

Projeto de Pesquisa Científica

**Construção e estudo de células solares sensibilizada por corante com fotoanodo de ZnO nanoestruturado.**

*Eguiberto Galego*

Programa7: Materiais e Nanotecnologia

Atividade: 750 - Nanomateriais

**1. Qualificação do Problema:**

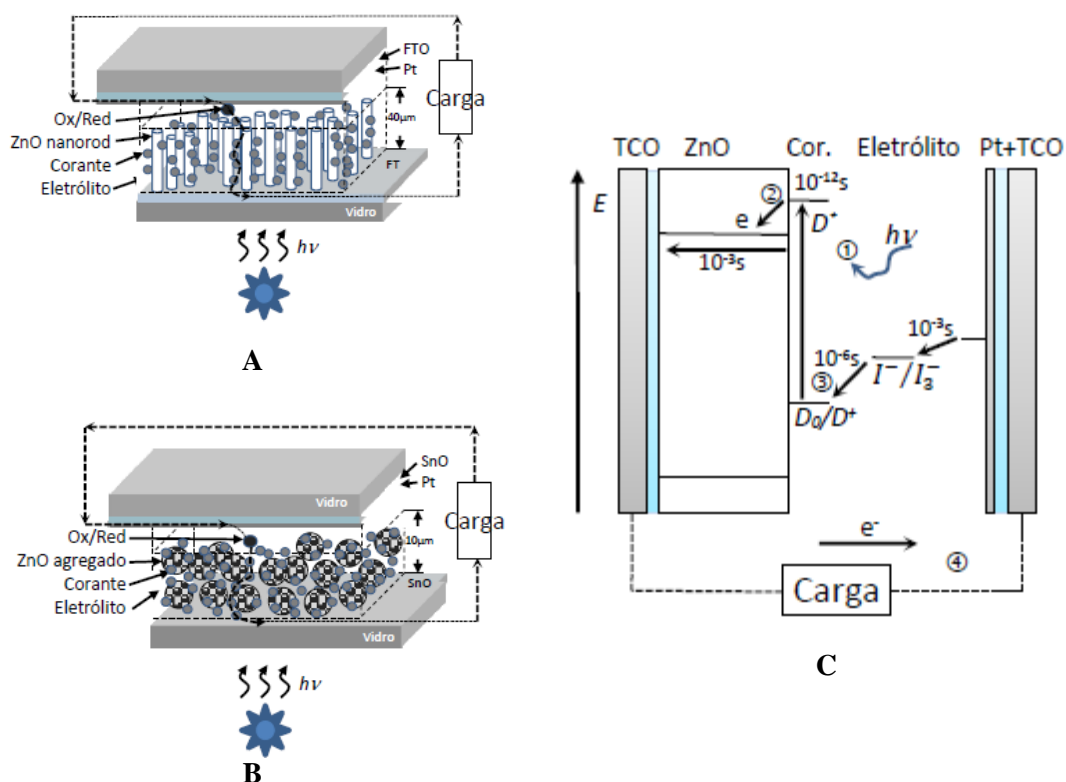
Nas últimas décadas a busca por fontes de energias limpas, como a energia eólica ou solar, tem se intensificado em decorrência da necessidade de limitar a emissão de poluentes produzidos por outras fontes de energia. No Brasil a capacidade instalada de geração de energia solar aumentou de 1 MW, em 2010, para 15 MW, em 2015 [1]. Uma das vantagens no uso da energia solar é a possibilidade de geração domiciliar (microgeração). Neste 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 feito na sua aquisição.

Inicialmente, um dos fatores no custo do sistema de microgeração é o sistema de armazenamento da energia gerada ao longo do dia para posterior utilização. Neste sentido, mundialmente e a partir de 2012 no Brasil tem sido adotado o sistema de compensação de energia elétrica [2], no qual a energia gerada e não consumida pelo microgerador é injetada na rede elétrica gerando créditos que serão abatidos do consumo posterior, eliminando-se assim a necessidade de armazenamento local da energia. Portanto, atualmente busca-se a racionalização do sistema gerador, a qual pode ser obtida pela diminuição do custo ou pelo aumento da eficiência do gerador de energia solar.

No caso das células solares a maior eficiência é apresentada pelas células de primeira e de segunda geração (Si monocristalino e filmes finos), porém estas são células de alto custo [3]. Neste cenário, as pesquisas em células de terceira geração têm merecido grande atenção, e particularmente, a célula solar sensibilizada por corante ou DSSC (do inglês, *dye-sensitized solar cell*), por apresentar baixo custo econômico e utilizar componentes não tóxicos, além a possuir configurações que permite sua

utilização em elementos arquitetônicos, funcionais e até mesmo incorporada a roupas e acessórios, tais como: mochilas, carregadores de celular, etc...

A DSSC é uma célula que mimetiza a fotossíntese das plantas [4]. Nas Fig. 1A, 1B e 1C apresentam-se desenhos esquemáticos deste tipo de célula e dos processos envolvidos em seu funcionamento. Nesta célula quando um fóton de luz, com energia  $h\nu$ , incide sobre o corante orgânico, que foi adsorvido sobre óxido semiconductor, promove a transferência de um elétron do corante para a banda de condução do óxido semiconductor. O corante deficiente de carga regenera-se voltando ao estado fundamental pela captura de um elétron proveniente da reação de oxirredução do eletrólito. A necessidade do restabelecimento do equilíbrio de cargas do eletrólito gera uma corrente elétrica entre os eletrodos da célula. O processo global é governado pelos diferentes potenciais entre os componentes da célula e pela velocidade que ocorrem os processos descritos acima. Entretanto, podem ocorrer processos de troca de elétrons do semiconductor para o corante e para o eletrólito diminuindo a eficiência da célula [5-7].



**Figura 1:** Esquema de uma célula DSSC. A) esquema nanorods de ZnO; B) esquema com agregado de ZnO; C) esquema do funcionamento da DSSC com os respectivos tempos de reação.

Cada um dos componentes deste tipo de célula solar deve possuir características específicas que permitam a obtenção de células com alta eficiência de conversão [8], segue:

- o óxido semiconductor deve ser o mais transparente possível à luz solar e possuir um arranjo estrutural com porosidade da ordem de 50% a 60%, o que, conseqüentemente, aumenta a área superficial para adsorção do corante. A morfologia deve permitir a máxima velocidade de difusão do elétron. Os principais óxidos utilizados atualmente são:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que apresentam “*band gap*” da ordem de 3,2 eV a 3,7 eV. [9-11];
- o corante deve possuir um espectro de absorção que cubra a maior parte do espectro da luz visível (400 nm a 780 nm), e grupos químicos que permitam uma boa adsorção (ligações covalentes) ao óxido semiconductor, também, boa estabilidade química e térmica. Diversos compostos estão sendo estudados atualmente e a maior eficiência tem sido obtida com a utilização de organo-metálicos contendo rutênio. Os complexos de rutênio não são considerados materiais “*environmentally-friendly*” devido ao seu alto custo. Outros corantes têm sido estudados, como por exemplo: “*indolines*”, porém com menor eficiência [9, 12-14];
- o eletrólito tem sido o “calcanhar de Aquiles” no desenvolvimento deste tipo de célula. Os eletrólitos que apresentam maior eficiência estão em estado líquido, entretanto, estes apresentam desvantagens devido a problemas de degradação e evaporação. Eletrólitos gelatinosos e sólidos estão em estudo por diversos grupos de pesquisas, mas sua eficiência ainda é baixa [15-21];
- para a obtenção de uma maior eficiência, outros fatores relacionados a montagem das células também devem ser considerados, tais como: a) a introdução de uma camada protetora para evitar o contato entre o eletrólito e o óxido condutor do fotoânodo; b) determinação da distância ideal entre o fotoanodo e o contraeletrodo, evitando curto-circuito entre os mesmos ou aumento da resistência interna da célula e; c) materiais para confecção do contraeletrodo que aumentem a condutividade [22-28].

Células DSSC com alta taxa de eficiência de conversão (13%) empregam o  $\text{TiO}_2$  como óxido semiconductor no fotoanodo [30], considerando-se que o fotoanodo tenha sido fabricado pela técnica “*doctor blade*”, na qual é necessária uma etapa de

tratamento térmico com temperatura da ordem de 450 °C, o custo de fabricação deste componente representa 16% do valor do custo de célula. Portanto, a necessidade de reduzir este custo abre um grande campo de pesquisa nesta área.

As DSSCs utilizando o ZnO como óxido semicondutor tem apresentado menor eficiência que as de TiO<sub>2</sub>. Entretanto, sua pesquisa justifica-se por diversos fatores, tais como: a) apesar do titânio não ser um elemento raro, seu vasto campo de aplicações sugere que sua utilização deve ser vista com previdência; b) a estrutura cristalina hexagonal do ZnO permite a obtenção de diferentes tipos de morfologias para o óxido semicondutor, utilizando-se processos de sínteses econômicos; c) o ZnO apresenta maior mobilidade eletrônica de 1115 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> a 155 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> comparada com a do TiO<sub>2</sub> que é de 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, além de exibir maior tempo de vida dos elétrons e menor taxa de recombinação.

### **1.1 Estado da Arte da DSSC de ZnO:**

Até o presente momento, a DSSC, utilizando ZnO como material semicondutor no fotoanodo, com maior eficiência de conversão (8,03%) foi obtida por He *et al.* [33]. O fotoanodo foi preparado pela técnica “*doctor blade*” e tratado posteriormente com plasma de baixa temperatura, seguido por tratamento térmico a 200°C. A morfologia é descrita pelos autores como do tipo esponja, e aparentemente não se observou alterações nesta devido ao tratamento realizado por plasma. Porém, foi verificado um aumento da eficiência de conversão em função deste tratamento, o qual foi atribuído a uma redução dos processos de recombinação.

Memarian *et al.* [31] prepararam um fotoanodo com substrato de vidro recoberto com FTO (óxido de estanho dopado com flúor), 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 diâmetro médio de 270 nm. A espessura total do fotoanodo foi da ordem de 15 µm. A eficiência desta célula foi atribuída a dois fatores: maior área para adsorção do corante e; confinamento dos fótons dentro da estrutura do filme semicondutor.

Optando por utilizar a mobilidade eletrônica do ZnO para maximizar a eficiência da célula, Xu *et al.* [32] desenvolveram um filme formado por um arranjo de nanofios de ZnO obtido por banho químico. 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, e entre estas etapas 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  $\mu\text{m}$ , 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%.

Apesar do objetivo dos três trabalhos descritos acima ter sido a otimização do fotoanodo, visando o aumento da eficiência de conversão, não foi possível avaliar os resultados comparativamente entre eles, pois não há um método padronizado de fabricação das células, conforme pode ser visto na Tab. 1, anexada ao final deste projeto.

Na Tab. 1, apresenta-se resumidamente as características de células de ZnO com eficiência superior a 4%, onde é possível verificar a utilização de: a) diferentes corantes; b) composições de eletrólitos; c) condições de montagem (espaçamento e contraeletrodo); assim como, uma breve descrição da morfologia do ZnO utilizada e da espessura deste componente quanto especificada no trabalho.

## **1.2 A Otimização do Fotoanodo:**

A utilização de nanoestruturas na confecção do fotoanodo busca maximizar a velocidade do elétron dentro do óxido semicondutor evitando-se, deste modo, a ocorrência de recombinação do elétron com o corante. Nesta abordagem, o emprego de métodos químicos a baixa temperatura na obtenção do óxido semicondutor tem apresentado bons resultados. No entanto, faz-se necessária a deposição, em geral por métodos de alto-vácuo ou alta temperatura, de uma camada semente para o posterior crescimento das nanoestruturas [59]

A camada semente tem dupla função, a mesma atua como nucleadora do arranjo nanoestruturado e também como bloqueadora do processo de recombinação do elétron como o eletrólito evitando o contato com o substrato do fotoanodo. Dentro deste cenário, os proponentes deste projeto, em uma etapa inicial desenvolveram um equipamento para deposição da camada semente pelo método de adsorção e reação de camadas de íons sucessivas (SILAR) e posteriormente realizaram o crescimento de nanoestruturas de ZnO por banho químico, ambos a baixa temperatura, obtendo nanoestruturas de ZnO sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores [60] (Projeto FAPESP 2010/52109-8 – “Obtenção de Nano-eletrodos para células solares”).

O método SILAR consiste no crescimento de cristais pela deposição íon por íon. Este método foi proposto por Nicolau [61] para deposição de CdS, e consistiu, em sua versão original, na imersão de um substrato em um banho químico catiônico no qual os átomos de Cd complexados eram adsorvidos na superfície do substrato (nucleação heterogênea) e, posteriormente, o mesmo substrato foi imerso em um banho aniônico formando o CdS. Com o decorrer do tempo este método foi adaptado e modificado para utilização na deposição de filmes finos e nanoestruturas por diversos autores.

Galego *et al.* [60] 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 é então imerso em um segundo banho catiônico onde a razão Zn/íons complexantes é 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, o que permite a obtenção de uma camada compacta e fortemente aderida ao substrato de FTO.

A princípio o objetivo projeto requerido junto a FAPESP citado acima era a obtenção de um filme de ZnO com morfologia de “nanorods”, que foi obtido através do crescimento por banho químico sobre a camada semente com morfologia apropriada. Entretanto, no desenvolvimento do projeto foram obtidas diversas morfologias em função das características da camada semente e da espécie química utilizada.

## 2. Objetivos e Metas:

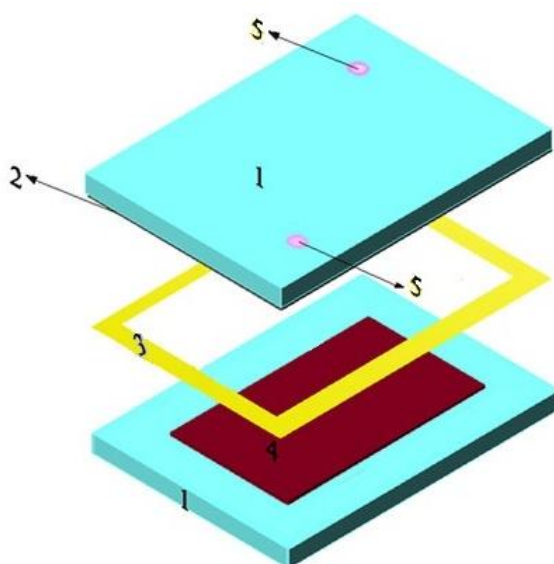
O objetivo deste projeto é fabricar células solares do tipo DSSC para estudo da influência da espessura da camada semente e dos diferentes tipos morfologias de nanoestruturas de ZnO na eficiência de conversão das DSSCs. Pretende-se, realizar a montagem das DSSCs com materiais comumente utilizados na literatura como uma configuração padrão, utilizando-se o corante N719 - Di-tetrabutylammonium *cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) e o par redox  $I^-/I_3^-$  como eletrólito

### 3. Indicadores de Acompanhamento:

Por tratar-se de um projeto de pesquisa básica, o acompanhamento da realização do projeto será realizado pela publicação de trabalhos acadêmicos em reconhecidos periódicos internacionais na área de energia solar.

### 4. Metodologia:

A construção da DSSC compõe-se de vários desafios tecnológicos, ou seja, envolve várias áreas do conhecimento. A célula solar (CS) compõe-se das seguintes partes: catodo recoberto com platina, comumente chamada de contraeletrodo (CE); anodo com filme fino de óxido semiconductor (ZnO) nanoestruturado depositado sobre o mesmo com o corante adsorvido, comumente chamada de fotoanodo (FA); eletrólito; espaçadores e; contatos elétricos. Um esquema da montagem da CS pode ser visto na Fig. 2, abaixo.



**Figura 2** - Esquema de montagem de uma DSSC. 1) Substrato: FTO; 2) CE recoberto de platina; 3) Selante; 4) Óxido semiconductor + corante: ZnO nanoestruturado com corante adsorvido (FA) ; 5) Furos de inserção do eletrólito.

#### 4.1 Montagem da célula solar (CS):

O FA será composto por uma lâmina de vidro de 3,2 mm de espessura com área de aproximadamente de (15 x 25) mm ou (20 x 30) mm. A lâmina utilizada como substrato, será adquirida com tendo uma das faces recoberta por uma fina camada de oxido de estanho dopado com flúor (FTO) com espessura de aproximadamente de 100 nm com resistividade aproximada de 15 ohms/□. Sobre esta superfície da lâmina será crescida uma camada semente, com área de 25 mm<sup>2</sup>, pela técnica adsorção e reação de

camadas de íons sucessivas. Este processo garantirá uma cobertura total da área desejada. Em seguida, por meio de deposição por banho químico, será crescida uma nanoestrutura de ZnO com aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de espessura. A morfologia desta estrutura poderá ser controlada pelos seguintes parâmetros: espécie química da solução; temperatura, pH e tempo de permanência.

Para CE será utilizado o mesmo substrato do FA. Porém, faz-se necessário recobri-lo com uma fina camada platina para aumentar a eficiência de captação de elétrons. A aplicação desta camada será feita por meio de um aerógrafo.

A adsorção do corante ao óxido semiconductor será realizada por meio de imersão do FA em solução com concentração conhecida, por tempo determinado. O corante é parte fundamental deste tipo de CS, sendo várias substâncias já testadas. O corante mais utilizado na literatura é o N719 o qual pretendemos utilizar.

O eletrólito será a "conexão elétrica" entre o CE e FA, sendo este depositado entre os eletrodos quando da união dos mesmos ou introduzido por capilaridade por furos situados no contraeletrodo. Na literatura são encontradas diversas composições com o par  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ , pretendemos utilizar uma solução contendo: LiI,  $\text{I}_2$ , 1,2 dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPII), 4-*tert*-butylpyridine em acetonitrila.

Na montagem da célula o fotoanodo e contraeletrodo estarão espelhados (dispostos um de frente para o outro) de forma diametralmente afastados para permitir uma área livre para os terminais elétricos de aproximadamente 5 mm. Será necessário a colocação de espaçadores nas bordas com espessura de 60  $\mu\text{m}$  e largura de 1mm a 3 mm, para garantir a isolamento elétrica entre os eletrodos e ao mesmo tempo manter o eletrólito confinado. Esta montagem será mantida mecanicamente estável aplicando-se adesivo ao redor na borda externa da DSSC.

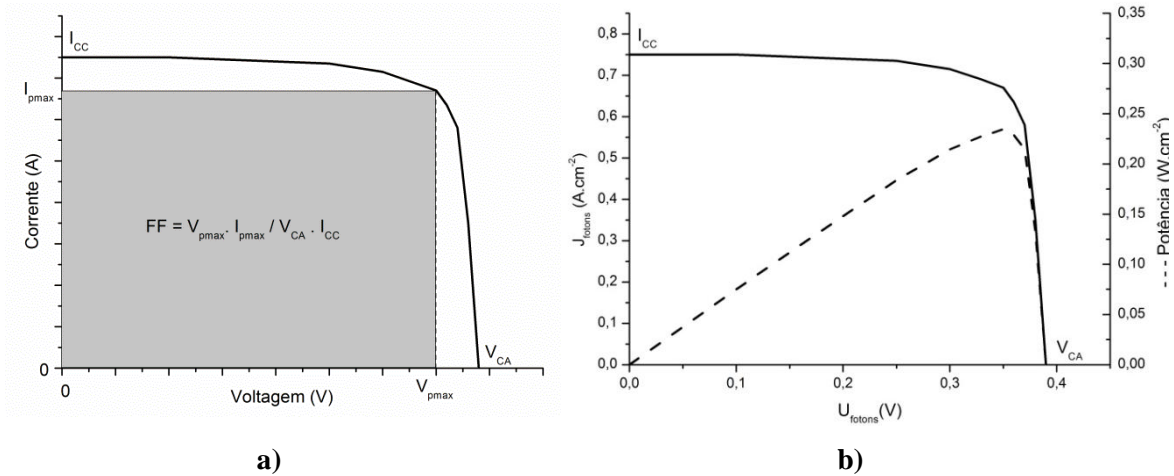
As conexões elétricas para caracterização será a área deixada como explicado no parágrafo anterior, permitindo conexão de garras elétricas tipo jacaré ou aplicação de fio condutor aderido com cola condutora.

#### **4.2 Caracterização da CS:**

Para caracterizar as CS serão feitas medidas da corrente x tensão (I-V), Fig. 3a e Fig. 3b, sobre iluminação que simula a radiação solar com potência de 1000  $\text{W}/\text{m}^2$  e espectro de irradiação simulando a camada de ar de 1,5 global (AM 1.5 G). Sobre esta mesma condição mediremos a corrente de curto-circuito e tensão em circuito aberto. Estas medidas serão feitas usando-se potenciostato com software dedicado. As



condições para a realização destas medidas estão estabelecidas no conjunto de normas EM 60904-X (X= 1 a 10).



**Figura 3:** Curvas das grandezas elétricas características de uma CS iluminada. a) Curva corrente (A) versus tensão (V) quando analisada empregando a norma EM 60904-3-1993; b) Curva Corrente normalizada pela área da CS iluminada, ou seja, a densidade de corrente -  $J_{fotons}$  ( $A \cdot cm^{-2}$ ) versus a tensão -  $U_{fotons}$  (V) medida e; curva da potencia normalizada pela área da CS iluminada ( $W \cdot cm^{-2}$ ) versus tensão medida.

Na Fig. 3a pode-se notar vários termos indicados, onde:

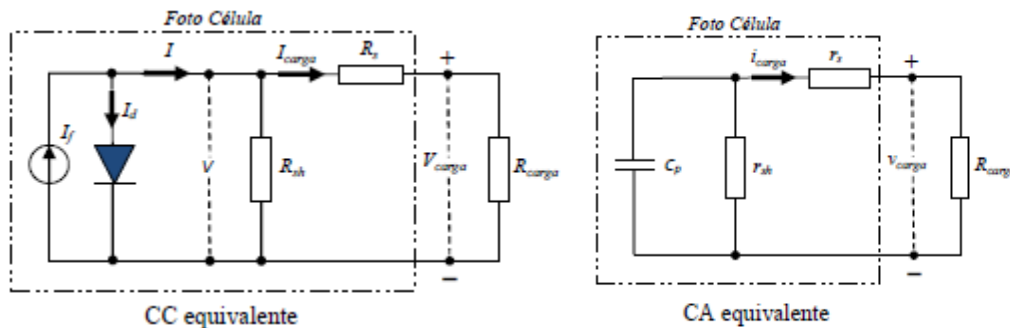
1.  $V_{CA}$ : é a tensão em circuito aberto, onde o valor da tensão aplicada é a tensão necessária para que não ocorra circulação de corrente através célula, de maneira que todos os elétrons ejetados do corante serão direcionados aos centros de recombinação. Este valor está associado ao nível de Fermi do semiconductor e ao potencial de Nernst do par redox. Assim, seu comportamento está ligado a homogeneidade da densidade de luz nos poros [49];
2.  $I_{CC}$ : é a corrente de curto circuito que circula pela célula quando a tensão aplicada aos terminais é nula, ou seja, a tensão aplicada aos terminais anula a tensão gerada pela CS. Este parâmetro está relacionado à injeção e ao transporte eletrônico dentro do filme semiconductor. Consequentemente, a quantidade de corante adsorvido, a morfologia e a quantidade de sítios de recombinação necessitam ser otimizados para se obter a melhor eficiência [49];
3.  $V_{pmax}$ : é o valor da tensão gerada pela CS onde a potencia máxima encontrada;
4.  $I_{pmax}$ : é o valor de corrente gerada pela CS onde a potencia máxima é encontrada.

A potência da célula pode ser calculada para cada ponto da curva pela equação:  $P = V \times I$ , observado na Fig. 3a. A partir dos valores de  $V_{pmax}$  e  $I_{pmax}$  é possível definir o fator de forma (FF), onde a potência é máxima ( $P_{máx}$ ), pela equação:

$$FF = \frac{V_{pmax} \cdot I_{pmax}}{V_{CA} \cdot I_{CC}}$$

O valor do  $FF$  calculado está compreendido entre 0 (zero) e 1 (um), descrevendo a forma da curva  $I \times V$ ; quanto mais próximo de 1 mais retangular será a curva indicando melhor performance da CS. O  $FF$  é influenciado diretamente pelas resistências internas na CS, tais como: a resistência da FTO ou ITO, do fotoanodo, do eletrólito e do contraeletrodo. Portanto, mantendo-se a resistência do fotoanodo baixa ou constante, este parâmetro deverá apresentar um valor constante [49]. Valores baixos encontrados no  $FF$  podem ser atribuído a recombinação de cargas na interface entre o ZnO e o eletrólito e o ‘*photoshunt*’ [50].

Para estudar o comportamento elétrico da célula solar são usados modelos de circuitos distintos: corrente contínua (CC) e corrente alternada (CA), o que equivale estudar o comportamento estático e dinâmico respectivamente.



**Figura 4:** A área tracejada mostra o circuito equivalente para o estudo em corrente contínua de uma CS, onde:  $I_f$  = corrente fotogerada;  $I_d$  = corrente gerada no escuro (sem iluminação), também conhecida como corrente no escuro;  $I = I_f - I_d$ , que equivale a corrente total gerada pela CS;  $V$  = diferença de potencial gerada pela CS;  $R_{sh}$  = resistividade intrínseca devido a perdas internas;  $R_s$  = resistividade inerente aos condutores e terminais internos à CS;  $I_{carga} = V_{carga} / (R_s + R_{carga})$ , que equivale ao consumo total ao se aplicar uma carga ao circuito da CS.

O modelo equivalente para o estudo do comportamento estático (CC equivalente, Fig. 4), é composto por: uma fonte de corrente ( $I_f$ ), uma junção de diodo PN ( $I_d$ ) e, um resistor shunt ( $R_{sh}$ ) conectados em paralelo e em série com um resistor

( $R_s$ ). Este circuito é acoplado externamente por terminais a uma carga ( $R_{carga}$ ). O gerador  $I_f$  equivale a conversão dos fótons, com energia  $h\nu$ , em corrente elétrica. A corrente  $I_d$  equivale a corrente gerada pelo dispositivo devido aos portadores gerados termicamente (portadores minoritários), essa corrente é chamada de corrente no escuro. Por  $I_d$  ser uma perda, o sentido da corrente será contrário ao do gerador  $I_f$ , por isto, a corrente total da célula solar será:  $I = -I_d + I_f$ . O resistor  $R_s$  equivale a resistividade total da célula, resistividade esta provinda dos condutores e terminais internos da mesma. Baixos valores de  $R_s$  conferem uma melhor eficiência de conversão. O resistor  $R_{sh}$  responde pelas correntes parasitas, tais como: correntes de recombinação internas e correntes de fuga em torno da borda dos dispositivos. Neste caso, um valor maior  $R_{sh}$  equivale a um aumento da eficiência, indicando que as correntes de fuga estão reduzidas.

Para o estudo do comportamento dinâmico (CA equivalente, Fig. 4) o modelo equivalente é composto por: um capacitor ( $C_p$ ) ligado em paralelo com um resistor ( $r_p$ ) e ambos ligados em série com um resistor ( $r_s$ ). Este circuito é acoplado externamente por terminais a uma carga. O valor da capacitância  $C_p$  é estudado por meio de dois capacitores em paralelo que são referentes: a capacitância de transição ( $C_t$ ) e a capacitância de difusão ( $C_f$ ). Estes valores  $C_t$  e  $C_f$  são dependentes da tensão aplicada que, no caso, é a tensão gerada pela célula solar. Além disso, o valor da capacitância  $C_p$  depende da frequência do sinal gerado. O resistor  $r_p$  em combinação com  $R_{sh}$  exibe um comportamento dinâmico ( $R_d$ ) que depende da amplitude da tensão gerada. O estudo deste modelo mostra que com aumento da  $R_{sh}$  equivale dizer que a eficiência da CS foi melhorada, indicando que as correntes de fuga foram reduzida.

## 5. Contribuições:

Os resultados do estudo a ser realizado neste projeto permitirão a fabricação de fotoanodos com maior mobilidade do elétron na estrutura. Espera-se obter uma camada semente que atue como camada bloqueadora e promova o crescimento de uma nanoestrutura de alta mobilidade eletrônica, grande área superficial e de captação de fótons. Desta maneira, futuramente, os fotoanodos otimizados permitirão estudos para determinação de corantes e eletrólitos de promovam, ainda mais, o aumento da eficiência.

A adoção do novo sistema de compensação de energia (REN 482/2012 da ANEEL), a alta incidência solar no país e a imprevisibilidade no sistema hidrográfico de

geração abrem um vasto campo de pesquisa na área de energias renováveis na busca de sistemas de baixo custo. Dentro deste cenário este projeto é seminal para o desenvolvimento de uma linha de pesquisa em energia solar nesta instituição, criando condições para a pesquisa e o desenvolvimento de inúmeros tipos de células solares.

## 6. Orçamento:

A verba solicitada com a propositura deste projeto, no que tange ao objetivo proposto, será destinada a aquisição dos insumos para a montagem de células DSSC e sistema para caracterização de células solares, conforme descrito na tabela abaixo:

<b>Material Permanente Nacional:</b> 1) Micro aerógrafo e acessórios.	R\$ 1.050,00	Justificativa: Conforme informação pessoal, a “platinização” do contraeletrodo por aerógrafo tem apresentado melhores resultados que outras técnicas comumente utilizadas.
<b>Material Permanente Importado:</b> 1) Sistema de caracterização de células solares composto de simulador solar e unidades de medidas mais acessórios. Taxas de frete e importação (18%)	1) US\$ 32.500,00	Justificativa: Equipamentos utilizados na determinação dos parâmetros de caracterização de células solares utilizando as normas ASTM e IEC.
<b>Material de Consumo Importado (custeio):</b> 1) Corantes, DMPII (componente do eletrólito), espaçadores, substratos; Taxas de frete e importação (18%)	1) US \$ 7.200,00	Justificativa: Os componentes listados são os mais utilizados na literatura. A importação refere-se aos componentes não encontrados no mercado nacional
<b>Material de Consumo Nacional:</b> 1) Reagentes; 2) Materiais de Laboratório: Brocas, vidrarias, vedantes, cola de prata, etc...	1) R\$ 4.500,00 2) R\$ 2.000,00	Justificativa: os reagentes solicitados neste item serão utilizados na composição do eletrólito.
<b>Totais solicitados:</b> Total Nacional: Total Importado: Total Importado estimado em R\$ : (em 24/05/2017)	R\$ 7.550,00 US\$ 39.700,00 R\$ 131.000,00	
<b>Total Solicitado (R\$)</b>	<b>R\$ 138.550,00</b>	

## 7. Cronograma:

**Tabela 2 - Cronograma de execução:**

Período de tempo (unidade 6 meses)	1º	2º	3º	4º
<i>Aquisição dos materiais</i>	X		X	
<i>Preparação dos fotoanodos com diferentes morfologias</i>		X	X	X
<i>Caracterização física e estrutural dos fotoanodos</i>		X	X	X
<i>Aquisição de equipamento permanente importado</i>		X	X	
<i>Montagem das células solares padronizadas</i>			X	X
<i>Caracterização elétrica das células solares</i>			X	X
<i>Elaboração de artigos científicos</i>			X	X
<i>Preparação do relatório final</i>				X

## 8. Participantes

Coordenador: Dr. Eguiberto Galego – IPEN/CNEN-SP

Pesquisadora: Marilene Morelli Serna – IPEN/CNEN-SP

Pesquisador: Rubens Nunes de Faria Junior – IPEN/CNEN-SP

Aluna: Bruna Rodrigues de Lima – IPEN/CNEN-SP

Aluna: Tatiane Yumi Tatei – IPEN/CNEN-SP

Aluno: Luiz Otávio de Oliveira – IPEN/CNEN-SP

## 9. Resultado Preliminar

O grupo do Laboratório de Fotoquímica Inorgânica e Conversão de Energia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em colaboração, realizaram os testes de adsorção do corante ao óxido semicondutor para averiguar a possibilidade real dos fotoanodos obtidos no âmbito do projeto FAPESP: “Obtenção de Nanoeletrodos de ZnO” a serem utilizados em células solares. Estes testes mostraram que há boa adsorção do corante ao óxido semicondutor de ZnO com nanoestruturas do tipo *nanorods* sendo esta adsorção uma das principais características necessária para a aplicação em células solares. Este resultado nos permite afirmar que a montagem das células, objetivo deste projeto, permitirá avaliar a eficiência de conversão dos fotoanodos a serem estudados.

## 10. Infraestrutura:

A realização deste projeto utilizará a infraestrutura disponível no Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, contando com os seguintes equipamentos:

- 1) Laboratório químico específico para o desenvolvimento de células solares, laboratório 3 e 4 do prédio 5 do CCTM;
- 2) Equipamentos para caracterização de materiais por:
  - a. Microscopia ótica (CCTM);
  - b. Microscopia eletrônica: varredura, FEG e transmissão (Laboratórios de microscopia CCTM);
  - c. Análise de área superficial e porosimetria;
  - d. Difratometria e fluorescência de raios X;
  - e. Analisador eletrônico computadorizado de dispositivos elétricos *Arbin BT4*;
  - f. Potenciostatos: diversos.

Anodo (composto/morfologia/espessura)	Corante	Espaçador	Eletrólito	Contra-eletrodo	Área (mm <sup>2</sup> )	Eficiência (%)	Ref.
ZnO esponja	N719		0,06 M LiI, 0,03 M I <sub>2</sub> , 0,6 M 1-butyl-3-methylimidazolium iodide, 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpiridine, 0,1 M guanidinium thiocyanate	FTO-Pt		8,03	[33]
ZnO agregado de nanopartículas 10 µm	N719		0,1 M LiI, 0,05 M I <sub>2</sub> , 0,6 M 1,2 dimethyl-3-n-propylimidazolium iodide, 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpiridine, em acetonitrile	FTO-Pt (5 nm)	25	7,5	[31]
ZnO Agregado de nanopartículas	HMP-11	80 µm Surlyn	0,1 M LiI, 0,05 M I <sub>2</sub> , 0,6 M 1-hexyl-2,3-dimethylimidazole iodide (C6DMI), 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpiridine, em methoxyacetonitrile	FTO-Pt (100 nm)	25	7,09	[34]
ZnO + TiO <sub>2</sub> nanofios 40µm	N719	120 µm parafilm M (Pechiney Plastic Packaing)	0,6 M 1-butyl-3-methylimidazolium iodide, 0,03 M I <sub>2</sub> , 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpiridine, 0,1 M guanidinium thiocyanate, em acetonnitrile	ITO-Pt	20	7,0	[32]

ZnO mescla de nanofios com nanopartículas. 25 µm	N719	60 µm polypropylen e	0,1 M LiI, 0,05 M I <sub>2</sub> , 0,6 M 1,2-dimethyl-3-n-propylimidazolium iodide (DMPII), 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpyridine, em 3-methoxypropionitrile	FTO-Pt	25	6,8	[35]
ZnO + TiO <sub>2</sub> nanopartícula recoberta por TiO <sub>2</sub> .	D205		0,03 M I <sub>2</sub> , 0,5 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide, 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpyridine em acetonitrile	FTO-Pt		6,79	[36]
ZnO nanopartículas 11 µm	N719		0,1 M LiI, 0,05 M I <sub>2</sub> , 0,6 M 1,2-dimethyl-3-n-propylimidazolium iodide, 1 M 4- <i>tert</i> -butylpyridine, em 3-methoxypropionitrile	Pt	25	6,58	[37]
ZnO + SnO <sub>2</sub> mescla de tetrapods (ZnO) com nanopartículas (SnO <sub>2</sub> )	N719		0,1M GuSCN iodide, 0,03 M I <sub>2</sub> 0,6 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide, 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpyridine.	FTO-Pt	25	6,31	[38]
ZnO + TiO <sub>2</sub> agregado de nanopartículas 10 µm	N3		0,1 M LiI, 0,1 M I <sub>2</sub> , 0,6 M tetrabutylammonium iodide, 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpyridine em acetonitrile	Si-Pt	49	6,3	[39]
ZnO:Li agregado de nanopartículas (10 µm)	N3		0,1 M LiI, 0,1 M I <sub>2</sub> , 0,5 M tetrabutylammonium iodide, 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpyridine, em acetonitrile			6,1	[40]



ZnO mescla de nanopartículas com nanoplacas 20 µm	D149	25 µm Surlyn (SX1170-25 Solaranix)	0,05 M I <sub>2</sub> , 0,6 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPII), em acetonitrile	FTO-Pt (25 nm)	16	6,06	[41]
ZnO nanoflowers diversas 17-23 µm	N719	30 µm Surlyn	0,06 M 1-butyl-3-methylimidazolium iodide; 0,03 M I <sub>2</sub> , 0,10 M guanidinium thiocyanate, 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpyridine, em acetonitrile e valeritrile (85:15)	FTO-Pt	0,25	5,64	[42]
ZnO camada lamelar + microcubos		60 µm plastic spacer	0,1 M LiI, 0,05 M I <sub>2</sub> , 0,6 M 1,2-dimethyl-3-n- propylimidazolium iodide, 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpyridine, em acetonitrile	FTO-Pt (5 nm)		5,6	[43]
ZnO nanopartículas 12 µm	N-719		0,5 M LiI, 0,05 M I <sub>2</sub> , 0,6 M 1-methyl-3-propylimidazolium iodide (MPII) 0,5 M <i>tert</i> -butylpyridine, em 3-methoxypropionitrile	ITO-Pt	20	5,5	[44]
ZnO nanopartículas 4 µm	D102	Surlyn 1472	0,1 M LiI, 0,05 M I <sub>2</sub> , 0,6 M 1-hexyl-2-3-dimethylimidazolium iodide (C6DMI) 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpyridine em methoxyacetonitrile (98%)		25	5,4	[45]
ZnO agregado de nanopartículas	N3		0,1 M LiI, 0,1 M I <sub>2</sub> , 0,5 M tetrabutylammonium iodide 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpyridine em acetonitrile			5,4	[46]

ZnO agregado de nanopartículas 27 µm	D205	60 µm Surlyn (DuPont)	0,5 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (PMII), 0,03M I <sub>2</sub> , 0,5M <i>tert</i> -butylpyridine em acetonitrile.	FTO-Pt	28	5,34	[47]
ZnO:Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanopartículas 27 µm	N719		0,1 M LiI, 0,05 M I <sub>2</sub> , 0,6 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide 1 M 4- <i>tert</i> -butylpyridine, em 3 methoxypropionitrile	Pt	25	5,2	[48]
ZnO 42 µm	D149	60 µm Surlyn (DuPont)	0,6 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (PMII), 0,05 M I <sub>2</sub> 0,5 M <i>tert</i> -butylpyridine em acetonitrile	FTO-Pt	28	4,9	[49]
ZnO mescla de nanofolhas com nanofios	N719	50 µm papel	0,5 M LiI 0,05 M I <sub>2</sub> , 0,6 M methylheximidazolium iodide, 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpyridine em acetonitrile	ITO-PT	64	4,8	[50]
ZnO 4,5 µm	N719		0,1 M LiI, 0,1 M I <sub>2</sub> 0,3 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPII) 1,0 M <i>tert</i> -butylpyridine em acetronitrile.	Pt	320	4,7	[51]
ZnO 28 µm	N719/J1	60 µm Surlyn – Du Pont	0,6 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPII), 0,05 M I <sub>2</sub> , 0,5 <i>tert</i> -butylpyridine em acetronitrile	FTO-Pt	25	4,67	[52]

ZnO nanocones 4 $\mu\text{m}$	C218		0,06 M $\text{I}_2$ , 0,2 M NaI, 0,6 M 1-propyl-3-methylimidazolium iodide, 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpyridine, em 3-methoxypropionitrile	FTO-Pt	25	4,36	[53]
ZnO pomegranates	N719	50 $\mu\text{m}$ SX1170-60	0,05 M LiI, 0,05 M $\text{I}_2$ , 0,5 M 4- <i>tert</i> -butylpyridine em acetonitrile	FTO- Pt T/SP		4,35	[54]
ZnO micro-esferas 15 $\mu\text{m}$	N719		0,05 M LiI, 0,05 M $\text{I}_2$ , 0,5 M 4- <i>tert</i> butylpyridine, 0,6 M 1-propyl-3-methylimidazolium iodide (PMII), em 3-mathoxypropionitrile.	FTO-Pt		4,3	[55]
ZnO mescal de nanofios com nanopartículas 11 $\mu\text{m}$	N3					4,2	[56]
ZnO nanocristalitos	D419		0,05 M $\text{I}_2$ 0,5 M 1,2-dimethyl,3-propylimida- zoliumiodide em acetonitrile	Pt	12,6	4,1	[57]
ZnO	N719	60 $\mu\text{m}$ Surlyn	iodide/tri-iodide acetonitrile (AN-50 Solaranix)	FTO-Pt	50	4.0	[58]

## Referências Bibliográficas:

- [1] Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2015 – ano base 2014, Ministério de Minas e Energia, URL: <http://www.epe.gov.br>, 2015.
- [2] Cadernos Temáticos ANEEL – Micro e Minigeração Distribuída, Sistema de Compensação de Energia Elétrica, A265m, CDU: 621.311, 2014.
- [3] [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)
- [4] House *et al.* *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 32-45, 2015.
- [5] Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem.Rev.*, 110, 6595-6663, 2010.
- [5] Anta, J.A.; Guillém, E.; Tena-Zaera, R. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 11413-11425, 2012.
- [7] Thavasi, V.; Renugopalakrishnan, V.; Ramakrishna, S. *Materials Science and Engineering R*, 63, 81-99, 2009.
- [8] Ferber, J.; Luther, J. *J.Phys.Chem.*, 105, 4895-4903, 2001.
- [9] Hara, K.; Horiguchi, T.; Kinoshita, T.; Sayama K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 64, 115-134, 2000.
- [10] Kay, A.; Grätzel, M. *Chem.Mater.*, 14, 2930-2935, 2002.
- [11] Wijeratne, K.; Akilavasan, J.; Thelakkat, M.; Bandara, J. *Electrochimica Acta*, 72, 192-198, 2012.
- [12] Ardo, S.; Meyer, G.J. *Chemical Society Reviews*, 38, 11-164, 2009.
- [13] Yoshida, T. *et al*, *Advanced Functional Materials*, 19, 17-43, 2009.
- [14] Giannoulli, M.; Fakis, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 226, 42-50, 2011.
- [15] Desai, U.V.; Xu, C.; Wu, J.; Gao, D. *Nanotechnology*, 23, 205401 (6pp), 2012.
- [16] Jiang, D.; Hao, Y.; Shen, R.; Ghazarian, S.; Ramos, A.; Zhou, F. *Applied Materials & Interfaces*, 5, 11906-11912, 2013.
- [17] Kanmani, S.S.; Ramachandran, K.; Umapathy, S. *International Journal of Photoenergy*, article ID 267824 (8pp), 2012.
- [18] Selk, Y.; Minnermann, M.; Oekermann, T.; Wark, M.; Caro, J. *Journal of applied Electrochemistry*, 41, 445-452, 2011.
- [19] Xiao, Y.; Wu, J.; Lin, J.-Y.; Yeu, G.; Lin, J.; Huang, M.; Lan, Z.; Fan, L. *Journal of Power Sources*, 241, 373-378, 2013.

- [20] Yoon, J.; Kang, D.; Won, J.; Park, J-Y.; Kang, Y.S. *Journal of power Sources*, 201, 395-401, 2011.
- [21] Benedetti, J.; Freitas, F.S.; Fernandes, F.C.; Gonçalves, A.S.; Magalhães, A.; Nogueira, A.F. *Ionics*, 21, 1771-1780, 2015.
- [22] Feldt, S.M.; Gibson, E.A.; Wang, G.; Fabregat, G.; Bolschloo, G.; Hagfeldt, A. *Pollyedron*, 82, 154-157, 2014.
- [23] Benedetti, J.E.; Côrrea, A.A.; Carmello, M.; Almeida, L.C.P.; Gonçalves, A.S.; Nogueira, *Journal of Power Sources*, 208, 263-270, 2012.
- [24] Kavan, L.; Yum, J-H.; Grätzel, M. *Phys. Status Solid B*, 250, 2643-2648, 2013.
- [25] Ma, X.; Yue, G.; Wu, J.; Lan, Z. *Nanoscale Research Letters*, 10:326, 2015.
- [26] Oliveira, M.C. *et al. Journal of Nanomaterials*, ID:719260 (9pp), 2015.
- [27] Patrocínio, A.O.T.; Paterno, L.G. Iha, N.Y.M. *Journal of Photochemistry and Phobiology A: Chemistry*, 205, 23-27, 2009.
- [28] Paula, L.F.; Amaral, R.C.; Iha, N.Y.M.; Paniago, R.M.; Machado, A.E.H.; Patrocínio, A.O.T. *RSC Advances*, 4, 10310-10316, 2014.
- [29] Zanoni, K.P.S.; Amaral, R.C.; Iha, N.Y.M. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 10421-10428, 2014.
- [30] Mathew, S. *et al. Nature Chemistry*, 6, 242-247, 2014.
- [31] Memarian, N.; Concina, I.; Braga, A.; Rozati, S.M.; Vomiero, A.; Sberveglieri, G. *Angewandte Chemie*, 50, 12321-12325, 2011.
- [32] Xu, C.; Wu, J.; Desai, U.V.; Gao, D. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 8122-8125, 2011.
- [33] He, Y.; Hu, J.; Xie, Y. *Chem. Commun.*, 51, 16229-16232, 2015.
- [34] Ganesh, Y. *et al. Dalton Transactions*, 43, 11305-11-308, 2014.
- [35] Chen, L-Y.; Yin, Y-T. *RSC Advances*, 3, 8480-8488, 2013.
- [36] Zheng, Y-Z.; Zhao, J-X.; Bi, S-Q.; Tao, X.; Huang, M.; Chen, J-F. *Electrochimica Acta*, 157, 258-265, 2015.
- [37] Saito, M.; Fujihara, S. *Energy & Environmental Science*, DOI:10.1039/b806096g, 2008.
- [38] Chen, W.; Qiu, Y.; Zhong, Y.; Wong, K.S. Yang, S. *J. Phys. Chem. A*, 114, 3127-3138, 2010.
- [39] Park, K.; Zhang, Q.; Garcia, B.B.; Zhou, X.; Jeong, Y-H. Cao, G. *Advanced Materials*, 22, 2329-2332, 2010.

- [40] Zhang, Q.; Dandenerau, C.S.; Candelaria, S.; Liu, D.; Garcia, B.B.; Zhou, X.; Jeong, Y-H.; Cao, G. *Chemistry of Materials*, 22, 2427-2433, 2010.
- [41] Lin, C-Y.; Lai, Y-H.; Chen, J-G.; Kung, C-W.; Vittal, R.; Ho, K-C. *Energy & environmental Science*, 4, 3448-3455, 2011.
- [42] Krishnapriya, R.; Praneetha, S.; Murugan, V. *CrystEngComm*, 17, 8353-8367, 2015.
- [43] Selopal, G.S.; Memarian, N.; Milan, R.; Concina, I.; Sberveglieri, G.; Vomiero, A. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 11236-11244, 2014.
- [44] Sheng, X.; Zhai, J.; Jiang, L.; Zhu, D. *Applied Physics A*, 96, 473-479, 2009.
- [45] Ambade, S.B.; Mane, R.S.; Han, S-H.; Lee, S-H.; Sung, M-M.; Joo, O-S. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 22, 366-369, 2011.
- [46] Zhang, Q.; Chou, T.C.; Russo, B.; Jenekhe, S.A.; Cao, G. *Angew. Chem. Int.*, 47, 2402-2406, 2008.
- [47] Cheng, H-M.; Hsieh, W-F. *Energy & Environmental Science*, 3, 442-447, 2010.
- [48] Ueno, S.; Fujihara, S. *Electrochimica Acta*, 56, 2906-2913, 2011.
- [49] Chiu, W-H.; Lee, C-H.; Cheng, H-M.; Lin, H-F.; Liao, S-C.; Wu, J-M.; Hsieh, W-F. *Energy & Environmental Science*, 2, 694-698, 2009.
- [50] Xu, F.; Dai, M.; Lu, Y.; Sun, L. *J. Phys. Chem C*, 114, 2776-2782, 2010.
- [51] Ranga Rao, A.; Dutta, V. *Nanotechnology*, 19, 445712-(9pp), 2008.
- [52] Chen, Y-J.; Chang, Y-C.; Lin, L-Y.; Chang, W-C.; Chang, S-M. *Electrochimica Acta*, 178, 414-419, 2015.
- [53] Chang, J.; Ahmed, R.; Wang, H.; Liu, H.; Li, R.; Wang, P.; Waclawik, E.R. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 13836-13844, 2013.
- [54] Chauchan, R.; Shinde, M.; Kumar, A.; Gosavi, S.; Amalnerkar, D.P. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 201-208, 2016.
- [55] Wang, L.; Ma, C.; Ru, X.; Guo, Z.; Wu, D.; Zhang, S.; Yu, G.; Hu, Y.; Wang, J. *Journal of alloys and Compounds*, 647, 57-62, 2015.
- [56] Yodyingyong, S.; Zhang, Q.; Park, K.; Dandeneau, C.S.; Zhou, X.; Triampo, D.; Cao, G. *Applied Physics Letter*, 96, 073115-, 2010.
- [57] Guérin, V-M.; Pauporté, T. *Energy & Environmental Science*, 4, 2971-2979, 2011.
- [58] Pérez-Hernández, G.; Veja-Poot, A.; Pérez-Juárez, I.; Camacho, J.M.; Arés, O.; Rejón, V.; Peña, J.L.; Oskam, G. *Solar Energy Materials & Solar Cell*, 100, 21-26, 2012.

- [59] Ilyassov, B.; Ibrayev, N.; Nuraje, N. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 885-889, 2015
- [60] Galego, E.; Serna, M.M.; Ramanathan, L.V. *Technical Proceedings of the 2013 Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech, Washington, Vol.3, 509-512, 2013*
- [61] Nicolau, Y.F. *Applications of Surface Science*, 22/23, 1061-1074, 1985.