra DB-Cl-1, originada do sal precursor $ZnCl_2$; c) amostra DB-Nit-1, obtida a partir do sal $Zn(NO_3)_2$; d) amostra DB-Sulf-1, preparada com o sal $ZnSO_4$ e originada solução precursora I; e) amostra DB-Sulf-2, obtida a partir do sal precursor $ZnSO_4$ e da solução precursora II.....	77
Figura 32 - Imagens bidimensionais de microscopia de força atômica no modo contato intermitente, onde: a) amostra Ac-I-20-12; b) amostra Cl-I-20-12; b) amostra Nit-I-20-12; d) amostra Sulf-II-20-12.	79
Figura 33 - Curvas de eletroforese obtidas na adsorção do Eosin-Y ao ZnO	81
Figura 34 - Espectros de absorção de luz entre os comprimentos de onda 450 nm e 600 nm das soluções de Eosin Y sal dessorvido das nanoestruturas (linhas contínuas) e solução etanólica de Eosin Y sal (linha tracejada preta).	82
Figura 35 - Curvas de corrente-tensão e potência sob iluminação obtidas para a amostra Ac-I-20-8 de filme nanoestruturado*.....	84
Figura 36 - Curva corrente-tensão sob iluminação obtida para as amostras a) Cl-I-20-8 fotoanodo de filme nano estruturado e b) DB-Cl-1 fotoanodo confeccionado com material particulado.	85
Figura 37 - Curva corrente-tensão sob iluminação obtida para as amostras a) Nit-I-20-8 fotoanodo de filme nano estruturado e b) DB-Nit-1 fotoanodo confeccionado com material particulado.	86
Figura 38 - Curva corrente-tensão sob iluminação obtida para a amostra DB-Sulf-1 confeccionado com material particulado.	87

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVO	17
2.1 Objetivos específicos	17
3 REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 Energia solar e células solares	18
3.2 Células solares sensibilizadas por corante	19
3.2 Óxido de zinco	24
3.3 Crescimento de nanoestruturas de ZnO	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 Preparação dos fotoanodos	42
4.1.1 Limpeza dos substratos	42
4.1.2 Obtenção da camada de semente	42
4.1.3 Crescimento das nanoestruturas	45
4.1.4 Obtenção dos fotoanodos por <i>Doctor Blade</i>	47
4.2 Caracterização dos fotoanodos.....	48
4.3 Sensibilização dos fotoanodos.....	50
4.4 Eletrólito	52
4.5 Preparação do contra-eletrodo.....	52
4.6 Montagem das células solares sensibilizadas por corante	53
4.5 Caracterização elétrica das células solares	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 Caracterização das sementes.....	57
5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura	57
5.2 Caracterização dos filmes nanoestruturados obtidos por CBD	60
5.2.1 Difração de raios X.....	60

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura	63
5.2.3 Microscopia de força atômica.....	78
5.2.4 Fluorescência de raios X.....	80
5.3 Sensibilização dos fotoanodos.....	81
5.4 Caracterização das células solares sensibilizadas por corante	84
6 CONCLUSÕES.....	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

A demanda por energia cresce a cada dia devido a fatores como aumento populacional e invenção de novos dispositivos elétricos e eletrônicos, o que tem impulsionado a busca por fontes de energia que, além de apresentarem pouca ou nenhuma emissão dos gases de efeito estufa, sejam renováveis e sustentáveis.

O Brasil se encontra na 10ª posição entre os países que mais geram energia, sendo que a energia solar tem uma pequena participação na matriz energética brasileira.

Embora a utilização desta fonte de energia renovável esteja em crescimento acelerado nos últimos anos, fica evidente a necessidade de se aproveitar ainda mais a energia proveniente do sol, uma vez que a Terra recebe $1,74 \times 10^4$ TW de radiação solar, o que é suficiente para suprir a necessidade de energia mundial anual (KUMAR et al, 2017; MOHIUDDIN et al., 2018). A energia solar se torna interessante por conta da sua grande oferta, além de possuir baixo impacto ambiental, uma vez que não há emissão de poluentes e nem acarreta modificações drásticas no meio ambiente.

A célula solar sensibilizada por corante, também conhecida por célula de Grätzel, é um dispositivo fotovoltaico de grande interesse por conta da facilidade de produção. As configurações de fabricação da DSSC permitem sua integração como elemento arquitetônico e em utensílios individuais, como mochilas e roupas, Figura 1. Este dispositivo apresenta-se como uma alternativa às células solares de silício e de filmes finos, que apesar de proporcionarem maior eficiência, possuem custos de produção mais elevados e processos de fabricação menos ecológicos.

Figura 1 - Fachadas dos edifícios SwissTech Convention Center em Lausane-Suíça e Science Tower em Graz-Áustria que utilizam DSSCs translúcidas coloridas, e mochila fabricada pela GCell utilizando DSSCs flexíveis e opacas.

SwissTech Convention Center

Science Tower

Mochila utilizando DSSCs flexíveis e opacas

DSSC flexível e opaca

Fontes: www.stcc.ch; www.info.sciencetower.at e www.gcell.com.

A principal diferença no mecanismo de funcionamento entre a DSSC e as células convencionais está no que diz respeito a absorção da luz: na DSSC o elemento responsável por esta função é separado do elemento de transporte de cargas.

A quantidade de estudos para maximizar a DSSC para fins de geração e armazenamento de energia elétrica que empregam materiais abundantes, baratos, atóxicos e ecológicos aumentaram significativamente nos últimos anos. Dentro deste contexto, o ZnO, além de apresentar tais características, possui propriedades físicas como banda proibida (*band gap*) de 3,37 eV, energia de ligação de éxcitons de 60 MeV, polarização espontânea de $-0,57 \text{ C.m}^{-2}$, o que o torna em um material promissor para emprego na DSSC.

2 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de filmes nanoestruturados de ZnO com diferentes morfologias utilizando os métodos SILAR e CBD, para aplicação em células solares sensibilizadas por corante (DSSC).

2.1 Objetivos específicos

- Estudar a influência da densidade da semente na morfologia dos filmes de ZnO;
- Obter filmes nanoestruturados de ZnO com diferentes morfologias utilizando o método CBD com soluções precursoras distintas de sal de zinco;
- Estudar as variáveis do método CBD que influenciam a morfologia do ZnO;
- Realizar caracterização física dos filmes nanoestruturados;
- Montar e caracterizar as células solares sensibilizadas por corante;
- Montar e realizar a caracterização elétrica das DSSCs para análise da morfologia das nanoestruturas de ZnO quanto da eficiência das células solares sensibilizadas por corante.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Energia solar e células solares

No Brasil, a capacidade instalada de geração de energia elétrica era de 162.840 MW em 2018, fazendo do país um dos 10 maiores geradores de energia no mundo. A energia solar teve participação de 1,1 % na matriz energética brasileira, tendo um crescimento de 21 MW em 2015 para 1.798 MW em 2018 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019). A alta demanda por energia elétrica tem impulsionado a busca por fontes de energia que, além de apresentarem pouca ou nenhuma emissão dos gases de efeito estufa, sejam renováveis e sustentáveis.

Esses fatores tornam o sol uma fonte limpa, sustentável e ótima para a produção de energia. Porém, o alto custo na produção energética a partir das células solares de silício cristalino e de filmes finos, denominadas de primeira e segunda gerações, excedem o custo da energia elétrica convencional nos casos de baixo consumo, dificultando a disseminação do aproveitamento da energia solar (NING e TIAN, 2012). Por outro lado, uma das vantagens no uso da energia solar é a possibilidade de geração domiciliar (microgeração). Nesse aspecto esta fonte de energia somente será viável economicamente, quando a vida útil e a eficiência energética do sistema de geração forem maiores que o custo de sua aquisição.

Inicialmente, um dos fatores que pesa no custo do sistema de microgeração é o sistema de armazenamento da energia gerada ao longo do dia para posterior utilização. Nesse sentido, mundialmente e a partir de 2012 no Brasil tem sido adotado o sistema de compensação de energia elétrica, no qual a energia gerada e não consumida pelo microgerador é injetada na rede elétrica gerando créditos que são abatidos do consumo posterior, eliminando-se assim a necessidade de armazenamento local da energia. Portanto, atualmente busca-se a racionalização do custo do sistema gerador, a qual pode ser obtida pela diminuição do custo ou pelo aumento da eficiência do gerador de energia solar.

As células solares são dispositivos fotovoltaicos e são a forma mais direta de converter a energia solar em energia elétrica. Estes dispositivos são baseados no efeito fotovoltaico, descoberto por Henri Becquerel em 1839. O efeito

fotovoltaico pode ser definido como a tensão elétrica produzida entre dois eletrodos conectados a um sistema sólido ou líquido sob iluminação. (GOETZBERGER e HOFFMANN, 2005; VILLALVA, 2015)

Em 1954, CHAPIN et al (1954) construiu a primeira célula solar de junção p-n de silício, onde foi utilizado uma camada fina de silício tipo p sobre uma base tipo n. À época, esta célula apresentou eficiência de 6 %, e desde então vem rapidamente aumentando.

Existem diversos materiais e tecnologias de fabricação de células solares, tais como, silício monocristalino, silício policristalino, silício amorfo e filmes finos (VILLALVA, 2015). As células solares de silício mono e policristalino compreendem a primeira geração de células solares e são as mais comercializadas, tendo boa performance e alta estabilidade, mas com a desvantagem da alta energia requerida na sua produção. A segunda geração de células solares é baseada no silício amorfo e em filmes finos. Esta classe de dispositivos tem se tornado competitiva por ter uma boa eficiência de absorção da luz solar, além de ser possível reduzir os custos de produção. Uma vantagem desta geração de células é a variedade de aplicações por conta da possibilidade de fabricação utilizando substratos flexíveis, mais baratos etc. No entanto, a manufatura das células solares de filmes finos e silício amorfo requer processos de alto vácuo e alta temperatura, sendo necessários equipamentos caros (HAGFELDT et al., 2010; CALBO, 2019).

As células solares sensibilizadas por corante fazem parte da terceira geração, oferecendo vantagens como facilidade de preparação, baixo custo de produção, além de ser ambientalmente amigável.

3.2 Células solares sensibilizadas por corante

No final dos anos 1960, foi descoberto que a energia elétrica poderia ser gerada a partir da iluminação de corantes orgânicos em células eletroquímicas, e no começo dos anos 1970, um eletrodo de ZnO foi sensibilizado com corante e, pela primeira vez, houve a conversão de fótons de luz em energia elétrica através da injeção de um elétron excitado do corante na banda de condução de um óxido semicondutor, porém com baixa eficiência (SHARMA et al., 2018; NING e TIAN, 2012; TRIBUTSCH e CALVIN, 1971).

O'REGAN e GRATZEL (1991) desenvolveram uma DSSC utilizando como fotoanodo um filme de TiO_2 com espessura de 10 μm com grande área superficial sensibilizado com uma monocamada de corante, utilizando como eletrólito o par redox I^-/I_3^- e sob diferentes intensidades de luz obtiveram eficiência entre 7,1 % e 7,9 %.

Este trabalho foi um divisor de águas no estudo das DSSCs, que também são referenciadas como células de Grätzel. A partir de então, a pesquisa sobre células solares sensibilizadas por corante aumentou em busca de eficiência da célula.

A DSSC pode ser dividida em quatro partes importantes, sendo: o fotoanodo que é constituído por um substrato transparente condutor onde é depositado um óxido semiconductor tipo n; o corante elemento responsável pela absorção da luz; o eletrólito contendo um par redox responsável pela regeneração do corante; e o contra-eletrodo material responsável por catalisar a reação de redução do eletrólito e coletar os elétrons do circuito externo da célula (TANG et al., 2015; NING e TIAN, 2012, SHARMA et al., 2018). A Figura 2 mostra o esquema da estrutura geral da DSSC.

Figura 2 - Esquema de montagem da célula solar sensibilizada por corante, a qual é constituída por um fotoanodo (substrato transparente onde é depositado um óxido semiconductor), corante, eletrólito e contra-eletrodo.

Fonte: autor da dissertação.

O fotoanodo, composto pelo substrato e por um óxido semiconductor, deve possuir uma grande área superficial para que haja a adsorção máxima de

corante, boa coleta da luz, ser transparente a luz solar para que a absorção de luz pelo corante não seja afetada, ter a capacidade de transferir os elétrons excitados do corante para o circuito externo de forma eficiente.

O óxido semicondutor deve ter *band gap* que seja compatível com a estrutura de bandas do corante para que haja injeção eficiente dos elétrons (LIU et al., 2016; RAJ e PRASANTH, 2016). O óxido semicondutor é uma das partes mais importantes de uma DSSC, sendo que a eficiência do dispositivo depende fortemente de sua área superficial e das propriedades eletrônicas (KANMANI et al. 2012). O TiO_2 é o material mais utilizado em fotoanodos. Porém, outros óxidos como ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , Nb_2O_5 e Zn_2SnO_4 , também podem ser empregados (MEMARIAN et al., 2011; KANMANI et al. 2012; MOHIUDDIN et al. 2018).

Os corantes têm importância crucial na performance da célula solar, uma vez que são estes que absorvem a luz solar e iniciam o processo de transferência de carga. O corante ideal deve ser luminescente e absorver luz na região ultravioleta, visível e do infravermelho próximo, o nível LUMO (do inglês: *lowest unoccupied molecular orbital*) deve ser suficientemente mais alto que a banda de condução do semicondutor para que ocorra a injeção eficiente da carga; já seu nível HOMO (do inglês: *highest occupied molecular orbital*) deve ser mais baixo do que o potencial de redução do eletrólito. Além, de ter a capacidade de ficar intimamente ligado à superfície do óxido semicondutor, o que pode ser feito pela presença de grupos ancoradores como $-\text{COOH}$, $-\text{H}_3\text{PO}_3$ ou $-\text{SO}_3\text{H}$, e de possuir boa estabilidade química em seus três estados (LOPES, 2015; SUGATHAN et al, 2015; MOHIUDDIN et al., 2018; SHARMA et al., 2018). Os corantes mais utilizados são aqueles a base de rutênio, e entre estes, o N719 (di-tetrabutílamônio cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutênio (II)) se destaca, pois além de ser o mais reportado, tornou-se padrão de comparação para outros corantes.

Ademais, os corantes orgânicos livres de metais são de grande interesse, pois não depauperam as reservas de metais raros e são mais baratos. Entre os corantes orgânicos livres de metais podem ser citados: Eosin Y, xantenos, cumarinas, porfirinas, indolinas e hemicianinas (SURESH et al., 2011; HORA et al., 2019). Em meio a estes, o Eosin Y apresenta resultados promissores, além de, proporcionar a fabricação de um dispositivo translúcido de cor alaranjada (KANMANI et al., 2012; KHADTARE et al., 2014; MINOURA et al., 2008). Este

corante apresenta-se na forma de sal e de ácido, sendo o sal solúvel em água e etanol, enquanto o ácido apresenta baixa solubilidade em água. A adsorção do Eosin Y ocorre pela ligação do grupo carboxílico ou hidroxílico (HOSONO et al., 2004).

O eletrólito deve possuir as seguintes características: a regeneração eficiente do corante oxidado, a baixa recaptura de elétrons, estabilidade química, térmica e eletroquímica, difusão rápida de carga, ter espectro de absorção que não prejudique a absorção de luz solar pelo corante (WANG et al., 2012; MOHIUDDIN et al., 2018; SHARMA et al., 2018). Entre os eletrólitos, aquele composto pelo par redox iodeto/triiodeto (I^-/I_3^-) é o mais comum por conta de propriedades como oxidação rápida do I^- e redução lenta do I_3^- para permitir a coleta de carga eficiente (WANG et al., 2012).

Por outro lado, um dos problemas da DSSC está relacionado ao eletrólito líquido, uma vez que pode apresentar evaporação, inflamabilidade, além da ocorrência de vazamentos, corrosão do fotoanodo e dessorção do corante (SURESH et al., 2011; SUGATHAN et al., 2015). Os eletrólitos estão classificados em três categorias de acordo com seu estado físico: líquido, estado quase-sólido, e sólido (YE et al., 2015). Os primeiros eletrólitos utilizados foram os líquidos que apresentam melhor mobilidade de elétrons, porém com maiores riscos de evaporação e vazamentos. Já os quase-sólidos e sólidos são mais vantajosos do ponto de vista dos processos de fabricação, mas com perda da eficiência de velocidade de regeneração e com maior taxa de recombinação.

O contra-eletrodo é o componente da DSSC responsável por coletar os elétrons do circuito externo e catalisar a reação de redução do eletrólito. As suas principais propriedades são: a baixa resistência para transferência de carga, alta densidade de corrente de troca para a redução do eletrólito e boa estabilidade (ANANDAN, 2007; YE et al., 2015).

Vários materiais podem ser utilizados como contra-eletrodos. No caso das células translúcidas, este, em geral, consiste em um substrato de vidro recoberto com óxido condutor onde é depositado outro material catalizador como: platina, materiais carbonáceos (grafite, grafeno), polímeros condutores, e outras ligas livres de Pt (ANANDAN, 2007; YE et al., 2015; TANG et al., 2015; SHARMA et al., 2018).

Na Figura 3 está ilustrado o diagrama de energia da DSSC com as reações físicas e químicas envolvidas na conversão do fóton de luz em energia elétrica. Outro fator importante dentro do processo de conversão são as constantes de tempo envolvidas em cada reação que permitem que os deslocamentos das reações sejam preferenciais (HAGFELDT et al., 2010).

Figura 3 - Diagrama dos níveis de energia da DSSC onde: 1) ocorre a absorção da luz pelo corante e excitação do elétron do nível HOMO para o nível LUMO; 2) injeção do elétron excitado do nível LUMO na banda de condução do óxido semicondutor; 3) transferência do elétron excitado da banda de condução do óxido semicondutor até o óxido condutor; 4) coleta do elétron pelo contra-eletrodo através do circuito externo; 5) reação de oxirredução do eletrólito e regeneração do corante.

Fonte: Adaptado de O'REGAN e GRÄTZEL, 1991.

Os processos internos em uma DSSC mimetizam a fotossíntese feita pelas plantas (KUMAR et al., 2017). O princípio está baseado em quatro passos: absorção da luz; injeção do elétron excitado; transporte da carga; e coleta de corrente:

Primeiramente, a luz é absorvida pelo corante (C), excitando os elétrons do nível HOMO para o nível LUMO (Equação 1). O elétron do corante excitado (C*) é injetado do nível LUMO do corante para a banda de condução do óxido semicondutor (Equação 2), o que deixará o corante no estado oxidado (C+). O

corante oxidado é regenerado ao aceitar o elétron do I^- presente no eletrólito. (Equação 3). O elétron injetado na banda de condução do óxido semiconductor é transportado até o óxido condutor e, através do circuito externo, é coletado pelo contra-eletrodo, reduzindo o I^- para I_3^- (Equação 4) (NING e TIAN, 2012; KUMAR et al., 2017; MOHIUDDIN et al., 2018; SHARMA et al., 2018; BHAND e SALUNKE-GAWALI, 2019).

Além dos processos citados anteriormente, podem ocorrer outros processos de transporte de carga indesejados, como recombinação dos elétrons da banda de condução do óxido condutor com os cátions do corante ou com o par redox do eletrólito, além da possibilidade de decaimento do elétron do nível LUMO para o nível HOMO do corante (NING e TIAN, 2012).

É esperado que uma célula solar funcione por 20 anos sem que haja queda considerável em seu desempenho e um dos principais problemas das DSSCs é a baixa estabilidade sob condições variadas de tempo e temperatura (GOETZBERGER e HOFFMANN, 2005; GRÄTZEL, 2003). As limitações na estabilidade da DSSC podem ser divididas em duas categorias: a) limitações na estabilidade intrínseca, devido às instabilidades do corante, do eletrólito e do contra-eletrodo; e b) limitações na estabilidade extrínseca, referindo-se à estabilidade do material selante. (SHARMA et al., 2018)

3.2 Óxido de zinco

O óxido de zinco é um importante semiconductor tipo-n do grupo II-V bastante estudado por ser um material versátil e com grande abrangência de aplicações (KULKARNI et al., 2011). O ZnO possui características como: elevado *band gap* de 3,7 eV, elevada energia de ligação de éxcitons (60 MeV), polarização espontânea de $-0,57 \text{ C m}^{-2}$, alta mobilidade de elétrons, propriedades piezoelétricas e piroelétricas, boa estabilidade química e eletroquímica. Além de que o ZnO é biocompatível e ambientalmente amigável, tornando-o um candidato para diversas aplicações, tais como: sensores de gás, biosensores, fotocatalises, células solares, fotodetectores, fotodiodos, produção de cerâmicas (BAVISKAR et al., 2013; KUMAR et al., 2017; TAHIR et al., 2018).

$\pm[0001]$. Além destas direções preferenciais é possível conjuntamente com as superfícies polares promover várias outras direções de crescimento, permitindo que o ZnO possa ser obtido com diversas morfologias como nanobastões, nanotubos, flores, estrelas, placas, dentre outras (KUMAR et al., 2017; VITTAL e HO, 2017).

A morfologia dos cristais de óxido de zinco é dada pelas diferentes velocidades de crescimento em cada direção de crescimento. Portanto, após uma etapa inicial de nucleação pode-se a partir do controle da cinética de crescimento obter as chamadas nanoestruturas unidimensionais (1D) (KUMAR et al., 2017).

As nanoestruturas 1D de ZnO possuem maior proporção superfície/volume permitindo melhor aproveitamento das propriedades anisotrópicas do que a versão particulada desse material.

Nas nanoestruturas verticalmente alinhadas em relação a direção $\langle 0002 \rangle$, os elétrons encontram poucas barreiras e, em decorrência deste fato, o comprimento médio de difusão do elétron é longo (ZHANG, 2008). Já em estruturas nanoparticuladas, apesar de haver maior área superficial, os contornos de grão atuam como barreiras interferindo no caminho médio dos elétrons até eletrodo condutor. Por exemplo, em um filme típico com 10 μm de espessura um elétron percorre 10^6 nanopartículas aproximadamente (THAVASI et al., 2009).

Partículas e filmes nanoestruturados podem ser sintetizados através de diversos métodos físicos e químicos, tais como: deposição por laser pulsado, deposição por vapor químico (CVD), evaporação por feixe de elétron, transporte por fase-vapor (MOCVD), eletrodeposição, pirolise por spray, decomposição térmica, deposição por banho químico (CBD), entre outros (JAMBURE et al., 2014; KULKARNI et al., 2011).

3.3 Crescimento de nanoestruturas de ZnO

A obtenção de nanopartículas e filmes nanoestruturados de ZnO por métodos químicos para uso específico em DSSC é amplamente documentada na literatura, sendo os métodos químicos os mais ecológicos e de menor custo. No caso específico da síntese de ZnO, o método químico apresenta como vantagem o fácil controle das variáveis do processo que atuam em diversas características morfológicas e granulométrica.

Dentre os diversos métodos de obtenção de filmes nanoestruturados de ZnO, a deposição por banho químico CBD (do inglês, *Chemical Bath Deposition*) mostrou-se ideal do ponto de vista ecológico e de baixo custo, devido à baixa temperatura (100 °C) utilizada no processo. Vários estudos inclusive objetivaram o crescimento utilizando a temperatura ambiente.

No CBD a obtenção do filme envolve a precipitação controlada do óxido metálico sobre um substrato, podendo ocorrer este processo por três rotas, utilizadas individualmente ou combinadas: reações de hidrólise, condensação e complexação em fase aquosa.

Basicamente o processo químico envolvido neste método pode ser descrito em termos da solubilização do metal em solução aquosa. Os cátions de Zn^{2+} são solvatados pelas moléculas de água resultando em íons do tipo $[M(OH_2)_n]^{z+}$. Neste íon, a ligação M-OH₂ é polarizada facilitando a desprotonação da molécula de água.

Nas soluções diluídas existe uma variedade de espécies monoméricas, tais como: $[M(OH_2)_{n-p}(OH)_p]^{(z-p)+}$, e outras espécies, como por exemplo, $[M(OH)_n]$, que resultam na formação de “anions” de oxigênio. Os processos mais importantes que levam a formação do óxido de zinco podem ser descritos pelas Equações 5 e 6. (GOVENDER et al., 2004):

A molécula de hidróxido de zinco é anfotérica e a complexação com radicais OH⁻ pode levar a solubilização de espécies como $[Zn(OH)_3]^-$ e $[Zn(OH)_4]^{2-}$, de maneira que a solubilidade em meio básico é maior que no meio ácido. Essas moléculas no processo de condensação da solução atuam como núcleos para a formação do óxido de zinco.

Neste método é comum a adição de amônia à solução do banho, com o objetivo de controle do pH do banho. Para soluções de sais de zinco diluídas ($\sim 10^{-2}$ M) o zinco é solúvel como o íon Zn^{2+} quando o pH é menor que 7,5; no intervalo de $7,5 < pH < 13,7$ o zinco forma a espécie $Zn(OH)_2$ insolúvel, tornando-se novamente solúvel para pH maior que 13,7 como ZnO_2^{2-} . Por esta rota o processo de formação do íon complexo pode ser descrito pelas reações (Equações 7 e 8):

onde: 'A' representa o ânion do composto.

A formação da fase sólida nesta solução é função do produto de solubilidade (K_{sp}) e do produto iônico (K_w), que são controlados pelo pH e temperatura da solução. No caso do Zn(OH)_2 , o K_{sp} é da ordem de 10^{-17} sendo facilmente excedido pelo K_w levando a uma precipitação espontânea não controlada. Entretanto a presença de amônio na solução leva a formação de íons complexos do tipo $\text{Zn(NH}_3)_n^{2+}$ ($n = 1$ a 4 , onde $n=4$ é o número de coordenação mais estável) que reduzem a concentração de íons Zn^{2+} na solução, além de permitir o controle do pH da solução (LOKHANDE et al., 2009). Este processo pode ser descrito pelas Equações 9, 10 e 11:

Portanto, dependendo das condições da solução podem-se proporcionar a nucleação de Zn(OH)_2 , conjuntamente com o ZnO , resultando na necessidade de uma etapa de calcinação do material obtido (LOKHANDE et al., 2009).

O controle da concentração de íons de zinco livres na solução, através do controle da saturação, temperatura, complexação, entre outras, é fator determinante para a obtenção deste material com distintas características morfológicas.

Entre os diversos materiais para uso no fotoanodo e no contra-eletrodo o vidro recoberto com filme condutor é a escolha preferencial. Os dois tipos mais comuns são o de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do inglês: *fluorine doped tin oxide*) ou o de óxido de índio dopado com estanho (ITO, do inglês: *indium tin oxide*). Dentre os dois citados o FTO tem sido mais utilizado em função de seu baixo custo. O óxido de estanho possui estrutura tetragonal.

Diversos estudos demonstraram que o crescimento de filmes nanoestruturados de ZnO por CBD padece de dois problemas relacionados ao

substrato: a falta de adesão e a influência da estrutura cristalina do substrato na morfologia das nanoestruturas de ZnO.

Devido a velocidade das reações químicas o crescimento da nanoestrutura é dificultado por não permitir a acomodação de estruturas cristalinas distintas, o que ocasiona a baixa adesão do filme nanoestruturado ao substrato. A influência do substrato na morfologia do filme nanoestruturado ocorre pela acomodação dos parâmetros de rede das estruturas envolvidas.

Assim, com o intuito de sanar o problema decorrente da falta de adesão dos filmes nanoestruturados devido a não coincidência entre as estruturas cristalinas do ZnO e SnO₂, diversos autores utilizaram a técnica de deposição de uma camada semente de ZnO utilizando, em geral, métodos de deposição íon por íon ou camada por camada. Os resultados destes estudos mostram que a eficiência em células com camada semente é muito melhor que células com crescimento direto do semicondutor ao substrato. Porém, estes métodos, na maior parte dos casos, utilizam sistemas de alto vácuo ou alta temperatura. Outro problema apresentado pelo CBD que é a falta de reprodutibilidade, também, foi eliminado pela presença da camada semente (CHU, 2009).

O método químico SILAR (do inglês: *Successive Ionic Layer Reactor and Adsorption*) é um método de crescimento de filmes de compostos iônicos insolúveis em água ou compostos covalentes. O princípio baseia-se em reação e adsorção de íons da solução na superfície do substrato, e pode ser considerado como um método de crescimento íon por íon em um banho químico, assemelhando-se assim aos métodos de alto vácuo (PATHAN e LOKHANDE, 2004).

Este método foi proposto originalmente por Nicolau em 1985 para o crescimento de filmes de sulfeto de zinco. Na sua proposta original, o processo básico do método consistiu na imersão do substrato em um banho químico para a adsorção dos íons de zinco sobre o substrato, seguida pela imersão do substrato em um segundo banho onde ocorria a reação química de formação do sulfeto. Posteriormente, este método foi modificado para o crescimento ou deposição de diversos outros compostos (MANE e LOCKANDE, 2000).

O método SILAR foi fundamentado na reação sequencial na superfície do substrato, sendo o banho de lavagem realizado após cada reação para evitar a reação heterogênea entre a fase sólida e os íons solvatados da solução, e consiste em 4 passos básicos (PATHAN e LOKHANDE, 2004):

- adsorção: os cátions presentes na solução são adsorvidos na superfície do substrato e formam a dupla camada de Helmholtz, a qual é composta por uma camada interna positivamente carregada, composta por cátions e por uma camada externa negativamente carregada, composta pelo contra-íons;
- lavagem I: os íons em excesso são lavados da camada de difusão, resultando em uma dupla camada elétrica saturada;
- reação: os ânions da solução aniônica são introduzidos no sistema e, por conta da pouca estabilidade do material, uma substância sólida se forma na superfície;
- lavagem II: ocorre a remoção do excesso de espécies não reativas e subprodutos da reação da camada de difusão.

A Figura 5 apresenta o esquema de crescimento do método SILAR e da formação da dupla camada de Helmholtz.

Figura 5 - Diagrama das etapas básicas do crescimento através do método SILAR, sendo que K representa o cátion, X representa os contra-íons da solução precursora catiônica, e A representa o ânion da solução aniônica. a) etapa de adsorção dos cátions na superfície do substrato e formação da dupla camada elétrica de Helmholtz; b) etapa de lavagem (I), onde ocorre a remoção do excesso de íons da camada de difusão; c) etapa de reação, na qual ocorre a introdução dos ânions da solução aniônica no sistema; e d) etapa de lavagem II para remoção de espécies não reativas e subprodutos da reação da camada de difusão e formação do composto.

Fonte: Adaptado de PATHAN e LOKHANDE, 2004.

Em 1987, RISTOV reportou, por primeira vez, a utilização do SILAR para a obtenção de ZnO utilizando o sistema simplificado de um banho catiônico de sal

de zinco (cloreto ou sulfato) com adição de complexantes a temperatura ambiente e seguido por um banho aniônico de água próxima a temperatura de ebulição. Foi observado que os complexos de amônio apresentaram a maior taxa de crescimento. O recobrimento obtido apresentou boas propriedades físicas e alta orientação preferencial em relação ao eixo c da estrutura cristalina.

A utilização de um banho de lavagem no processo SILAR foi reportada por primeira vez por JIMENEZ-GONZÁLEZ (1995, 1996), que descreveram um sistema automatizado com o banho de lavagem com agitação. Os autores determinaram a taxa de crescimento de 25 Å por ciclo orientada na direção do eixo c da estrutura cristalina do ZnO. Os autores sugeriram que há adsorção de moléculas de Zn(OH)_2 nos contornos de grão, sendo necessário a realização de um tratamento térmico posterior ao crescimento para redução do hidróxido a óxido de zinco.

ENNAOUI et al. (1998) obtiveram filmes finos de ZnO utilizando o método SILAR que consistiu na imersão do substrato alternadamente em um banho contendo íons $\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$ a temperatura ambiente seguido de outro banho de água deionizada a 95°C. Os filmes obtidos apresentaram: boa aderência ao substrato, tamanho de cristalito menores que os obtidos pelo CBD convencional e boa cristalinidade.

O grupo de LOKHANDE (2002, 2007, 2014) estudou a síntese de ZnO por SILAR introduzindo a rotação do substrato a 30 rpm no processo; nestes estudos o processo foi formado por 4 banhos: um catiônico, um aniônico e dois de lavagem. A banho aniônico utilizado foi uma solução de 1% de H_2O_2 a temperatura ambiente. Em um estudo comparativo entre os métodos SILAR e CBD, os autores observaram que a espessura obtida pelo CBD foi duas vezes maior que a obtida pelo SILAR. A diferença de morfologia obtida foi atribuída a ação do H_2O_2 , Figura 6.

Figura 6 - Modelo esquemático do crescimento de nanobastões pelo método CBD e nanogrãos pelo método SILAR

Fonte: Adaptado de JAMBURE et al. (2014)

O estudo tridimensional e bidimensional da morfologia superficial por microscopia de força atômica (AFM) realizado por SHINDE et al. (2007) mostrou que o topo da nanoestrutura obtida pelo método SILAR apresentou morfologia esférica, com tamanho de grão da ordem de 400 nm e a rugosidade superficial da ordem de 300 nm, Figura 7, parâmetros estes considerados aceitáveis para uso desse material em sensores de gás e DSSCs.

Figura 7 - Micrografia de AFM de nanoestruturas de ZnO obtidas por SILAR: a) imagem tridimensional e b) imagem bidimensional.

Fonte: SHINDE et al, (2007).

O grupo de Gao estudou diversas variáveis do método SILAR na obtenção de nanoestruturas de ZnO. Partindo do sal de ZnSO_4 conclui que a proporção de $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^+ = 1:10$, no banho catiônico, apresentou os melhores resultados. Em concentrações mais altas de amônio ocorreu a dissolução do composto formado. O banho aniônico foi água a temperatura de 90 °C. No processo

utilizado pelo os autores após o banho catiônico o substrato foi imerso em um banho de água ambiente, atribuindo a formação de hidróxido de zinco nesta etapa. Em seguida o substrato é imerso em um banho ultrassônico para remoção de moléculas de hidróxido de zinco fracamente ligadas. As nanoestruturas obtidas possuíam alinhamento preferencial em relação ao eixo 0002. Em outro trabalho, utilizando um processo simplificado de quatro etapas: banho catiônico, banho aniônico, secagem e lavagem ultrassônica obtiveram uma taxa de crescimento de 30 nm por ciclo, quando o usual é da ordem de 0,1 nm a 1 nm por ciclo.

Na síntese sonoquímica, as reações químicas decorrem da cavitação acústica, que se compõem de: criação, expansão e implosão de bolhas de gás em líquidos irradiados por ultrassom. Três diferentes estágios ocorrem no processo de cavitação: (1) as bolhas de gás dentro do líquido geradas pela irradiação ultrassônica atingem a temperatura próximas de 5200 K e pressão da ordem de 182 MPa e implodem; (2) a região na interface com temperatura na ordem de 1900 K induzem reação sonoquímicas; e (3) o líquido como um todo permanece na temperatura ambiente.

A utilização da sonoquímica em conjunto com o método SILAR, na fase (1) em que ocorre a dissociação das moléculas de água e amônio, e na fase (2) onde a temperatura ainda elevada provoca a emissão de microjatos com velocidades de 100 ms^{-1} ocorrem violentas colisões provocando a quebra da ligação $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$. GAO et al. (2006) utilizaram esta técnica para a produção de nanoestruturas rugosas de ZnO, conforme apresentado resumidamente na Figura 8.

Figura 8 - Resumo esquemático da obtenção de nanoestruturas de ZnO rugosas utilizando SILAR com banho ultrassônico

Fonte: Adaptado de GAO et al. (2006)

KUMAR et al. (2010) introduziram uma etapa de secagem no processo SILAR, que resultou na modificação superficial da camada semente, Figura 9. O banho catiônico era composto de acetato de zinco e hidróxido de amônio na proporção $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^+ = 1\text{:}20$, pH = 11, e o aniônico, água a 358 K. No crescimento posterior da nanoestrutura por CBD, os autores utilizaram o mesmo sal de zinco. Observaram que a utilização de sementes obtidas no processo com secagem entre ciclos houve o desenvolvimento de nanoestrutura semelhante a semente. Enquanto que no processo sem secagem ocorreu o crescimento de nanobastões.

Figura 9 - Mecanismo de crescimento de nanoestruturas de ZnO utilizando SILAR/CBD. D1 processo SILAR com etapa de secagem; D2 sem esta etapa

Fonte: Adaptado de KUMAR et al., 2010.

GALEGO et al. (2013) desenvolveram uma variante do método SILAR utilizando dois banhos catiônicos com espécies químicas de Zn diferentes. No primeiro banho catiônico a razão entre Zn^{2+} e os íons complexantes é baixa, de maneira que a presença de Zn^{2+} em solução promove a adsorção preferencial do íon Zn^{2+} . Em seguida, o substrato é imerso no banho aniônico formando o núcleo de ZnO. O substrato foi então imerso em um segundo banho catiônico onde a razão Zn/íons complexantes era alta, o que favorece a adsorção dos íons complexos aos núcleos já formados no primeiro banho promovendo seu crescimento. A maior temperatura do processo é do banho aniônico, água destilada a 90 °C.

A espessura da camada semente obtida pelo SILAR é função direta do número de ciclos empregado. Através do controle da espessura e da densidade da camada semente é possível obter uma camada semente que atue também como bloqueadora dos processos de recombinação que ocorre entre o FTO e o eletrólito na DSSC. Entretanto, AMALRAJ e SENGUTTUVAN (2014) demonstraram que o *band gap* do filme de ZnO obtido pelo SILAR diminui com o aumento do número de ciclos.

Apesar de oferecer uma alternativa de baixo custo para o crescimento de filmes nanoestruturado de ZnO sobre o FTO, o SILAR não permite o crescimento de nanoestruturas com espessura suficiente para utilização como fotoanodo de

DSSC. Entretanto a utilização do SILAR e na sequência o CBD proporciona a obtenção de fotoanodos com características que permitem explorar a alta mobilidade dos elétrons na estrutura cristalina do ZnO.

A camada semente atua como nucleadora para o crescimento de filmes nanoestruturados. Os métodos físicos, em geral, permitem a obtenção de camadas da ordem de dezenas de nanômetros, enquanto nos químicos a espessura pode atingir alguns micrometros.

O estudo desta camada revelou que parte da perda da eficiência de conversão da DSSC ocorre pela recombinação do eletrólito na superfície do fotoanodo. Assim, em realidade a camada semente deve atuar como nucleadora, e também, como bloqueadora. SELOPAL et al. (2014) realizaram um estudo com o objetivo de avaliar a espessura ideal para que a camada atua-se bloqueando a recombinação eletrólito/fotoanodo. Na Figura 10 estão apresentadas as curvas corrente-tensão obtidas para as espessuras da camada semente/bloqueadora estudadas.

Figura 10 - Curvas corrente-tensão obtidas para as diversas espessuras de camadas semente/bloqueadora.

Fonte: SELOPAL et al., 2014.

Em 2017, KUMAR et al. publicaram um trabalho de revisão enfocando os métodos químicos e variáveis, tais como: concentração das soluções, utilização de camada semente, adição de complexantes e surfactantes e quais suas influências na morfologia dos filmes nanoestruturados de ZnO, especial atenção foi dada a formação de nanobastões, nanotubos e nanofios. O trabalho não aborda a

influência da morfologia na eficiência de conversão da DSSC, mas resumidamente é um atlas de morfologias de ZnO.

A DSSC com maior eficiência de conversão de 8,03% utilizando ZnO como material semiconductor no fotoanodo, foi obtida por HE et al. (2015). O ZnO foi obtido por síntese em estado sólido a partir de nitrato de zinco e o fotoanodo foi preparado pela técnica *doctor blade*, tratado posteriormente com plasma de baixa temperatura, seguido por tratamento térmico a 200°C. A morfologia foi descrita pelos autores como do tipo esponja, e aparentemente não se observou alterações nesta devido ao tratamento realizado por plasma, Figura 11. Porém, foi verificado um aumento da eficiência de conversão em função deste tratamento, o qual foi atribuído a uma redução dos processos de recombinação.

Figura 11 - Morfologia tipo esponja de partículas de ZnO utilizadas no fotoanodo da DSSC com eficiência de conversão de 8,03 % (a) sem e (b) com tratamento térmico utilizando plasma de baixa temperatura.

Fonte: Adaptado de HE et al., 2015.

MEMARIAN et al. (2011) prepararam um fotoanodo com substrato de vidro recoberto com FTO, sobre o qual foi depositada uma camada semente compacta pelo método *spray-pyrolysis* a partir de uma solução iônica de zinco. Sobre esta camada foi depositado um agregado de nanopartículas, também, por *spray-pyrolysis* utilizando partículas de ZnO em solução. Os agregados depositados possuíam distribuição granulométrica gaussiana centrada em 270 nm. A espessura total do fotoanodo foi da ordem de 15 µm. A eficiência desta célula (7,5 %) foi atribuída a dois fatores: maior área para adsorção do corante e; confinamento dos fótons dentro da estrutura do filme semiconductor.

Optando por utilizar a mobilidade eletrônica do ZnO para maximizar a eficiência da célula, XU et al. (2011) desenvolveram um filme formado por um

arranjo de nanofios de ZnO obtido por CBD. Um dos problemas desta abordagem é o coalescimento entre os nanofios para comprimentos superiores a 10 μm , o que resulta na diminuição da área superficial. A solução utilizada pelos autores foi a realização do crescimento em etapas. Entre estas etapas houve o recobrimento da lateral do nanofio com uma resina plástica, forçando assim o crescimento apenas no topo do nanofio. Esta abordagem permitiu obter um filme com espessura de 40 μm , Figura 12, com alta área superficial e com uma estrutura que permite o preenchimento com maior quantidade de corante. A eficiência obtida para esta célula foi de 7%.

Figura 12 - Arranjo de nanofios de ZnO obtidos por CBD utilizado na confecção de fotoanodo de DSSC com eficiência de conversão de 7 %.

Fonte: XU et al., 2011.

O estudo da influência da morfologia do óxido semiconductor na eficiência de conversão foi objetivo de milhares de trabalhos. No caso do ZnO em que os métodos químicos adquirem grande destaque procurou-se apresentar estudos de casos que guardam correlação com os objetivos deste trabalho.

FANG et al. (2011) utilizaram uma estratégia de crescimento, por CBD, de nanoestruturas em duas etapas. Na primeira etapa foi realizado o crescimento

de nanobastões sobre o substrato de FTO. Na segunda etapa, variando-se a concentração de complexante hexametilenotetramina (HMT), os autores obtiveram o crescimento de estruturas ligadas as faces não polares do nanobastões, Figura 13. Os estudos mostraram que a adsorção máxima do corante ocorre nas morfologias que apresentam crescimento de estrutura laterais, também estas apresentaram maior eficiência de conversão, da ordem de 1,66 %.

Figura 13 - Nanoestruturas de ZnO obtidas por duplo crescimento CBD. (a) nanobastões decorados com pétalas; (b) nanobastões decorados com estruturas em forma de agulhas; (c) nanobastões recoberto com nanoestruturas amorfas; e (d) nanobastões sem crescimento secundário.

Fonte: Adaptado de FANG et al., 2011.

O método SILAR para formação da camada semente sobre substrato de FTO com posterior crescimento por CBD foi utilizado por BAVISKAR et al. (2013). As variáveis estudadas foram sais precursores, temperatura e pH do banho. Dentre os resultados apresentados, a Figura 14 apresenta as morfologias obtidas para os sais de acetato de zinco (pH: 8 e 12 e temperatura do banho: ambiente e 90 °C), e nitrato de zinco (pH: 8 e temperatura do banho 90 °C). Em ambos os casos os filmes nanoestruturados foram tratados termicamente a 200 °C.

Figura 14 - Nanoestruturas de ZnO obtidas por SILAR/CBD, micrografias de topo com diferentes aumentos e seção transversal: (j)(k)(l) morfologia de cactus, acetato, pH 12, TB ambiente; (m)(n)(o) morfologia de nanoagulhas, acetato, pH 8, TB 90 °C; e (p)(q)(r) hexágonos, nitrato, pH 8, TB 90 °C.

Fonte: Adaptado de BAVISCAR et al., 2013.

KUMAR et al. (2009) prepararam filmes de ZnO a partir do acetato de zinco diretamente sobre o substrato sem a deposição prévia de semente. Para tanto, o crescimento foi realizado pelo método CBD utilizando soluções precursoras compostas por hidróxido de amônio, trietanolamina em diferentes concentrações. Além do sal precursor, onde o substrato foi imerso e mantido a 70 °C por 2 h e 30 min, o qual resultou em nanoestruturas do tipo estrela e do tipo flor. Nesse trabalho, as nanoestruturas com morfologia do tipo flor são compostas por uma estrutura central e outras estruturas que crescem radialmente, referindo-se a pétalas. Os autores também demonstram que ao aumentar a concentração de trietanolamina na solução, houve também um aumento na quantidade de cristalitos de ZnO, sugerindo que houve a formação de grande número de núcleos no substrato.

PORTILLO et al. (2018) trabalharam com solução precursora composta por diferentes concentrações molares (0,13 M, 0,23 M e 0,33 M) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, KOH (0,5 M) e NH_4NO_3 (1,5 M) e foi mantida a 80 °C e a deposição ocorreu por um período de 1 h, onde demonstrou que a influência da concentração molar do sal precursor na morfologia do filme. O filme preparado com a menor concentração de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ apresentou morfologia do tipo esponja com cavidades de tamanhos

diferentes, enquanto que as demais nanoestruturas apresentaram morfologia similar a nanobastões.

SEPULVEDA-GUZMAN et al. (2009) trabalhando com soluções de nitrato de zinco e hidróxido de sódio em temperaturas de ordem de 70°C obtiveram nanopartículas de ZnO bastante uniformes quanto ao tamanho. Porém em relação à morfologia observaram que a temperatura exerceu grande influência. Partículas obtidas a 60°C apresentaram a forma de flocos crescendo em um único grão, o aumento da temperatura para 70°C promoveu o crescimento na forma de flores, a 80°C a morfologia apresenta semelhança com a obtida a 70°C, porém com maior densificação.

KAWANO e IMAI (2006) estudaram a influência do pH na obtenção de nanopartículas de ZnO. Os autores utilizaram soluções diluídas de sulfato de zinco e hidróxido de sódio iniciando o processo de precipitação em pH básico e ácido e terminando-o no mesmo pH. Apesar de o pH final ser o mesmo, os resultados obtidos mostram que a morfologia do material obtido foi fortemente influenciada pela rota seguida. Assim, pela rota ácida foram obtidas partículas arredondadas menores que as obtidas pela rota básica. Enquanto a rota básica promoveu o crescimento de nanofios monocristalinos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação dos fotoanodos

4.1.1 Limpeza dos substratos

Neste trabalho foram utilizados substratos de FTO, TEC 8, fornecido pela empresa XOP Glass com espessura de 2,2 mm, transmitância de 82 %, resistência elétrica de $6-9 \Omega/\square$ e rugosidade de 34,8 nm.

A limpeza do substrato consistiu em uma sequência de banhos para desengordurar a superfície utilizando banho ultrassônico (frequência ultrassônica = 42 kHz) conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Etapas, meios de limpeza e tempo de banho ultrassônico de cada etapa do processo de limpeza do substrato.

Etapas	Meio	Tempo (s)
1	Água destilada + 1 gota de extran	90
2	Água destilada	180
3	Álcool isopropílico	90
4	Acetona	90
5	Água deionizada	180

Fonte: autor da dissertação.

Após a limpeza, para delimitar a área de deposição de ZnO a face condutora foi recoberta com fita CBC Tape 1200 Poliéster (CBCFLEX) com dois furos com diâmetro de aproximadamente 6 mm e distância de 5 mm da borda. A face não condutora foi recoberta com a mesma fita adesiva sem os furos. As bordas do vidro foram recobertas com fita de teflon.

4.1.2 Obtenção da camada de semente

Os estudos realizados em nosso grupo de pesquisa já haviam verificado que as sementes obtidas pelo método proposto por GALEGO et al. (2013) produziam nanoestruturas com morfologias de nanobastões independentemente dos sais de zinco utilizados nos banhos de nucleação e crescimento.

Em um primeiro momento, a trietanolamina foi inserida no processo SILAR a fim de estudar a influência deste agente complexante na morfologia desta camada, uma vez que KUMAR et al (2009) mostraram que ao utilizar trietanolamina (TEA) como agente complexante, foi possível a obtenção de nanoestruturas do tipo nanoflores e nanoestrelas.

A Figura 15 mostra o esquema do sistema utilizado no processo de obtenção das sementes de ZnO pelo método SILAR.

Figura 15 - Esquema do sistema utilizado no procedimento do método SILAR na obtenção da semente de ZnO.

Fonte: autor da dissertação.

Para tanto, esta etapa do trabalho consistiu em 40 ciclos de repetições que foram compostos pela imersão do substrato em 4 banhos durante o tempo e sequência mostrados na Tabela 2. Os banhos consistiam em: um banho aniônico (água destilada a 90 °C); um banho de lavagem para remoção de material fracamente ligado (água deionizada a temperatura ambiente), fluxo de N₂ para secagem e dois banhos catiônicos, cujas composições foram:

- banho catiônico 1: solução 0,01 M de nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂) + 0,01 M hexametiltetramina (HMT) a 50 °C;
- banho catiônico 2: solução de acetato de zinco e hidróxido de amônio com concentração de íons Zn²⁺ na proporção Zn²⁺:NH₄⁺ de 1:20 e trietanolamina (0,1 M) a 40 °C.

Este procedimento foi denominado de **Procedimento 1**.

Tabela 2 - Sequência e temperatura dos banhos utilizados na obtenção da camada de semente, e tempo de permanência do substrato nos banhos.

Sequência	Banho	Temperatura (°C)	Tempo (s)
1	1º catiônico	50	10
2	Aniônico	90	5
3	Lavagem	25	5
4	2º catiônico	40	40
5	Aniônico	90	10
6	Lavagem	25	5
7	Secagem	25	30

Fonte: autor da dissertação.

Em um segundo momento do trabalho, a influência da quantidade de ciclos de repetições na morfologia e a densidade superficial da semente foi estudada. Para isto, foi adotado o mesmo procedimento citado anteriormente. Porém utilizando os banhos catiônicos empregados por GALEGO et al (2013), os quais eram compostos por:

- banho catiônico 1: Solução 0,01 M de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) + 0,01 M hexametiltetramina (HMT) a 50 °C.
- banho catiônico 2: Solução de acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) e hidróxido de amônio (NH_4OH) com concentração de íons Zn^{2+} na proporção $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_3^-$ de 1:20, a 40 °C.

Nesta etapa, as sementes foram preparadas com 40, 20 e 10 ciclos.

Este procedimento foi denominado de **Procedimento 2**.

Em ambos os procedimentos a imersão do substrato foi realizada com o auxílio de um suporte, onde o substrato ficou posicionado paralelamente a superfície das soluções, com a face condutora voltada para baixo. As sementes produzidas foram colocadas em um suporte aberto, sem a retirada da máscara delimitadora, e armazenada em estufa a 40 °C até utilização no crescimento CBD.

4.1.3 Crescimento das nanoestruturas

O crescimento das nanoestruturas foi realizado utilizando o CBD. Para tanto, foram utilizadas apenas as sementes preparadas a partir do Procedimento 2.

As soluções precursoras foram preparadas empregando os sais de: acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Adrich), (cloreto de zinco (ZnCl_2 , Vetec – Química Fina), sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Adrich) e nitrato de zinco hexahidratado ($\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Adrich). Os sais foram utilizados sem nenhum processo de purificação. Nos primeiros ensaios com o sulfato de zinco foi utilizado o sal fornecido pela Alphatec – química fina.

Primeiramente, os ensaios foram realizados com uma solução precursora composta por sal de zinco a 0,02 M; ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) 0,002 M como agente complexante e NH_4OH na proporção $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^+$ de 1:20, a qual foi denominada SOLUÇÃO PRECURSORA I.

Neste momento, foram crescidas nanoestruturas utilizando sementes preparadas em 10, 20 e 40 ciclos de repetições e tempos de crescimento de 12 h e 8 h. A solução precursora foi trocada a cada 3 horas no crescimento por 12 horas e a cada 4 horas no crescimento por 8 horas.

O processo consistiu em mergulhar a lâmina de vidro com as sementes previamente depositadas em uma solução precursora, posicionando-as paralelamente à superfície e com a face condutora voltada para baixo, conforme esquema apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Esquema experimental utilizado no crescimento de nanoestruturas por CBD.

Fonte: autor da dissertação.

A fim de estudar o comportamento de uma segunda solução precursora contendo mais um cátion e com controle do pH da solução na obtenção de nanoestruturas de ZnO, a SOLUÇÃO PRECURSORA II foi utilizada. Esta foi preparada segundo YAMABI e IMAI (2002), a qual consistiu de sal de zinco (0,01 M) e cloreto de amônia (NH₄Cl) com razão Zn⁺²:NH₄⁺ de 1:30; o pH da solução foi ajustado com NaOH 5 M para pH= 11. Para o crescimento, foram utilizadas as sementes obtidas com 20 ciclos de repetição e o tempo de crescimento de 12 h, com o mesmo processo utilizado com a solução precursora I.

Na Tabela 3 está apresentada a nomenclatura das amostras de acordo com a semente das quais originaram, sal precursor e solução precursora com os quais foram obtidos. A amostra foi nomeada de acordo com a lógica:

- as primeiras letras referem-se ao sal precursor utilizado: Ac= acetato; Cl= cloreto; Nit= nitrato; Sulf= sulfato;
- os algarismos romanos identificam a solução precursora utilizada;
- os dois números seguintes estão relacionados ao número de ciclos utilizados no crescimento da semente;
- os algarismos 12 ou 8 diz respeito ao tempo de crescimento no CBD.

Tabela 3 - Nomenclatura das amostras de acordo com a semente, sal precursor e solução precursora com as quais foram preparadas.

Nome da amostra	Sal precursor	Solução precursora	Semente (nº ciclos)
Ac-I-20-8	Zn(CH ₃ COO) ₂	I	20
Ac-I-40-12	Zn(CH ₃ COO) ₂	I	40
Ac-I-20-12	Zn(CH ₃ COO) ₂	I	20
Ac-I-10-12	Zn(CH ₃ COO) ₂	I	10
Ac-II-20	Zn(CH ₃ COO) ₂	II	20
Cl-I-20-8	ZnCl ₂	I	40
Cl-I-40-12	ZnCl ₂	I	40
Cl-I-20-12	ZnCl ₂	I	20
Cl-I-10-12	ZnCl ₂	I	10
Cl-II-20	ZnCl ₂	II	20
Nit-I-20-8	Zn(NO ₃) ₂	I	40

“Continua”

“Continuação”

Nit-I-40-12	Zn(NO ₃) ₂	I	40
Nit-I-20-12	Zn(NO ₃) ₂	I	20
Nit-I-10-12	Zn(NO ₃) ₂	I	10
Nit-II-20	Zn(NO ₃) ₂	II	20
Sulf-I-40	ZnSO ₄	I	40
Sulf-I-20	ZnSO ₄	I	20
Sulf-II-20	ZnSO ₄	II	20

Fonte: autor da dissertação.

4.1.4 Obtenção dos fotoanodos por *Doctor Blade*

Apesar das inúmeras vantagens do CBD, a solução residual e o material particulado nela contido são considerados os aspectos negativos deste método (POORNAJAR et al., 2016). O material particulado formado durante o crescimento por CBD devido a nucleação homogênea neste trabalho foi reservado para elaboração de fotoanodos pela técnica *doctor blade*.

Os precipitados foram filtrados, secos em estufa a 40 °C e posteriormente triturados com almofariz de ágata por 5 minutos.

A preparação da pasta para a elaboração dos fotoanodos consistiu em uma mistura do pó de ZnO e polietileno glicol na proporção de ZnO/PEG= 0,9 a qual foi macerada durante 12 minutos em almofariz de ágata. Depois deste tempo, foi adicionada uma gota de etanol e a mistura macerada por mais 3 minutos. Em seguida, a pasta resultante foi aplicada sobre a face condutora de um vidro FTO previamente limpo. A área onde a pasta foi aplicada foi delimitada utilizando fita adesiva (Fita Mágica 3M, 60 µm) com um furo de aproximadamente 6 mm de diâmetro.

Após a aplicação, o fotoanodo foi levado a mufla para evaporação do solvente e sinterização. A mufla foi ajustada com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ e dois patamares distintos, sendo: 1º) 100 °C durante 1h; e 2º) 400 °C por 1 h. O fotoanodo foi resfriado naturalmente até temperatura ambiente.

A Tabela 4 mostra a nomenclatura das amostras de acordo com o sal precursor utilizado e com a solução precursora da qual o pó foi originado

(SOLUÇÃO PRECURSORA I ou II). As letras iniciais DB representam o método de preparo dos fotoanodos *doctor blade*.

Tabela 4 - Nomenclatura das amostras de acordo com sal precursor e solução precursora onde o pó foi originado.

Amostra	Sal precursor	Solução precursora
DB-Ac	ZnAc	I
DB-Cl	ZnCl ₂	I
DB-Nit	Zn(NO ₃) ₂	I
DB-Sulf-1	ZnSO ₄	I
DB-Sulf-2	ZnSO ₄	II

Fonte: autor da dissertação.

A Figura 17 apresenta uma imagem de um fotoanodo após a obtenção do filme nanoestruturado de ZnO.

Figura 17 - Fotoanodo após a obtenção do filme nanoestruturado de ZnO.

Fonte: autor da dissertação

4.2 Caracterização dos fotoanodos

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) com vistas de topo e com a amostra inclinada a 75 ° em relação ao feixe de elétrons e a microscopia eletrônica de varredura por emissão por campo (MEV-FEG) de topo e na secção transversal foram realizadas com a finalidade de caracterização da morfologia dos filmes de ZnO e para medir a espessura do filme nanoestruturado.

Foram utilizados os microscópios eletrônicos de varredura: convencional, modelo XL-30 da marca Philips, com imagem de elétrons

secundários e imagem de elétrons retroespalhados, e MEV-FEG modelo JSM 6510 da marca Jeol.

As análises de microscopia de força atômica (AFM), fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX) foram realizadas nas amostras selecionadas após a análise morfológica.

Para determinação da rugosidade do filme, as imagens das nanoestruturas foram obtidas por AFM no modo contato intermitente no microscópio Multimode 8 da marca Bruker. O tratamento das imagens e cálculo da rugosidade superficial RMS foram realizados pelo software Nanoscope Analysis 1.5 da Bruker.

A análise de espessura da camada por fluorescência de raios X (FRX) (espectrômetro modelo EDX 720 da marca Shimadzu) foi realizada a fim de estimar a quantidade de massa de ZnO por unidade de área. Para isto utilizou-se o software de controle, aquisição e tratamento de dados do próprio equipamento.

No estudo de materiais nanoestruturados, como os obtidos neste trabalho, é imprescindível que se faça uma boa caracterização das fases formadas e da orientação cristalográfica. O controle da morfologia por microscopia eletrônica nos dá ideia, de forma direta, do alinhamento da nanoestrutura conseguida. Neste contexto, a difração de raios X (DRX) foi realizada para avaliar a formação de ZnO, uma vez que durante o processo de obtenção dos eletrodos pode haver formação de outros compostos como Zn(OH)_2 , e também, para a determinação de orientação cristalográfica das nanoestruturas de ZnO.

O padrão JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) utilizado na identificação das fases cristalinas de um material que contém: os ângulos (θ , 2θ) de difração de Bragg o fator de multiplicidade; o valor da distância interplanar; e a intensidade relativa difratada, de cada plano cristalográfico. Este padrão não é usado somente para identificar a fase, mas também pode ser utilizado para caracterização da orientação preferencial.

A caracterização da textura cristalográfica pode ser conseguida através da relação das intensidades relativas de picos observados na DRX, com os padrões de difração de pó obtidos nas fichas JCDPS do mesmo composto. Esta relação nominou-se de coeficiente de textura (CT). Este método foi proposto Barret e Massalski baseado no trabalho de G. B. Harris (1952). Este método oferece uma

Y sal 1×10^{-3} M, na qual o Eosin adquire carga negativa. Desta forma o substrato com ZnO foi utilizado como eletrodo positivo e a uma rede de platina como eletrodo negativo, os quais foram posicionados paralelos um em relação ao outro, a 15 mm de distância. O tempo de adsorção foi 900 s e a corrente foi mantida constante em 1×10^{-3} A. Na Figura 19 está apresentado o esquema do arranjo experimental utilizado para este fim.

Figura 19 – Esquema do arranjo experimental utilizado para deposição de eosin-Y por eletroforese.

Fonte: autor da dissertação.

Para avaliar a quantidade de corante adsorvida, no caso dos fotoanodos sensibilizados com Eosin Y o corante foi dessorvido mergulhando o filme de zinco em solução de NaOH 0,1 M em álcool 50 %. Posteriormente, a absorbância das soluções foi medida em espectrofotômetro modelo GT7227 da marca Global Trade Technology. A quantidade de corante foi avaliada por ajuste de função linear de soluções de concentrações conhecidas.

O corante N719 foi adsorvido nas nanoestruturas utilizando a técnica de imersão. Nesta técnica os fotoanodos são imersos em uma solução do corante por um determinado tempo. Para isto, foi utilizada uma solução de $0,5 \times 10^{-3}$ M de corante. Os fotoanodos preparados pela técnica CBD ficaram imersos durante 5 h, enquanto que o tempo de adsorção dos fotoanodos preparados utilizando a técnica *doctor blade* foi 3 h.

4.4 Eletrólito

O eletrólito contendo o par redox I^-/I_3^- consistiu em uma solução de 0,1 M LiI, 0,05 M I_2 , 0,6 M iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio, 0,5 M 4-tert-butilpiridina e 0,05 M tiocianato de guanadina em acetonitrila. Os reagentes utilizados foram fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich e utilizados como recebidos.

A preparação da solução do eletrólito requereu um procedimento especial: o iodo, o iodeto de lítio e a guanadina foram dissolvidos em acetonitrila, separadamente, e mantidos sob agitação constante por 2 h. O imidazólio e a tert-butilpiridina foram adicionados a solução de guanadina e agitado por 0,5 h, seguida pela adição do iodo e agitado por 0,5 h. Por fim, foi adicionado o iodeto de lítio e a solução total ficou sob agitação por 3h.

4.5 Preparação do contra-eletródo

O contra-eletródo das DSSCs pode ser constituído de diversos materiais. Nos estudos laboratoriais utiliza-se contra-eletródos reutilizáveis como por exemplo uma placa de platina ou FTO recoberto com platina. KAKIUCHI et al. (2008) compararam contra-eletródos de Pt e o FTO recoberto com Pt (Platisol) e verificaram que houve diferenças significativas no comportamento da DSSC.

Neste trabalho foram montadas DSSCs seladas com o uso de FTO recoberto com Pt como contra-eletródo. Este tipo de montagem requer um furo passante para a inserção do eletrólito. Desta forma, o FTO previamente limpo foi furado de aproximadamente 1 mm de diâmetro com broca cônica de extremidade plana (modelo 3070, marca FAVA).

Para tanto, a solução contendo o precursor de platina (Platisol T, marca Solaronix) foi depositada utilizando aerógrafo e logo após os substratos foram colocados na mufla aquecendo-se a uma taxa $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ mantendo-se nesta temperatura por 30 min, o resfriamento foi realizado dentro da própria mufla até a temperatura ambiente.

A atividade catalítica da camada de platina depositada sobre o FTO foi testada com peróxido de hidrogênio, aplicou-se uma pequena gota de H_2O_2 e observou-se a formação pequenas bolhas de oxigênio saindo da área molhada pela bolha de H_2O_2 , indicando a presença de uma camada ativa de platina.

4.6 Montagem das células solares sensibilizadas por corante

A montagem da célula é uma das etapas mais desafiadora do trabalho. Para que os componentes que compõe a célula não fossem contaminados, todo material foi manipulado com luvas e as superfícies de trabalho limpas com álcool isopropílico. Até a montagem da célula o fotoanodo com o ZnO nanoestruturado sensibilizado pelo corante foi mantido em estufa aquecida à 45°C. O contra eletrodo foi mantido em recipiente fechado e escuro em temperatura ambiente; antes da utilização foi limpo com spray de N₂.

Os eletrodos foram retirados da estufa e esperou-se a equalização da temperatura com a temperatura ambiente. Na Figura 20 estão apresentados os componentes utilizados na DSSC montada neste trabalho.

Figura 20 - Componentes utilizados na montagem da célula solar sensibilizada por corante.

Fonte: autor da dissertação.

A Figura 21 mostra a DSSC após a finalização da etapa de montagem.

Figura 21 - Imagem da célula solar sensibilizada por corante após processo de montagem finalizado.

Fonte: autor da dissertação.

O material utilizado como separador/selante é composto por filme polimérico específico para selagem dos eletrodos. Este material é fornecido no formato A4 para que possa ser cortado na forma adequada a aplicação. Neste trabalho foi utilizado filme com espessura de 60 μm .

Para as DSSCs montadas neste trabalho foram recortados com plotter x-y de lâmina, molduras quadradas como a ilustrado na Figura 20.

Com auxílio de uma pinça de ponta fina o separador-selante foi colocado sobre o fotoanodo de forma alinhada ao ZnO nanoestruturado depositado. Em seguida o contra eletrodo foi colocado de forma que o furo para introdução do eletrólito fique próximo a borda interna do separador-selante, evitando-se a região onde o ZnO nanoestruturado foi depositado. Em seguida este conjunto (fotoanodo + selante + contra eletrodo) foi aquecido a 100 °C sobre uma placa aquecedora e mantido sobre pressão (com a ajuda de um bastão de madeira) para que atinja a temperatura de amolecimento do separador-selante.

O conjunto foi colocado sobre uma superfície emborrachada limpa com o contra-eletrodo voltado para cima. Com auxílio de um conta-gotas, uma gota de eletrólito foi colocada sobre o furo. Em seguida o conjunto foi coberto com um funil de vidro que foi acoplado a uma mangueira e, esta à uma bomba de vácuo. Evacua-se o conjunto até a pressão de ~53 kPa. Neste processo foi visível a ocorrência de bolhas no eletrólito devido a saída de ar de dentro da célula selada. O processo de introdução do eletrólito foi conseguido ao se introduzir o ar

lentamente no conjunto evacuado, desta forma o eletrólito entra por sucção pelo furo inundando a cavidade.

Logo após, a superfície do contra-eletrodo foi limpa do excesso de eletrólito com o uso de um lenço de papel com álcool isopropílico, tomando-se cuidado para que o eletrólito não seja absorvido pelo lenço de papel.

Por fim, colocou-se um filme selante (Surlyn®) na forma de quadrado, Figura 20, sobre o furo e, a sobre o selante um pedaço de lamínula microscópica, para se proceder a selagem final. O conjunto foi novamente aquecido a 100°C até a adesão do filme selante.

4.5 Caracterização elétrica das células solares

A curva corrente-tensão (I-V), Figura 22, característica de célula solar sob iluminação é utilizada para determinar os parâmetros elétricos da célula solar, tais como: a corrente em curto-circuito (J_{sc}), tensão em circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de energia (η) (PRAKASH, 2012; HAGFELDT et al., 2010).

A corrente de curto-circuito é a maior corrente produzida por um DSSC sob irradiação na condição $V = 0$. A J_{sc} é dependente de fatores como: área ativa da célula solar; espectro de luz incidente; número de fótons; probabilidade de coleta da célula; propriedades ópticas; propriedades dos materiais; e condições de operação. A tensão de circuito aberto é a máxima tensão fornecida ao circuito externo quando não há carga no sistema, ou seja, $I = 0$, não sendo dependente da área ativa da célula. V_{oc} é determinada pela diferença entre o potencial de redução do eletrólito e o nível de Fermi do óxido semicondutor. (TAN et al., 2013; SALEEM et al., 2015; MOHIUDDIN et al., 2018; HAGFELDT et al., 2010).

Figura 22 - Gráfico da curva I-V característico de uma célula solar do tipo DSSC medida sobre as condições da norma IEC 60904-X Ed. 2.

Fonte: autor da dissertação.

O fator de preenchimento é dado pela divisão da máxima potência (P_{max}) pelo produto de ($V_{oc} \times J_{sc}$), como pode ser visto na equação 5. P_{max} pode ser definida como o produto da voltagem e da corrente onde a célula possui a maior potência de saída:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (13)$$

A eficiência de conversão de energia é definida através da equação 6:

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (14)$$

onde P_{in} é a intensidade da luz incidente.

O levantamento da curva I-V foi efetuado empregando o simulador solar modelo LCS-100 da marca Oriel, 1,5 AM@25 °C. A intensidade da luz incidente foi calibrada para a potência de 100 W.cm⁻².

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das sementes

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 23 está apresentada a imagem de MEV da semente obtida a partir do procedimento 1, o qual utiliza a TEA como agente complexante.

Figura 23 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtida com elétrons secundários da camada de semente obtida pelo método SILAR utilizando o procedimento 1, o qual usa a trietanolamina como agente complexante.

Fonte: autor da dissertação.

A Figura 23 mostra que ao utilizar a TEA como agente complexante, obtém-se uma camada de semente densa e bastante homogênea, com partículas de formato arredondado e com diâmetros semelhantes entre si. Por haver grande semelhança entre esta morfologia e a morfologia da semente de 40 ciclos preparada a partir do procedimento 2, decidiu-se continuar apenas o estudo da influência da densidade das sementes preparadas com o segundo procedimento, tendo em vista que este já é um procedimento bem conhecido e estudado pelo grupo.

Na Figura 24 estão apresentadas as imagens de MEV obtidas com elétrons retroespalhados da camada de semente obtida a partir do Procedimento 2, com repetições de 10 ciclos (Figura 24a) e 20 ciclos (Figura 24b).

Figura 24 - Imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados das sementes preparadas com 10 ciclos (a) e 20 ciclos (b).

Fonte: autor da dissertação.

A partir da Figura 24 foi possível verificar a distribuição e densidade dos núcleos na camada de semente sobre o substrato FTO, sendo que as partículas mais escuras se referem aos núcleos de ZnO e as regiões mais claras ao substrato. Nota-se que a semente obtida com 10 ciclos tem menor número de núcleos, portanto, foi menos densa do que a segunda, preparada a partir de 20 ciclos. É possível observar a partir das imagens que houve uma distribuição uniforme das sementes sobre o substrato. A distribuição uniforme torna-se importante uma vez que influencia a morfologia da nanoestrutura.

A Figura 25 estão apresentadas as imagens de MEV das sementes preparadas utilizando do procedimento 2, sendo que a Figura 25a apresenta a semente obtida por 20 ciclos e a Figura 25b expõe a semente obtida por 10 ciclos.

Figura 25 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura com elétrons da camada de semente obtida pelo método SILAR utilizando procedimento 2, onde: a) camada de semente obtida por 20 ciclos; b) camada de semente obtida por 10 ciclos.

Fonte: autor da dissertação.

O hidróxido de amônio adicionado ao banho de crescimento proporcionou a formação do íon complexo tetramina de zinco ($[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) que foi adsorvido sobre o substrato indicando que a concentração de amônio no banho químico teve papel importante na morfologia da semente. CHU et al. (2009) estudaram a influência da concentração de hidróxido de amônio na morfologia das nanoestruturas de ZnO. Para baixas concentrações de NH_4^+ , onde o pH do banho é da ordem de 9,5, ocorre a formação de estruturas semelhantes a flores; com o aumento da concentração, pH $\sim$ 10,5, ocorre a formação de estruturas colunares.

A utilização da proporção $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^+ = 1:20$ resultou no pH = 11 no banho de crescimento, condição que propiciou a formação de estruturas colunares como as apresentadas na Figura 23b.

Como resultado a utilização do método SILAR com 20 ciclos de repetições permitiu a obtenção de uma camada semente com boa adesão ao substrato de FTO, com sementes em formato colunar e densidade superficial que proporcionaram o crescimento posterior de diferentes nanoestruturas por CBD.

5.2 Caracterização dos filmes nanoestruturados obtidos por CBD

5.2.1 Difração de raios X

Na Figura 24 estão apresentados os difratogramas obtido para as amostras Ac-I-20, Cl-I-20, Nit-I-20 e Sulf-II-20.

Figura 26 - Difratogramas das amostras selecionadas a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura, onde: a) amostra Ac-I-20-12; b) amostra Cl-I-20-12; c) amostra Nit-I-20-12; e d) amostra Sulf-II-20-12.

(b)

(c)

d)

Fonte: autor da dissertação.

A análise dos difratogramas revelou apenas picos característicos do SnO₂, substrato, e do ZnO, indicando a ausência de outros compostos indesejáveis, como o Zn(OH)₂.

Através dos padrões de difração, foi possível verificar que as nanoestruturas apresentaram a fase cristalina wurtzita (PDF 36-1451). É possível ainda observar, em todas as amostras, que os picos mais intensos são aqueles referentes ao plano (002), o que indica que apesar das diferentes morfologias houve uma preponderância de crescimento das faces polares do ZnO.

O coeficiente de textura de cada plano (hkl) foi calculado pela Equação 12 e estão apresentados na Tabela 5. Para o cálculo do CT foram utilizados os valores de contagens para cada plano indexado e normalizado para valores da ficha JCPDS. Foram utilizados os oito planos mais relevantes: (100), (002), (102), (110), (103), (112) e (004) para o cálculo.

Tabela 5 - Valores de coeficiente de textura cristalográfica calculados para cada plano.

Amostra	Plano cristalográfico							
	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(112)	(004)
Ac-I-20-12	0,17	3,46	0,15	0,37	0,12	0,53	0,19	3,01
Cl-I-20-12	0,41	2,31	0,32	0,77	0,35	0,91	0,41	2,51
Nit-I-20-12	0,31	3,34	0,32	0,72	0,24	0,96	0,24	1,87
Sulf-II-20-12	0,20	3,47	0,16	0,42	0,14	0,59	0,19	2,84

Fonte: autor da dissertação.

Como citado anteriormente os valores maiores que um indicam uma orientação preferencial (textura) do plano cristalográfico. Nota-se esta característica no plano (002) e no plano (004), que é paralelo ao anterior, para todas as amostras.

As amostras Ac-I-20-12 e Sulf-II-20-12 apresentaram valores comparativamente iguais: 3,46 e 3,47 para o plano (002) e 3,01 e 2,84 para o plano (004), respectivamente. Estes valores indicaram que o plano basal (002) está altamente orientado perpendicularmente a superfície na qual foi crescida a nanoestrutura. Com um grau um pouco menor de orientação está a amostra Nit-I-20-12 para o mesmo plano (002). O menor coeficiente foi observado na amostra Cl-I-20-12 de 2,31 para o plano (002). As amostras Nit-I-20-12 e Cl-I-20-12 apresentaram valores mais elevados de coeficiente de textura para os planos (102) e (103), quando comparadas as amostras Ac-I-20-12 e Sulf-II-20-12.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 25 estão apresentadas as imagens de MEV das nanoestruturas obtidas a partir da solução precursora I preparada com o sal ZnAc, onde nas Figuras 25a, 25b e 25d estão apresentadas as micrografias de topo das amostras Ac-I-40-12, Ac-I-20-12 e Ac-I-10-12, respectivamente. Nas Figuras 25c e 25e estão apresentadas as micrografias inclinadas das amostras apresentadas nas Figuras 25b e 25d, respectivamente.

Figura 27 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes obtidos a partir da solução precursora I utilizando acetato de zinco como sal precursor. a) amostra Ac-I-40-12, obtida utilizando semente de 40 ciclos; b) amostra Ac-I-20-12, obtida utilizando semente de 20 ciclos; c) imagem lateral da amostra Ac-I-20-12; d) amostra Ac-I-10-12, obtida utilizando semente de 10 ciclos; e) imagem inclinada da amostra Ac-I-10-12.

a)

b)

c)

d)

e)

Fonte: autor da dissertação.

A Tabela 6 apresenta os valores de espessura medidos por MEV das amostras Ac-I-20-12 e Ac-I-10-12.

Tabela 6 - Valores de espessura das amostras Ac-I-20 e Ac-I-10 obtidas por microscopia eletrônica de varredura

Amostra	Espessura (μm)
Ac-I-20-12	8,32
Ac-I-10-12	$5,70 \pm 0,27$

Fonte: autor da dissertação.

A partir da Figura 25a e 25b é possível ver que a morfologia das nanoestruturas obtidas com sal de ZnAc a partir de semente de 40 e 20 ciclos foram do tipo nanobastões. Nota-se que neste caso a densidade das sementes não influenciou na morfologia. Quando se trata da Figura 25d, nota-se que a semente de menor densidade deu origem a nanoestruturas com diâmetros maiores comparativamente as outras amostras, além de ser possível verificar com maior facilidade o padrão hexagonal, típico da estrutura wurtzita.

Ao observar as micrografias lateral e inclinada das amostras obtidas a partir das sementes de 20 e 10, expostas nas Figuras 25c e 25e, respectivamente, e analisar a Tabela 7, foi possível notar que as diferentes sementes não somente influenciaram a morfologia das nanoestruturas, mas também a espessura, sendo que a nanoestrutura na Figura 25c foi maior que aquela apresentado na Figura 25d.

Estas observações sugeriram que a semente com menor densidade promoveu o crescimento de estrutura laterais e a fusão de núcleos como sugerido por FANG et al (2011) e XU et al. (2011).

Na Figura 26 estão apresentadas as imagens de MEV das nanoestruturas obtidas a partir do sal precursor de ZnCl_2 utilizando a solução precursora I. Nas Figuras 26a, 26c e 26e podem ser observadas as imagens de topo das amostras Cl-I-40-12, Cl-I-20-12 e Cl-I-10-12, respectivamente. As Figuras 26b, 26d e 26f mostram as micrografias inclinadas das amostras apresentadas nas Figuras 26a, 26c e 26e, respectivamente.

Figura 28 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras crescida utilizando a solução precursora I do banho de deposição química, sendo: a) amostra CI-I-40-12, preparada utilizando semente de 40 ciclos; b) imagem inclinada da amostra CI-I-40-12; c) amostra CI-I-20-12, crescida a partir da semente de 20 ciclos; d) imagem inclinada da amostra CI-I-20-12; e) amostra CI-I-10-12, preparada com semente de 10 ciclos; f) imagem inclinada da amostra CI-I-10-12.

Fonte: autor da dissertação.

A Tabela 7 mostra os valores de espessura obtidos por meio das imagens de MEV inclinadas das amostras CI-I-40-12, CI-I-20-12 e CI-I-10-12.

Tabela 7 - Valores de espessura obtido por microscopia eletrônica de varredura das amostras preparadas utilizando a solução precursora I e ZnCl_2 como sal precursor.

Amostra	Espessura (μm)
CI-I-40-12	4,42
CI-I-20-12	$4,94 \pm 0,20$
CI-I-10-12	$3,06 \pm 0,61$

Fonte: autor da dissertação.

Nas Figuras 26a e 26c pode-se perceber que os filmes apresentados possuem morfologia parecidas, do tipo nanobotão de rosa, porém nota-se que, quando a densidade das sementes foi menor, como acontece no caso da amostra CI-I-20-12, exibida na Figura 26c, os nanobotões de rosa têm forma bem mais definida do que as nanoestruturas que estão apresentadas na Figura 26a. Percebe-se que ambas as nanoestruturas foram compostas por uma estrutura central na qual aderiram-se placas paralelas e que a quantidade de placas presentes no filme CI-I-40-12 foi menor do que na amostra CI-I-20-12. Diferentemente das duas primeiras, a nanoestrutura CI-I-10-12, exibida a Figura 26e, possuía uma morfologia não muito bem definida, onde pode ser notada uma espécie de rede na superfície do filme e a presença de alguns possíveis nanobastões logo abaixo.

A partir das Figuras 26b, 26d, e 26c e da Tabela 8 pode ser observado que a densidade das sementes também influenciou o crescimento das nanoestruturas, uma vez que as sementes preparadas em 20 ciclos deram origem a filmes mais espessos do que as outras duas sementes.

Na Figura 27 apresenta-se as imagens de MEV das amostras preparadas a partir do sal precursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Nas Figuras 27a, 27c e 27e é possível observar a imagem de topo das nanoestruturas crescidas a partir da solução precursora 1, sendo Figura 27a, a nanoestrutura Nit-I-40-12, Figura 27c a nanoestrutura Nit-I-20-12 e Figura 27e a nanoestrutura Nit-I-10-12. Nas Figuras 27b, 27d e 27f e está mostra as micrografias inclinada das amostras apresentadas das Figuras 27a, 27c e 27e, respectivamente.

Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica das amostras preparadas a partir da solução I utilizando $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ como sal precursor, onde: a) amostra Nit-I-40-12, preparada a partir da semente de 40 ciclos; b) imagem inclinada da amostra Nit-I-40-12; c) amostra Nit-I-20-12, preparada utilizando semente de 20 ciclos; d) imagem inclinada da amostra Nit-I-20-12; e) amostra Nit-I-10-12, crescida em semente de 10 ciclos; f) imagem inclinada da amostra Nit-I-10-12.

Fonte: autor da dissertação.

Na Tabela 8 estão apresentados os valores de espessura das amostras Nit-I-40-12, Nit-I-20-12, Nit-I-10-12 medidas utilizando as imagens inclinadas de microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 8 - Valores de espessura obtidos por imagem de microscopia eletrônica de varredura dos filmes sintetizados a partir da solução precursora I e com $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ como sal precursor.

Amostra	Espessura (μm)
Nit-I-40-12	8,82
Nit-I-20-12	$6,07 \pm 0,29$
Nit-I-10-12	$1,74 \pm 0,43$

Fonte: autor da dissertação.

A partir da Figura 27 nota-se que o sal precursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ deu origem à nanoestruturas do tipo nanobastões, independente da densidade da semente. Contudo, os nanobastões que formaram o filme apresentado na Figura 27a apresentaram crescimento de uma estrutura menor nas suas extremidades. Já na Figura 27c foi possível avaliar a morfologia heterogênea das nanoestruturas crescidas a partir da semente de 20 ciclo, as quais eram formadas por bastões de diferentes espessuras e placas aderidas aos bastões. Foi possível observar que os bastões possuíam a forma hexagonal, característica do ZnO. A Figura 27e revela um filme composto por nanobastões de diferentes espessuras e crescidas em direções aleatórias em relação a superfície do substrato.

Ao analisar as micrografias inclinadas, (Figuras 27b, 27d e 27f) e a Tabela 9 foi possível notar a influência das sementes no crescimento dos filmes, uma vez que a espessura dos filmes nestes casos foi diretamente proporcional a quantidade de ciclos que produziu a semente.

JAMBURE et al. (2014) prepararam filmes nanoestruturados de ZnO a partir de uma solução precursora composta por ZnCl_2 e NH_4OH . No trabalho, o ZnO foi depositado diretamente em substrato de vidro, e a solução que possuía $\text{pH} = 12$, foi mantida a 60°C por intervalos de tempo variados, obtendo nanoestruturas com morfologia do tipo nanobastões. Os autores mostraram que a espessura do filme varia em função do tempo de permanência no banho, aumentando rapidamente até um certo limite, sendo que após este limite há a formação de pó no substrato e o filme começa a descascar por conta da formação de uma camada porosa. As micrografias apresentadas aqui sugerem a formação de estruturas porosa sobre os nanobastões.

Nesta primeira etapa do trabalho os resultados mostraram que a densidade da camada semente e o tipo de sal de zinco foram os parâmetros determinantes para a obtenção de nanoestruturas de ZnO com diferentes

morfologias. O comportamento da espessura do filme nanoestruturado sugeriu que, para as sementes menos densas ocorreram a formação de novos núcleos sobre o substrato, em decorrência ocorreu o menor crescimento do filme. No caso de sementes produzidas com 20 e 40 ciclos a influência da densidade foi muito maior na morfologia do que no crescimento do filme. Notou-se que quanto mais densa a camada de semente, mais as nanoestruturas tendem ao formato dos nanobastões e foram mais orientadas.

A camada de semente previamente depositada atuou como sítios de nucleação para o crescimento de nanoestruturas, sendo as moléculas de Zn^{2+} presente no banho foram atraídas para as sementes de ZnO através da força de atração de Van der Waals (SENADOS e ALGUNO, 2017). Desta forma, inferiu-se que para a mudança na morfologia, foi necessário utilizar camada de semente menos densa.

Além das sementes, a morfologia das nanoestruturas foi influenciada pelas espécies químicas que compuseram as soluções de crescimento do processo CBD, uma vez que ao mudar o tipo de sal de zinco, o tipo de morfologia das nanoestruturas foi alterado, sugerindo a influência do ânion presente na solução, independentemente de sua participação nas reações químicas de formação do ZnO.

Na Figura 28 estão apresentadas as imagens de MEV dos filmes crescidos utilizando a solução precursora I, cujo tempo de crescimento foi de 8 h. As Figuras 28a, 28c e 28e mostram as micrografias de topo das amostras preparadas com os sais ZnAc , ZnCl_2 e $\text{Zn(NO}_3)_2$ nesta ordem, enquanto as Figuras 28b, 28d e 28f apresentam as respectivas micrografias laterais.

Figura 30 - Imagens de MEV-FEG dos filmes obtidos a partir da solução precursora I crescidas durante 8h. a) amostra Ac-I-20-8, preparada utilizando o sal ZnAc; b) micrografia lateral da amostra Ac-I-20-8; c) amostra Cl-I-20-8, obtida a partir do sal precursor ZnCl_2 ; d) micrografia lateral da amostra Cl-I-20-8; e) amostra Nit-I-20-8, produzida utilizando o sal precursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; f) micrografia lateral da amostra Nit-I-20-8.

Fonte: autor da dissertação.

A Figura 28 mostra que para a condição de tempo de crescimento de 8h, a morfologia dos filmes foi semelhante independentemente do tipo de sal precursor utilizado para a preparação da solução. Observou-se que a morfologia presente em todas as amostras foi do tipo nanobastões e, em todas elas, existiam alguns

aglomerados de nanobastões, os quais são aparentemente mais longos que os demais.

As micrografias laterais (Figuras 28b, 28d e 28f) evidenciaram que os nanobastões existentes em todas as amostras possuíam comprimentos semelhantes. No que diz respeito à espessura, a Tabela 10 mostra que todos os sais precursores originaram filmes com espessuras semelhantes.

Entretanto, as micrografias laterais mostram que os nanobastões apresentaram maior alinhamento ortogonal a superfície do substrato para a amostra AC-I-20-8, fato corroborado pelo maior coeficiente de textura do plano (002). Já as amostras CI-I-20-8 e Nit-I-20-8 possuíam diversos nanobastões inclinados em relação a direção ortogonal do substrato. Observa-se na Tabela 5 que o coeficiente de textura dos planos (102) e (103), com ângulos de $42,8^\circ$ e $31,7^\circ$, respectivamente, em relação a direção $\langle 002 \rangle$, apresentaram valores mais elevados que o da amostra AC-I-20-8.

A Tabela 9 apresenta os valores de espessura medidos por MEV das amostras descritas acima.

Tabela 9 - Valores de espessura dos filmes obtidos por microscopia eletrônica de varredura das amostras Ac-I-20-8; CI-I-20-8 e Nit-I-20-8.

Amostra	Espessura (μm)
Ac-I-20-8	$8,70 \pm 0,25$
CI-I-20-8	$9,23 \pm 0,18$
Nit-I-20-8	$8,58 \pm 0,39$

Fonte: autor da dissertação.

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho mostraram que, assim como verificado no crescimento pelo método SILAR, para o método de CBD também houve um limite de crescimento para as nanoestruturas. Para as condições experimentais utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, Figura 16, o crescimento máximo foi da ordem de $10 \mu\text{m}$. A partir do momento que este limite foi atingido inicia-se a formação de nanoestruturas anexas as faces laterais dos nanobastões, como as observadas nas amostras com tempo de crescimento de 12 h. Diferentemente do sugerido por alguns autores a posição do substrato utilizada neste trabalho não favoreceu o coalescimento das nanoestruturas próximo a base do substrato.

Diversas complicações envolveram a utilização do sulfato de zinco na preparação de solução precursora para o crescimento de nanoestruturas de ZnO, como, por exemplo, reação do sulfato com outros componentes da solução, o que não possibilitou a finalização completa do procedimento de crescimento, apesar de na literatura haver inúmeros trabalhos utilizando soluções simples de sulfato de zinco.

Na Figura 29 são exibidas as micrografias de MEV das nanoestruturas obtidas utilizando o sal precursor ZnSO_4 preparadas a partir da solução precursora I. Nas Figuras 29a e 29b estão mostradas as micrografias das amostras Sulf-I-40 e Sulf-I-20, respectivamente.

Figura 31 -Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e FEG das amostras preparadas utilizando ZnSO_4 como sal precursor na solução precursora I. a) imagem da amostra Sulf-I-40, preparada com semente de 40 ciclos e b) Sulf-I-20, obtida com semente de 20 ciclos.

Fonte: autor da dissertação.

A Figura 29a permitiu avaliar que a morfologia das nanoestruturas apresentadas foi do tipo nanobastões e, em algumas regiões da micrografia foi possível observar nanoestruturas que cresceram de forma aleatória em relação à superfície do substrato. A Figura 29b mostra que houve a formação de placas finas de formato hexagonal, e observou-se ainda que as placas estavam fracamente

ligadas a superfície, o que sugeriu que não ocorreu a nucleação heterogênea (a qual diz respeito à formação de núcleos sobre o substrato). Por outro lado, observou-se a formação de material particulado na solução indicando a nucleação homogênea (que envolve a combinação de íons na solução). Assim, concluiu-se que ocorreu a deposição de partículas nucleadas e crescidas na solução ao substrato.

Uma das características da solução precursora I foi a ausência de cátions metálicos. O objetivo foi evitar a contaminação das nanoestruturas com óxidos ou hidróxidos de outros cátions que alterasse as características físicas do ZnO. Entretanto, resultados interessantes foram encontrados na literatura quanto a morfologia quando o controle do pH do banho é realizado utilizando-se hidróxidos de outros cátions. Assim, na solução precursora II o pH= 11 foi ajustado com a adição de NaOH.

Na Figura 30 estão apresentadas as nanoestruturas obtidas a partir da solução precursora II. As Figuras 30a, 30c, 30e e 30g apresentam as micrografias de topo das amostras Ac-II-20-12, Cl-II-20-12, Nit-II-20-12 e Sulf-II-20-12, respectivamente, e as Figuras 30b, 30d, 30f e 30h exibem as micrografias inclinadas das mesmas amostras, respectivamente.

Figura 32 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras crescidas em semente de 20 ciclos utilizando solução precursora II, sendo: a) amostra Ac-II-20-12, obtida empregando acetato de zinco como sal precursor; b) imagem inclinada da amostra Ac-II-20-12; c) amostra Cl-II-20-12, preparada com o sal precursor ZnCl_2 ; d) imagem inclinada amostra Cl-II-20-12; e) amostra Nit-II-20 sintetizada a partir do sal precursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; f) imagem inclinada da amostra Nit-II-20; g) amostra Sulf-II-20-12 preparada a partir do ZnSO_4 como sal precursor; h) imagem inclinada da amostra Sulf-II-20-12.

a)

b)

c)

d)

e)

f)

g)

h)

Fonte: autor da dissertação.

Na Tabela 10 estão apresentadas as espessuras dos filmes nano estruturados referente as amostras de fotoanodos preparadas com a solução precursora II, obtidas utilizando as imagens inclinadas de microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 10 - Valores de espessura estimados por microscopia eletrônica de varredura das nanoestruturas preparadas com a solução precursora II.

Amostra	Espessura (μm)
Ac-II-20-12	$2,26 \pm 0,95$
Cl-II-20-12	$2,21 \pm 0,48$
Nit-II-20-12	$2,47 \pm 0,48$
Sulf-II-20-12	$1,78 \pm 0,61$

Fonte: autor da dissertação.

A Figura 30 mostra que, independente do sal utilizado, as nanoestruturas de ZnO possuíam morfologias do tipo nanobastões, observaram-se diferenças na orientação dos nanobastões das amostras produzidas com os sais de acetato de zinco (Ac-II-20-12) e sulfato de zinco (Sulf-II-20-12), estas cresceram de forma mais aleatória em relação ao substrato do que as obtidas a partir dos sais de cloreto (Cl-II-20-12) e nitrato de zinco (Nit-II-20-12).

No entanto, ao analisar as micrografias inclinadas, notou-se que as nanoestruturas cresceram pouco se comparadas com às nanoestruturas preparadas utilizando a solução precursora I. Logo, foi possível sugerir que o excesso de OH^- e a presença de cátion Na^+ foram fatores que impediram o crescimento de nanoestruturas de ZnO.

A importância do pH da solução precursora foi estudada por YAMABI e IMAI (2002). Os autores utilizaram uma solução precursora ZnSO_4 e como fonte de NH_4^+ diversos compostos de amônio. A formação de nanoestruturas de ZnO ocorre preferencialmente na faixa de pH de 11 a 12,5 independente da fonte de NH_4^+ . Entretanto quando se considera a proporção $\text{Zn}^{+2}:\text{NH}_4^+$ observaram a necessidade de uma proporção de 1:30 na faixa de pH citada. Para a proporção de 1:20 a formação de ZnO ocorre em pH de 9 a 10,5.

Durante o crescimento de nanoestruturas de ZnO no processo utilizado neste trabalho houve a nucleação heterogênea de ZnO nas paredes do béquer e, portanto, ocorreu a nucleação homogênea, formando uma película na superfície da solução. Aproveitou-se este material particulado para a montagem de células pela técnica *doctor blade*.

A Figura 31 mostra as micrografias do ZnO particulado filtrado das soluções de crescimento. Este material particulado foi utilizado para a preparação das DSSCs.

Figura 33 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pós utilizados na preparação dos fotoanodos pela técnica Doctor Blade, sendo: a) amostra DB-AC-1 preparada com o sal obtido a partir do sal precursor ZnAc ; b) amostra DB-Cl-1, originada do sal precursor ZnCl_2 ; c) amostra DB-Nit-1, obtida a partir do sal $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; d) amostra DB-Sulf-1, preparada com o sal ZnSO_4 e originada solução precursor I; e) amostra DB-Sulf-2, obtida a partir do sal precursor ZnSO_4 e da solução precursor II.

a)

b)

c)

d)

e)

Fonte: autor da dissertação.

A Figura 31 revela que, assim como os filmes nanoestruturados, os pós, decorrentes da nucleação homogênea, também, exibiram diferentes morfologias de acordo com os sais utilizados, porém neste caso as diferenças foram mais significativas.

Observando-se as Figuras 31a, 31b e 31c, notou-se que os aglomerados foram formados por nanoestruturas 1D aderidas a uma placa mais compacta que possivelmente tenha sido formada pela película observada na superfície da solução.

Na Figura 31a, foi possível ver que além de placas espessas, a amostra DB-Ac-1 apresentou estruturas esféricas as quais se assemelham a bolas de algodão. As Figuras 31b e 31c mostraram que tanto a amostra DB-Cl-1 quanto a DB-Nit-1 apresentaram-se o crescimento de nanoestruturas sobre as placas com morfologia de nanobastões. Porém, na primeira amostra notou-se que os nanobastões formaram aglomerados, enquanto na segunda, os nanobastões mostraram-se mais orientados.

O material obtido utilizando o sulfato de zinco como precursor produziu pós bastante distintos em função do tipo de solução precursora utilizada. O pó exibido na Figura 31d possui partículas sem forma definida, enquanto a Figura 31e revelou um pó com diversas morfologias, podendo ser observadas placas extremamente finas e nanoestrelas coalescidas. Diferentemente dos outros sais de zinco utilizados como precursores, não há a formação de uma placa mais densa.

McBRIDE et al. (2003) postularam que para a formação de nanoestruturas do tipo nanoestrelas, primeiro há uma explosão curta de núcleos a partir do uso de uma solução supersaturada, seguida de um crescimento lento de partículas. Os resultados apresentados aqui sugerem que o sódio presente na solução precursora II contribuiu para a formação de núcleos de ZnO.

5.2.3 Microscopia de força atômica

A análise por microscopia de força atômica, Figura 32, permitiu avaliar a rugosidade superficial das amostras. O valor médio da rugosidade foi calculado utilizando o software NanoScope Analysis 1.5 e é apresentado na Tabela 11.

Figura 34 - Imagens bidimensionais de microscopia de força atômica no modo contato intermitente, onde: a) amostra Ac-I-20-12; b) amostra Cl-I-20-12; c) amostra Nit-I-20-12; d) amostra Sulf-II-20-12.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 11 -- Valores de rugosidade dos filmes obtidas por meio de processamento das imagens de microscopia eletrônica de varredura utilizando o software NanoScope Analysis 1.5.

Amostra	Rugosidade (nm)
Ac-I-20-12	327
Cl-I-20-12	452
Nit-I-20-12	571
Sulf-II-20-12	292

Fonte: autor da dissertação.

Ao analisar a Figura 32, notou-se uma semelhança entre as imagens de MEV e de AFM para todas as amostras. As amostras Ac-I-20-12 e Cl-I-20-12, Figuras 32a e 32b, respectivamente, apresentaram maior rugosidade, o que está em concordância com as micrografias obtidas por MEV. A rugosidade da amostra Nit-I-20-12 permitiu inferir que as placas de ZnO observadas entre os nanobastões aumentaram o espaço entre eles, quando comparada com a amostra Ac-I-20-12 (Figura 32a).

A rugosidade superficial do filme, assim como a espessura, é um fator significativo, uma vez que está relacionada com a área superficial. Assim, amostras pouco rugosas podem impedir a permeação do corante entre as estruturas presentes no filme.

A Figura 32 reforça que as nanoestruturas presentes no filme preparado com a solução precursora de ZnSO_4 possuíam tamanho menor que as demais, uma vez que a área de todas as imagens foi de $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$, porém ocorreu um número maior de estruturas presentes na imagem desta amostra.

5.2.4 Fluorescência de raios X

Apesar do termo utilizado no software ser espessura a análise por FRX fornece a quantidade de massa por área. Os resultados da análise por FRX, tanto da semente quanto das amostras, estão apresentados na Tabela 12. Para efeito de comparação são reapresentados os valores de espessura estimados por MEV e rugosidade obtidos por AFM.

Tabela 12 - Valores de espessura obtidos por FRX, espessura medida por microscopia eletrônica de varredura e rugosidade estimada por microscopia de força atômica.

Amostra	FRX	MEV	Densidade	Rugosidade (nm)
	$\mu\text{g cm}^{-2}$	μm	$\mu\text{g cm}^{-3}$	
Semente	0,174	$\sim 1^*$	17,4	-
Ac-I-20-12	0,213	8,32	25,6	327
Cl-I-20-12	0,232	$4,94 \pm 0,20$	47,0	452
Nit-I-20-12	0,250	$6,07 \pm 0,29$	41,2	571
Sulf-II-20-12	0,196	$1,78 \pm 0,16$	110,1	292

* Valor médio verificado em trabalhos realizados pelo grupo de trabalho.

Fonte: autor da dissertação.

A densidade volumétrica aparente foi avaliada a partir da “espessura” obtida pela análise de FRX e o comprimento da nanoestrutura medido por MEV/MEV-FEG. A amostra Ac-I-20-12, que possui uma morfologia de nanobastões com comprimentos da ordem de 8 μm foi a que apresentou menor densidade, portanto, pode-se inferir ser a com maior área específica superficial.

As amostras Cl-I-20-12 e Nit-I-20-12 apresentaram densidade semelhantes, apesar das morfologias serem distintas, Figuras 25b e 26b. Este resultado sugeriu que na amostra Nit-I-20-12 as nanoestruturas agregadas aos nanobastões foram mais densas próximas a camada semente.

A alta densidade aparente da amostra Sulf-II-20-12 decorre da formação de um filme compacto como pode-se inferir por sua baixa rugosidade superficial.

5.3 Sensibilização dos fotoanodos

A etapa de sensibilização do semicondutor é a mais demorada na fabricação da DSSC, inúmeros são os estudos nesta área para encontrar o tempo ideal que permita a obtenção de uma monocamada de corante sobre toda a superfície do óxido semicondutor.

A técnica de eletroforese para moléculas iônicas, como é o caso do Eosin Y, foi estudada neste trabalho. A Figura 33 apresenta as curvas de eletroforese obtidas durante o processo de adsorção do corante.

Figura 35 - Curvas de eletroforese obtidas na adsorção do Eosin-Y ao ZnO.

Fonte: autor da dissertação.

A adsorção do Eosin Y pelo ZnO ocorre preferencialmente por ligações entre o grupo carboxílico e a superfície (10 $\bar{1}$ 0) (HOSONO et al., 2004). A amostra Sulf-II-20-12 possui os maiores valores de tensão indicando que as moléculas de Eosin-Y necessitaram de maior potência para serem adsorvidas, sugerindo que o acesso as faces (10 $\bar{1}$ 0) do ZnO foi mais complexo. As amostras Cl-I-20-12 e Nit-I-20-12, que exibiram uma estrutura de botões de rosa e nanobastões recoberto com placas apresentaram uma taxa de adsorção do corante constante. O comportamento da curva tensão x tempo da amostra Ac-I-20-12 sugeriu que o mecanismo (no caso de nanobastões longos e ortogonais ao substrato) de adsorção inicia-se na camada mais interna próxima a camada semente, e posteriormente nas faces laterais dos nanobastões.

Na Figura 34 estão apresentadas as curvas de absorbância do Eosin Y desorvido das nanoestruturas e da solução etanólica de Eosin Y sal utilizada como padrão, nos comprimentos de onda entre 450 nm e 600 nm.

Figura 36 - Espectros de absorção de luz entre os comprimentos de onda 450 nm e 600 nm das soluções de Eosin Y sal desorvido das nanoestruturas (linhas contínuas) e solução etanólica de Eosin Y sal (linha tracejada preta).

Fonte: autor da dissertação.

Notou-se que o espectro da solução etanólica de Eosin Y sal possuía um pequeno deslocamento quando comparado ao valor teórico, o centro da banda de em 517 nm, atribuiu-se este deslocamento à problemas instrumentais.

Os espectros referentes as soluções dessorvidas das amostras também apresentam deslocamento do centro da banda em relação a solução de Eosin Y, atribuído a uma interação entre o corante e a superfície catiônica do ZnO com formação de dímeros com o Zn^{2+} que são dessorvidos junto com o corante. (GAN et al., 2009; AL-KAHLOUT et al., 2015; AZPIROZ e DE ANGELIS, 2014)

A Tabela 13 apresenta a quantidade de corante dessorvido das amostras que foi calculada por interpolação em uma curva de calibração.

Tabela 13 - Concentração de corante dessorvido da superfície das nanoestruturas.

Amostra	Corante ($10^{-6} \text{ M cm}^{-2}$)
Ac-I-20-12	2,1287
Cl-I-20-12	2,0230
Nit-I-20-12	1,6315
Sulf-II-20-12	0,8487

Fonte: autor da dissertação.

Pode ser observado na amostra Nit-I-20-12, que apesar dos nanobastões terem sido preponderantes e o filme ser mais espesso, a quantidade de corante adsorvido foi menor que da amostra Cl-I-20-12. Este resultado sugeriu que as placas de ZnO impediram a adsorção do corante aos nanobastões, entretanto, na amostra produzida com ZnCl_2 , a quantidade de placas finas que formaram os botões de rosa permitiram maior adesão do corante.

GAN et al. (2009) prepararam um filme híbrido de ZnO/Eosin Y utilizando o método de eletrodeposição onde foram obtidos filmes com espessuras entre 0,45 μm e 3,2 μm . Neste caso, eles demonstram que a máxima quantidade de corante adsorvido nas nanoestruturas não ocorreu na nanoestrutura mais espessa, uma vez a concentração de corante foi de $3,58 \times 10^{-8} \text{ M cm}^{-2}$ para o filme com espessura de 0,45 μm , e $3,22 \times 10^{-8} \text{ M cm}^{-2}$ para o filme de 3,2 μm . Neste trabalho, a maior concentração de corante adsorvido nas nanoestruturas foi de $5,53 \times 10^{-8} \text{ M cm}^{-2}$ para a amostra de 2,6 μm de espessura.

KHADTARE et al. (2014) obtiveram fotoanodos de ZnO utilizando o técnica *doctor blade* os quais foram imersos em uma solução de Eosin Y $6 \times 10^{-4} \text{ M}$ por um período entre 20 h e 24 h para a realizar a adsorção do corante nas

nanoestruturas, onde demonstram que a concentração de corante na superfície do filme foi de $4,1 \times 10^{-7} \text{ M cm}^{-2}$.

Os resultados obtidos neste trabalho, quando comparados a literatura, demonstraram que a quantidade de corante adsorvida foi de uma a duas ordens de grandeza maior, sugerindo a formação de uma dupla camada de corante sobre a superfície do óxido semiconductor.

5.4 Caracterização das células solares sensibilizadas por corante

As curvas corrente-tensão para determinação dos parâmetros elétricos das DSSCs montadas com os fotoanodos das amostras AC-I-20-8, CI-I-20-8, Nit-I-20-8, DB-Ac-1, DB-CI-1, DB-Nit-1, DB-Sulf-1 são apresentadas nas de Figuras 35 a 37. A Tabela 14 apresenta os parâmetros elétricos obtidos a partir das curvas corrente-tensão.

Figura 37 - Curvas de corrente-tensão e potência sob iluminação obtidas para a amostra Ac-I-20-8 de filme nanoestruturado*.

*Não foi possível elaborar uma DSSC com material particulado devido ao confinamento pela covid-19.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 38 - Curva corrente-tensão sob iluminação obtida para as amostras a) CI-I-20-8 fotoanodo de filme nano estruturado e b) DB-CI-1 fotoanodo confeccionado com material particulado.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 39 - Curva corrente-tensão sob iluminação obtida para as amostras a) Nit-I-20-8 fotoanodo de filme nano estruturado e b) DB-Nit-1 fotoanodo confeccionado com material particulado.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 40 - Curva corrente-tensão sob iluminação obtida para a amostra DB-Sulf-1 confeccionado com material particulado.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 14 - Parâmetros V_{oc} , J_{sc} , FF e η das células solares sensibilizadas por corante.

Célula	V_{oc} (10^{-3} V)	J_{sc} (mA cm $^{-2}$)	FF	η (%)
Ac-I-20-8	615 ± 5	$0,378 \pm 0,036$	$0,44 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$
Cl-I-20-8	701 ± 5	$0,393 \pm 0,036$	$0,48 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,02$
DB-Cl	717 ± 5	$0,524 \pm 0,036$	$0,58 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$
Nit-I-20-8	764 ± 5	$0,341 \pm 0,036$	$0,42 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$
DB-Nit	692 ± 5	$0,584 \pm 0,036$	$0,57 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,02$
DB-Sulf-1	680 ± 5	$0,652 \pm 0,036$	$0,67 \pm 0,03$	$0,71 \pm 0,02$

Fonte: autor da dissertação.

A caracterização das DSSCs apresentou resultados promissores. As DSSCs com fotoanodos de filmes nanoestruturados: AC-I-20-8, Cl-I-20-8 e Nit-I-20-8 apresentaram resultados de eficiência semelhante entre si. Entretanto, os valores de V_{oc} e J_{sc} apresentaram diferenças significativas, que também puderam ser observadas nas curvas de potência nas Figuras 35, 36a e 37a. Este resultado sugeriu que os mecanismos de transporte de cargas foram influenciados pela morfologia do semicondutor de ZnO nanoestruturado.

Já as amostras DB-Nit e DB-Cl preparadas com o material particulado, filtrado dos banhos de crescimento, tiveram comportamento muito semelhante em todos os parâmetros. O material de partida, Figuras 31b e 31c, para confecção destas DSSCs apresentava semelhança morfológica, portanto, este resultado sugeriu que o processo de cominuição minimizou as diferenças morfológicas.

Observou-se, também, que a eficiência das DSSCs com fotoanodo preparado pela técnica *doctor blade* foi da ordem $\eta = 0,21 \%$, valor correspondente a aproximadamente o dobro da eficiência das células de filmes nanoestruturados.

A DSSC de sulfato de zinco alcançou os melhores resultados, tanto em eficiência ($\eta = 0,71$), assim como apresentou o melhor fator de forma ($FF = 0,67$). O pó usado na confecção deste fotoanodo apresentava antes da cominuição aglomerados de menor tamanho, portanto o processo de cominuição não alterou de maneira significativa sua morfologia.

6 CONCLUSÕES

A utilização do método SILAR com 20 ciclos de repetições permitiu a obtenção de uma camada semente com boa adesão ao substrato de FTO, com sementes em formato colunar e densidade superficial que proporcionou o crescimento posterior de diferentes nanoestruturas por CBD.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a densidade superficial da semente foi fator determinante na morfologia das nanoestruturas de ZnO crescidas pelo CBD.

O método CBD proporcionou a formação de filme nanoestruturado monofásico de ZnO com estrutura cristalina hexagonal, os quais apresentaram-se orientados em maior ou menor grau na direção <002> independente das soluções precursoras utilizadas.

Os sais de acetato, cloreto e nitrato de zinco, em soluções isentas de outros cátions, produziram nanoestruturas de ZnO com morfologias distintas, demonstrando a influência dos ânions presentes na solução independente de sua participação nas reações de formação do ZnO.

Dentre as soluções precursoras estudadas, o crescimento realizado com a solução contendo outro cátion (Na^+) não apresentou espessura necessária para uso como óxido semiconductor em fotoanodos para DSSCs.

O estudo do tempo de crescimento no CBD, na configuração experimental utilizada neste trabalho, mostrou que o método tem um limite de crescimento da ordem de 10 μm .

Os parâmetros usados para a adsorção do Eosin Y por eletroforese não produziram uma monocamada de corante sobre o óxido semiconductor de ZnO.

As DSSCs confeccionadas com os materiais produzidos como fotoanodo nanoestruturado mostraram que os mecanismos de transporte de cargas foram influenciados pela morfologia do semiconductor de ZnO.

O material particulado originário dos sais de cloreto e nitrato de zinco possuem morfologia semelhante após a cominuição resultando em DSSCs semelhantes.

A DSSC do pó de sulfato de zinco apresentou os melhores parâmetros elétricos e a maior eficiência $\eta = 0,71 \pm 0,02 \%$.

Para trabalhos futuros, sugere-se o estudo mais aprofundado acerca dos fotoanodos preparados utilizando o método *Doctor Blade*, a fim de analisar a eficiência das DSSCs produzidas com estes fotoanodos, e comparar as duas técnicas de obtenção de filmes de ZnO. Além disso, há a necessidade de avaliação de outros corantes para a produção das células solares.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-KAHLOUT, A. M.; EL-GHAMRI, H. S.; DAHOUDI, N. AL; EL-AGEZ, T. M.; TAYA, S. A.; ABDEL-LATIF, M. S.. A comparative study: Synthetic dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. **Turkish Journal of Physics**, v. 39, n. 3, p. 272–279, 2015.

AMALRAJ, A. S.; SENGUTTUVAN, G. Effect of multiple dipping of SILAR deposited ZnO thin films by physico-chemical process. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 5, p. 2035–2040, 2014.

ANANDAN, S. Recent improvements and arising challenges in dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 9, p. 843–846, 2007.

ARIOSIA, D.; ELHORDOY, F.; DALCHIELE, E. A.; MAROTTI, R. E.; STARI, C.. Texture vs morphology in ZnO nano-rods: On the x-ray diffraction characterization of electrochemically grown samples. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 12, 2011.

AZPIROZ, J. M.; DE ANGELIS, F. DFT/TDDFT study of the adsorption of N3 and N719 dyes on ZnO(1010) surfaces. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 31, p. 5885–5893, 2014.

BAVISKAR, P. K.; NIKAM, P. R.; GARGOTE, S. S.; ENNAOUI, A.; SANKAPAL, B. R. Controlled synthesis of ZnO nanostructures with assorted morphologies via simple solution chemistry. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 551, p. 233–242, 2013.

BHAND, S.; SALUNKE-GAWALI, S. Amphiphilic photosensitizers in dye sensitized solar cells. **Inorganica Chimica Acta**, v. 495, n. January, p. 118955, 2019.

CALBO, J. Dye-sensitized solar cells: past, present and future. In: YANG, X.. **Photoenergy and thin film materials**. 1st edition. Beverly: Scrivener Publishing LLC, 2019

CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 5, p. 676–677, 1954.

CHU, J. B.; HUANG, S. M.; ZHANG, D. W.; BIAN, Z. Q. Nanostructured ZnO thin films by chemical bath deposition in basic aqueous ammonia solutions for photovoltaic applications. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 95, n. 3, p. 849–855, 2009.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Anuário Estatístico de Energia 2019**: ano base 2018. Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-160/topico-168/Anu%C3%A1rio_2019_WEB.pdf> Acesso em: 20 mar 2020

ENNAOUI, A.; WEBER, M.; SCHEER, R.; LEWERENZ, H.J. Chemical-bath ZnO buffer layer for CuInS₂ thin-film solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 54, p.277-286, 1998.

FANG, X.; PENG, L.; SHANG, X.; ZHANG, Z. Controlled synthesis of ZnO branched nanorod arrays by hierarchical solution growth and application in dye-sensitized solar cells. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 19, p. 6307–6312, 2011.

GALEGO, E.; SERNA, M. M.; RAMANATHAN, L. V. A new route to grow ZnO seed layer using the SILAR method. **Technical Proceedings of the 2013 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2013**, v. 3, n. 1, p. 509–512, 2013.

GAN, X.; LI, X.; GAO, X.; HE, X.; ZHUGE, F. Deposition potential dependence of ZnO-eosin Y hybrid thin films prepared by electrochemical deposition and their photoelectrochemical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 2–3, p. 920–925, 2009.

GAO, X. D.; LI, X. M.; YU, W. D.; LI, L.; PENG, F.; ZHANG, C. Y.. Microstructure analysis and formation mechanism of ZnO nanoporous film via the ultrasonic irradiation mediated SILAR method. **Journal of Crystal Growth**, v. 291, n. 1, p. 175–182, 2006.

GOETZBERGER, A.; HOFFMANN, V. U.. **Photovoltaic solar energy generation**. Berlin: Springer, 2005.

GOVENDER, K.; BOYLE, D. S.; KENWAY, P. B.; O'BRIEN, P.. Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution? **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 16, p. 2575–2591, 2004

GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews** v. 4, p. 145–153, 2003.

HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H.. Dye-sensitized solar cells. **Chem. Rev.**, v. 110, p. 6595-6663, 2010.

HE, Y.; HU, J.; XIE, Y. High-efficiency dye-sensitized solar cells of up to 8.03% by air plasma treatment of ZnO nanostructures. **Chem. Commun.**, v. 51, p. 16229-16232, 2015

HORA, C.; SANTOS, F.; SALES, M. G. F.; IVANOU, D.; MENDES, A.. Dye-Sensitized Solar Cells for Efficient Solar and Artificial Light Conversion. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 15, p. 13464–13470, 2019.

HOSONO, E.; FUJIHARA, S.; KIMURA, T.. Synthesis, structure and photoelectrochemical performance of micro/nano-textured ZnO/eosin Y electrodes, **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 2287-2293, 2004.

JACOBS, K.; BALITSKY, D.; ARMAND, P.; PAPET, P.. Low-temperature chemical bath deposition of crystalline ZnO. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 3, p. 333–338, 2010.

JAMBURE, S. B.; PATIL, A. R.; DESHPANDE, A. R.; LOKHANDE, C. D.. A comparative study of physico-chemical properties of CBD and SILAR grown ZnO thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 49, n. 1, p. 420–425, 2014.

JIMENEZ-GONZALEZ, A. E.; NAIR, P. K. Photosensitive ZnO thin films prepared by the chemical deposition method SILAR. **Semiconductor Science and Technology**, v. 10, n. 9, p. 1277–1281, 1995.

JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, A.; SUÁREZ-PARRA, R. Effect of heat treatment on the properties of ZnO thin films prepared by successive ion layer adsorption and reaction (SILAR). **Journal of Crystal Growth**, v. 167, n. 3–4, p. 649–655, 1996.

KAKIUCHI, K.; SAITO, M.; FUJIHARA, S. Fabrication of ZnO films consisting of densely accumulated mesoporous nanosheets and their dye-sensitized solar cell performance. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 8, p. 2026–2030, 2008.

KANMANI, S. S.; RAMACHANDRAN, K.; UMAPATHY, S. Eosin yellowish dye-sensitized ZnO nanostructure-based solar cells employing solid PEO redox couple electrolyte. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1–9, 2012.

KAWANO, T.; IMAI, H. Fabrication of ZnO Nanoparticles, with Various Aspect Ratios through Acidic and Basic Routes. **Crystal Growth & Design**, v. 6, n. 4, p. 1054-1056, 2006.

KHADTARE, S. S.; JADKAR, S. R.; HUI, K. N.; MANE, R. S.; PATHAN, H. M.. Eosin-Y (EY), rose bengal (RB) and EY-RB sensitized ZnO solar cells. **Proceedings of 2014 International Renewable and Sustainable Energy Conference, IRSEC 2014**, p. 97–99, 2014.

KULKARNI, S. B.; PATIL, U. M.; SALUNKHE, R. R.; JOSHI, S. S.; LOKHANDE, C. D.. Temperature impact on morphological evolution of ZnO and its consequent effect on physico-chemical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 8, p. 3486–3492, 2011.

KUMAR, R. S.; SUDHAGAR, R.; SATHYAMOORTHY, R.; MATHESWARAN, P.; KANG, Y. S.. Direct assembly of ZnO nanostructures on glass substrates by chemical bath deposition through precipitation method. **Superlattices and Microstructures**, v. 46, n. 6, p. 917–924, 2009.

KUMAR, R. S.; SATHYAMOORTHY, R.; MATHESWARAN, P.; SUDHAGAR, P.; KANG, Y. S.. Growth of novel ZnO nanostructures by soft chemical routes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 506, n. 1, p. 351–355, 2010.

KUMAR, R.; UMAR, A.; KUMAR, G.; NALWA, H. S.; KUMAR, A.; AKHTAR, M. S.. Zinc oxide nanostructure-based dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 9, p. 4743–4795, 2017.

LOKHANDE, C. D.; PATHAN, H. M.; GIER SIG, M; TRIBUTSCH; H.. Preparation of $Zn_x(O,S)_y$ thin films using modified chemical bath deposition method. **Applied Surface Science**, v. 187, n. 1–2, p. 101–107, 2002.

LOKHANDE, C.D.; GONDKAR, P.M.; MANE, R.S.; SHINDE, V.R.; HAN, S.H. CBD grown ZnO-based gas sensors and dye-sensitized solar cells. **Journal of Alloy and Compounds**. v. 475, p. 304-311, 2009.

LIU, X.; FANG, J.; LIU, Y.; LIN, T.. Progress in nanostructured photoanodes for dye-sensitized solar cells. **Frontiers of Materials Science**, v. 10, n. 3, p. 225–237, 2016.

LOPES, A. F.. **Síntese e caracterização de novos corantes sensibilizadores de células solares**. 2015. 66 p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

LUPAN, O.; SHISHIHIYANU, S.; URSAKI, V.; KHALLAF, H.; CHOW, L.; SHISHIYANU, T.; SONTEA, V.; MONAICO, E.; RAILEAN, S. Synthesis of nanostructured Al-doped zinc oxide films on Si for solar cells applications. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, p. 1417-1422, 2009

MANE, R. S.; LOKHANDE, C. D. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 65, p1–31, 2000.

MCBRIDE, R. A.; KELLY, J. M.; MCCORMACK, D. E. Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1196–1201, 2003

MEMARIAN, N.; CONCINA, I.; BRAGA, A.; ROZATI, S. M.; VOMIERO, A.; SBERVEGLIERI, G.. Hierarchically assembled ZnO nanocrystallites for high-efficiency dye-sensitized solar cells. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 51, p. 12321–12325, 2011.

MINOURA, H.; YOSHIDA, T.; Electrodeposition of ZnO/Dye hybrid thin films for dye-sensitized solar cells, **Electrochemistry**, v. 76, n. 2, p. 109-117, 2008.

MOHIUDDIN, O.; OBAIDULLAH, M.; SABAH, C. Improvement in dye sensitized solar cells from past to present. **Optical and Quantum Electronics**, v. 50, n. 10, p. 1–28, 2018.

NING, Z.; TIAN, H.. Photovoltage improvements for dye-sensitized solar cells. In: TRAVINO, M. R.. **Dye-sensitized solar cells and solar performance**. New-York: Nova Science Publishers, Inc, 2012, p. 71-97.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M.. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, p. 737-740, 1991.

PATHAN, H. M.; LOKHANDE, C. D. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. **Bulletin of Materials Science**, v. 27, n. 2, p. 85–111, 2004

POORNAJAR, M.; MARASHI, P. M.; FATMEHSARI, D. H.; ESFAHANI, M. K.. Synthesis of ZnO nanorods via chemical bath deposition method: The effects of physicochemical factors. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 173–184, 2016.

PORTILLO, M. C.; MORENO, O. P.; O.; PÉREZ, R. G.; GARCÍA, M. E. A.; HERNÁNDEZ, M. H.; Solís SAUCEDA, S. S.; BUSTAMANTE, F. J. M.; GUTIÉRREZ, M. H.. Structural and optical properties of ZnO nanocrystals growth by the chemical bath deposition. **Optik**, v. 157, p. 125–133, 2018.

PRAKASH, T. Review on nanostructured semiconductors for dye sensitized solar cells. **Electronic Materials Letters**, v. 8, n. 3, p. 231–243, 2012.

RAJ, C. C.; PRASANTH, R. A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 317, p. 120–132, 2016.

SALEEM, M.; FANG, L.; SHAUKAT, S. F.; AHMAD, M. A.; RAZA, R.; AKHTAR, M. N.; JAMIL, A.; ASLAM, S.; ABBAS, G.. Structural and photovoltaic characteristics of hierarchical ZnO nanostructures electrodes. **Applied Surface Science**, v. 334, p. 145–150, 2015

SELOPAL, G. S.; MEMARIAN, N.; MILAN, R.; CONCINA, I.; SBERVEGLIERI, G.; VOMIERO, A.. Effect of blocking layer to boost photoconversion efficiency in ZnO dye-sensitized solar cells. **Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 14, p. 11236–11244, 2014

SENADOS, K. M.; ALGUNO, A. C. Two-stage Process on the Growth of High-density Zinc Oxide Nanostructures via Chemical Bath Deposition on Glass Substrates. **Mindanao Journal of Science and Technology**, v. 15, p. 1–11, 2017.

SEPULVEDA-GUZMAN, S.; REEJA-JAYAN, B.; DE LA ROSA, E.; TORRES-CASTRO, A.; GONZALEZ-GONZALES, V.; JOSE-YACAMAN, M. Synthesis of assembled ZnO structures by precipitation method in aqueous media. **Materials Chemistry and Physics**, v.115, p.172-178, 2009.

SHARMA, K.; SHARMA, V.; SHARMA, S. S. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. **Nanoscale Research Letters**, v. 13, 2018.

SHINDE, V. R.; GUJAR, T. P.; LOKHANDE, C. D. Studies on growth of ZnO thin films by a novel chemical method. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 12, p. 1055–1061, 2007.

SILVA, M. N.. **Formação e crescimento de óxido de zinco e óxido de zinco dopado com cobre**. 2015. p. 147. Tese (Doutorado em Química) Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

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

SURESH, S.; PANDIKUMAR, A.; MURUGESAN, A.; RAMARAJ, R.; RAJ, S. P.. Metal-free low-cost organic dye-sensitized ZnO-nanorod photoanode for solid-state solar cell. **Materials Express**, v. 1, n. 4, p. 307–314, 2011.

TAHIR, M. B.; JAVAD, H.; NADEEM, K.; MAJID, A.. ZnO thin films: Recent development, future perspectives and applications for dye sensitized solar cell. **Surface Review and Letters**, v. 25, n. 7, 2018.

TAN, S. T.; UMAR, A. A.; UMAR, M. I. A.; GINTING, R. T.; YAHAYA, M.; YAP, C. C.; SALLEH, M. M.; MAJLIS, B. Y.; NAUMAR, F. Y.. Preparation of patterned graphene-ZnO hybrid nanoflower and nanorods on ITO surface. **AIP Conference Proceedings**, v. 1571, n. 2013, p. 54–58, 2013

TANG, Q. ; DUAN, J.; DUAN, Y.; HE, B.; YU, L Recent advances in alloy counter electrodes for dye-sensitized solar cells. A critical review. **Electrochimica Acta**, v. 178, p. 886–899, 2015.

THAVASI, V.; RENUGOPALAKRISHNAN, V.; JOSE, R.; RAMAKRISHNA, S.. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 63, n. 3, p. 81–99, 2009.

TRIBUTSCH, H.; CALVIN, M.. Electrochemistry of excited molecules: photo-electrochemical reactions of chlorophylls. **Photochemistry and Photobiology**, v. 14, n. 2, p. 95-112, 1971.

VILLALVA, M. G. **Energia solar fotovoltaica: conceitos e aplicações**. 2.ed. São Paulo: Érica, 2015.

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

WANG, M.; GRÄTZEL, C.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M.. Recent developments in redox electrolytes for dye-sensitized solar cells. **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 11, p. 9394–9405, 2012.

XU, C.; WU, J.; DESAI, U.V.; GAO, D. Multilayer assembly of nanowire arrays for dye-sensitized solar cell. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 8122-8125, 2011.

YAMABI, S.; IMAI, H.. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. **J. Mater. Chem.**, v. 12, p. 3773-3778, 2002.

YE, M.; WEN, X.; WANG, M.; IOCOZZIA, J.; ZHANG, N.; LIN, C.; LIN, Z.. Recent advances in dye-sensitized solar cells: From photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. **Materials Today**, v. 18, n. 3, p. 155–162, 2015.

YUASA, T.; KAWAKAMI, R.; SATO, Y.; MORI, Y.; ADACHI, M.; YOSHIKADO, S.. Dye adsorption for dye-sensitized solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 102, p. 2–7, 2012.

ZHANG, R.; KUMAR, S.; ZOU, S; KERR, L. L.. High-density vertically aligned ZnO rods with a multistage terrace structure and their improved solar cell efficiency. **Crystal Growth and Design**, v. 8, n. 2, p. 381–383, 2008.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**