



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
Departamento de Ciências Naturais
Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74 –
Fábricas, São João del-Rei - MG CEP 36301-160
Secretaria: Sala A – 2.17 Tel.: (32) 3371-2472
e-mail: ppgmq@ufs.edu.br



PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO
EM QUÍMICA
DE MINAS GERAIS

LEIRIANA APARECIDA PINTO GONTIJO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS TERNÁRIOS
“ECO-AMIGÁVEIS” DE CuFeS_2 PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS
SOLARES**

São João del-Rei, MG

Março, 2018

LEIRIANA APARECIDA PINTO GONTIJO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS TERNÁRIOS
“ECO-AMIGÁVEIS” DE CuFeS₂ PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS
SOLARES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade Federal de São João del-Rei, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio SCHIAVON

Coorientadora: Dra. Ellen RAPHAEL

São João del-Rei, MG
Março, 2018

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G641s Gontijo, Leiriana Aparecida Pinto.
Síntese e caracterização de pontos quânticos ternários "eco-amigáveis" de CuFeS₂ para aplicação em células solares / Leiriana Aparecida Pinto Gontijo ; orientador Marco Antônio Schiavon; coorientadora Ellen Raphael. -- São João del-Rei, 2018.
80 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2018.

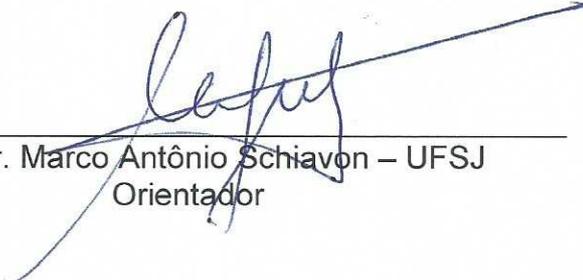
1. CuFeS₂. 2. Pontos Quânticos. 3. Síntese Hidrotérmica. 4. Célula Solar. I. Schiavon, Marco Antônio , orient. II. Raphael, Ellen, co-orient. III. Título.

São João del-Rei, 01 de março de 2018

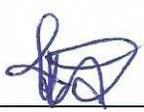
A Dissertação “**Síntese e caracterização de pontos quânticos ternários “eco-amigáveis” de CuFeS₂ para aplicação em células solares**”, elaborada por **Leiriana Aparecida Pinto Gontijo** e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora, foi aceita pelo Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, da Universidade Federal de São João del-Rei como requisito parcial à obtenção do título de

MESTRE EM QUÍMICA

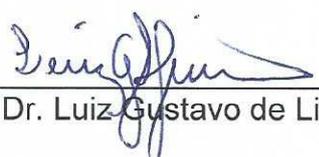
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon – UFSJ
Orientador



Prof. Dr. Flávio Santos Freitas – IF Sul de Minas



Prof. Dr. Luiz Gustavo de Lima Guimarães - UFSJ



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
Departamento de Ciências Naturais
Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74 –
Fábricas, São João del-Rei - MG CEP 36301-160
Secretaria: Sala A – 2.17 Tel.: (32) 3371-2472
e-mail: ppgmq@ufs.edu.br



PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO
EM QUÍMICA
DE MINAS GERAIS

Dedico este trabalho a todos que me apoiaram e contribuíram para a minha formação, no mais amplo sentido. Aos meus familiares e amigos que foram meu sustento durante esta caminhada, meu eterno amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

O mestrado foi um período de intensas lutas que me fizeram crescer e aprender cada vez mais a admirar a amplitude da vida. Durante todo esse tempo eu tive a presença de Deus, que me guiou e nunca me deixou esquecer do seu imenso amor por mim, não tenho como deixar de agradecer a sua presença em cada instante! Além de todo amparo, Ele me deu como presente os melhores que eu poderia ter: a minha família. Muito obrigada mãe, pelo seu amor sem fim, pela compreensão e por sempre se doar tanto! Agradeço muito ao meu pai, por nunca medir esforços para me ajudar, por ser meu exemplo de força e integridade! Eu não poderia deixar de demonstrar gratidão aos meus irmãos e amigos Gilson e Josimar, por estarem sempre de braços abertos, independente da distância! Agradeço também às minhas cunhadas Jéssica e Viviani pela amizade e todo o carinho neste tempo. Muito obrigada a você também, vó, a senhora é meu exemplo de gratidão e coragem. Agradeço a cada integrante da minha família pelas orações e por toda ternura. O meu amor e gratidão a cada um de vocês, que mesmo não estando perto fisicamente, compartilham comigo cada luta!

Deus com sua imensa generosidade me deu a graça de ter amigos para compartilhar os momentos vividos nesse período. Em cada dificuldade e em cada alegria não me senti desamparada, pois tive pessoas queridas para compartilhar cada momento. Como dito em *Na Natureza Selvagem*: “A felicidade só é verdadeira quando compartilhada”, posso afirmar que fui afortunada em sempre ter bons amigos ao meu lado. Eu gostaria de me desculpar pelos nomes aqui não lembrados, mas que fizeram parte da minha história e do meu mestrado, saibam que todos contribuíram muito para que eu alcançasse essa vitória e que eu carrego comigo uma parte de cada um.

O meu muito obrigada às minhas amigas de longuíssima data: Danielle, Talita e Taiza pela amizade duradoura e todo apoio. Sou grata também às minhas primas: Gisele e Taiza pelos momentos compartilhados durante esse

período e pela amizade. Aproveito para agradecer meus amigos de república: Calink, Beth, Thales, Raíssa e Luísa. Eu agradeço pela companhia, apoio e por serem minha família sanjoanense. Nesses anos em São João del-Rei eu tive o prazer de conhecer muitas pessoas que foram meu sustento, agradeço aos meus amigos Shirley, Mateus e Patrícia que estiveram comigo durante esses anos partilhando as dificuldades e conquistas. Eu sou muito grata também aos meus amigos Letícia, Felipe e Taiane pelos momentos compartilhados que foram além do ano que moramos juntos, mas que se eternizaram pelo carinho de uma amizade que resiste à distância.

Aos meus amigos do Grupo de Oração Universitário (GOU) meu muitíssimo obrigada! Vocês são sinal de Deus na minha vida desde o início da minha graduação, e com é bom buscar as coisas do alto ao lado de vocês! Foram tantas as amizades construídas nesse tempo, mas não poderia deixar de citar alguns nomes, como: Cláudia, Giselly, Stephanny, Franceane, Marcos, Nayara, Ellen, Thaynara, Camilla, Thiago, Letícia, Greiciely, Priscila, Laura, Henrique, Isabela, Eduardo, Graziela, João Paulo, Leonardo, Márcio, Maria, Nathália, Romário, Thais e Francisco. Meu muito obrigada a cada um pelas orações, partilhas e sustento!

Se tem uma pessoa que eu não poderia deixar de agradecer de maneira especial é à minha grande amiga Calink, meu muitíssimo obrigada pela amizade presente desde 2010, que já provamos que vai muito além da presença física. Você foi meu sustento não só durante o mestrado, mas tenho a alegria de ter compartilhado com você anos de uma amizade verdadeira. Gratidão pelo apoio, pelas conversas, desabafos, por me ajudar com a pesquisa e por cada momento compartilhado!

Eu agradeço àqueles que pude dividir mais do que o laboratório, mas vivências, histórias, risadas e desabafos nesse período. Eu gostaria de destacar: a Letícia, o André, o Brener, a Caroline, o Roberto, a Tereza, o

Rafael, o Paulo, o Juan e a Calink. Meu muito obrigada pelo aprendizado e por cada momento compartilhado!

Eu agradeço a todos os professores que contribuíram para a minha formação, como sou grata por tudo que aprendi com vocês! Meu muito obrigada ao meu professor e orientador de estágio Márcio Lima que foi chave fundamental na construção da profissional que eu busco me tornar. Meu muito obrigada por ser meu exemplo de dedicação e amor ao ensino!

Eu gostaria de agradecer ao meu professor e orientador Marco Antônio Schiavon pela confiança, apoio e por todos os ensinamentos desde a graduação, colaborando sempre para a minha formação. Minha eterna gratidão! Meu muito obrigada também a Dra. Ellen Raphael pela coorientação durante o mestrado.

Eu agradeço ao professor Luiz Gustavo que além de contribuir de maneira ímpar na qualificação aceitou participar da banca da defesa e ao professor Wagner por todas as sugestões e comentários que acrescentaram muito ao trabalho. Eu gostaria de deixar meu muito obrigada também ao professor Flávio Santos Freitas por aceitar fazer parte da banca.

Eu agradeço ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ) e de maneira especial ao professor Marcelo e à Joana por toda a disponibilidade e apoio durante todo o mestrado. Eu gostaria de agradecer ao Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM), à Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ), à Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), à Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e ao LNNANO pelas medidas de microscopia realizadas. Agradeço à FAPEMIG pela bolsa de estudos concedida, ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

A cada um de vocês, meu muito obrigada!

*“Cantai ao Senhor um
cântico novo, porque Ele
operou maravilhas. Sua
mão e seu santo braço lhe
deram a vitória.”*

Salmo 97, 1

RESUMO

Devido às propriedades optoeletrônicas, bem como à possibilidade de geração de fotocorrente, apresentadas pelos pontos quânticos (PQs), esses materiais têm sido considerados promissores para aplicações fotovoltaicas. Além disso, o uso de PQs menos tóxicos e ambientalmente amigáveis tem atraído considerável atenção. As sínteses em meio aquoso têm sido muito relatadas devido à maior simplicidade, reprodutibilidade e menor custo, em relação às sínteses em meio orgânico. Dentre os materiais ambientalmente amigáveis, o PQs contendo cobre, ferro e enxofre (CFS) podem ser considerados interessantes materiais absorvedores, com possível potencial para uso em células solares. O método de síntese hidrotérmica foi utilizado para a realização das sínteses de PQs de CFS. Foi realizado um estudo preliminar para determinação da fonte de enxofre e do ligante de superfície, para utilização nas sínteses, tendo sido escolhidos para continuação do trabalho o sulfeto de sódio e o ácido mercaptopropiônico, respectivamente. Foi estudada a influência da variação das condições de síntese, observando-se mudanças nas propriedades ópticas dos PQs de CFS, de acordo com a concentração, temperatura e tempo de síntese. A caracterização dos PQs foi realizada por meio de espectroscopias no UV-visível, fotoluminescência e na região do infravermelho, difração de raios X, reflectância difusa, rendimento quântico de fluorescência, medidas de tempo de vida, microscopia eletrônica de transmissão, além das medidas da célula por voltametria linear e cronoamperometria. A partir do estudo das propriedades dos PQs de CFS e das medidas fotovoltaicas obteve-se eficiência de conversão de até 0,053%, para a célula preparada com o CFS nas condições: 20 h e temperatura de 140 °C; e a sensibilização do fotoanodo com a dispersão de CFS de concentração 0,14 g/mL. Apesar de necessária uma otimização do sistema, os PQs de CFS apresentaram perspectiva para aplicação em células solares.

Palavras-chave: CuFeS₂, pontos quânticos, síntese hidrotérmica, célula solar.

ABSTRACT

Due to the optoelectronic properties, as well as to the possibility of photocurrent generation, presented by the quantum dots (QDs), these materials have been considered promising for photovoltaic applications. In addition, the use of less toxic and environmentally friendly QDs has attracted considerable attention. Synthesis in aqueous media has been widely reported because of its greater simplicity, reproducibility and lower cost, compared to organic synthesis. Among the environmentally friendly materials, QDs containing copper, iron and sulfur (CFS) can be considered interesting absorbing materials, with potential for use in solar cells. The hydrothermal synthesis method was used for the synthesis of CFS QDs. A preliminary study was carried out to determine the source of sulfur and the ligand for use in the synthesis. Sodium sulfide and mercaptopropionic acid were selected for further work. The variation influence of the synthesis conditions was studied, observing changes in the CFS QDs optical properties, according to the concentration, temperature and synthesis time. The QDs characterization was performed by means of UV-visible spectroscopies, photoluminescence and in the infrared region, X-ray diffraction, diffuse reflectance, fluorescence quantum yield, life-time measurements, transmission electron microscopy and cell by linear voltammetry and chronoamperometry. From the CFS QDs study properties and photovoltaic measurements, conversion efficiency of up to 0.053% was obtained for the cell prepared with CFS under the conditions: 20 h and temperature of 140°C; and the sensitization of the photoanode with the CFS dispersion of concentration 0.14 g/ml. Although a system optimization is necessary, the CFS QDs presented perspective for application in solar cells.

Keywords: CuFeS₂, quantum dots, hydrothermal synthesis, solar cell.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Efeito do confinamento quântico em nanopartículas. ²⁵	17
Figura 2. Efeito de amplitude de <i>bandgap</i> de diferentes semicondutores ternários. ³⁵	19
Figura 3. Fórmula estrutural dos precursores de enxofre a) tioacetamida, b) sulfeto de sódio e c) ácido 3-mercaptopropiônico. ⁶⁴	23
Figura 4. Fórmula estrutural do ácido cítrico. ⁶⁴	24
Figura 5. Processos que ocorrem na síntese de pontos quânticos. ⁷¹	26
Figura 7. Molde utilizado para deposição das pastas de TiO ₂	38
Figura 8. a) Esquema de montagem de uma CSSPQs e b) imagem de uma célula solar preparada para ser medida	41
Figura 9. a) Solução de PQs de CFS e b) emissão sob excitação com comprimento de onda de 355 nm.....	47
Figura 10. Diagrama de cromaticidade dos PQs de CFS.	47
Figura 11. Espectros de a) absorção e b) emissão das amostras de CFS obtidas nos testes iniciais.....	49
Figura 12. Espectros de a) absorção e b) emissão das amostras de CFS obtidas com variação de concentração dos reagentes usados nas sínteses... ..	50
Figura 13. Espectros de a) absorção e b) emissão das amostras de CFS nas condições padrão com variação do tempo de síntese.....	51
Figura 14. Espectros de a) absorção e b) emissão das amostras de CFS preparadas em diferentes temperaturas de síntese.	52

Figura 15. Espectros Infravermelho das amostras CFS preparadas a a) 140 °C, b) 150 °C e c) do ligante de superfície - MPA.	54
Figura 16. Difrátogramas de raios X das amostras CFS preparadas a a) 140 °C e b) 150 °C, com os índices de Miller das fases de calcopirita.....	57
Figura 17. a) e b) Micrografias dos PQs de CFS obtidos a 140 °C, c) histograma de tamanho de partícula, d) micrografia de alta resolução de CFS obtido a 140 °C, mostrando a distância interplanar.	58
Figura 18. Gráficos de Reflectância Difusa da amostra CFS preparadas a a) 140 °C e b) 150 °C.....	59
Figura 19. Curvas de decaimento de fluorescência dos PQs de CFS preparados a a) 140 °C e b) 150 °C.....	61
Figura 20. Rendimento quântico das amostras CFS preparadas a a) 140 °C, b) 150 °C e do c) sulfato quinina, usado como padrão.	63
Figura 21: Medidas de fotocronoamperometria dos PQs preparados a 140 °C variando a concentração da solução do fotoanodo, CFS, em a) 0,06 g/mL, b) 0,1 g/mL e c) 0,14 g/mL.	66
Figura 22: Medidas de fotocronoamperometria dos PQs preparados a 140 °C variando a concentração da solução do fotoanodo, CFS, em a) 0,06 g/mL, b) 0,1 g/mL e c) 0,14 g/mL.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ligantes de superfície e fontes de enxofre utilizadas para os testes iniciais na síntese hidrotérmica do CFS.	35
Tabela 2. Dados do estudo da concentração dos precursores da síntese de CFS.	36
Tabela 3. Principais bandas do espectro de IVTF do ligante MPA. ^{115, 116}	54
Tabela 4. Principais bandas do espectro de IVTF do CFS preparado à 140 °C. ¹¹⁵	55
Tabela 5. Principais bandas do espectro de IVTF do CFS preparado à 150 °C. ¹¹⁵	55
Tabela 6. Tempos de vida das amostras de CFS preparadas à 140 °C e 150 °C.....	61
Tabela 7. Dados das medidas de corrente em função de potencial das células solares de CFS obtido a 140 °C, em que se variou a concentração do CFS no fotoanodo.....	64
Tabela 8. Dados das medidas de corrente em função de potencial das células solares de CFS obtido a 150°C, em que se variou a concentração do CFS no fotoanodo.....	64

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 Propriedades dos Pontos Quânticos	16
1.2 Semicondutores ternários	18
1.3 Síntese de pontos quânticos	20
1.4 Métodos de Síntese de Pontos Quânticos de CuFeS_2	22
1.5 Estudo dos reagentes precursores de CFS.....	23
1.6 Formação de nanopartículas	24
1.7 Células Solares.....	28
2. OBJETIVOS	34
3. METODOLOGIA.....	35
3.1 Síntese dos Pontos Quânticos Ternários “eco-amigáveis” de CuFeS_2	35
3.2 Preparo do Substrato de Dióxido de Titânio (TiO_2)	37
3.3 Deposição dos Pontos Quânticos sobre o TiO_2	38
3.4 Caracterização das células solares.....	39
3.5 Preparo e Caracterização das Células Solares	39
3.6 Cálculo dos parâmetros da célula solar	41
3.7 Caracterizações	42
3.7.1 Espectroscopia UV-Vis	42
3.7.2 Espectroscopia UV-Vis com reflectância difusa	42
3.7.3 Fotoluminescência	43
3.7.4 Tempo de Vida (τ).....	43
3.7.5 Rendimento Quântico de Fotoluminescência (ϕ_f).....	43
3.7.6 Difração de Raios X (DRX).....	44
3.7.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF)	44
3.7.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1.1 Estudo do ligante de superfície e precursor de enxofre	47

4.1.2 Estudo da concentração dos reagentes	49
4.1.3 Estudo do tempo de síntese.....	50
4.1.4 Estudo da temperatura de síntese	52
4.2 Caracterização das Nanopartículas	53
5. CONCLUSÕES	68
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1. INTRODUÇÃO

A demanda energética das atividades humanas tem aumentado significativamente nas últimas décadas.¹ Atualmente, cerca de 81% da energia elétrica produzida no mundo tem como fonte os combustíveis fósseis,² busca-se desenvolver cada vez mais tecnologias alternativas, envolvendo as diferentes formas de energia, como: eólica, nuclear, solar, biocombustíveis, dentre outras.^{1,3}

A energia solar é um tipo de energia renovável que tem atraído muito interesse, levando diversas áreas a buscarem o desenvolvimento de novas tecnologias, para que o seu uso se torne cada vez mais comum.¹ Logo, a demanda por novos materiais que consigam suprir as necessidades energéticas nos mais diversos âmbitos tem sido cada vez mais alvo de estudo de diversos pesquisadores.⁴ O crescimento populacional, por exemplo, influencia a busca dessas novas tecnologias, pois estudos mostram que entre 2006 e 2030 o consumo mundial de energia aumentará em 44%.⁵

A taxa de aquecimento da terra é outro fator que precisa ser levado em conta, pois este, tem aumentado exponencialmente nos últimos tempos, devido à degradação ambiental.⁶ A temperatura média da terra aumentou cerca de 0,8 °C no último século, sendo que o aumento de 0,6 °C ocorreu somente nos últimos 30 anos.⁷ A exploração excessiva de recursos naturais afeta direta e indiretamente o aquecimento global, situação a qual tem se agravado cada vez mais com o passar do tempo.³

O uso de fontes renováveis tem despertado a busca pelo desenvolvimento de soluções economicamente viáveis, as quais podem levar a grandes avanços para a produção de energia.^{4, 8} Além da busca por novas formas de produção de energia, é importante destacar os materiais que têm sido desenvolvidos recentemente. Com o aumento da demanda energética, a busca por novos materiais é um tema cada vez mais estimulado e a nanociência tem contribuído de maneira efetiva nesta área.⁹

O comportamento de materiais produzidos em escala nanométrica (10^{-9} m) é estudado pela nanociência, enquanto a nanotecnologia busca utilizar as propriedades destes materiais para a

construção de novos dispositivos.¹⁰ É possível que um nanocristal absorva raios solares de diferentes frequências, de acordo com a mudança do seu tamanho. O principal apelo da nanociência é o potencial para criar e manipular a matéria em escala nanométrica, o que leva à possibilidade de preparação de novos materiais com propriedades específicas.¹¹

1.1 Propriedades dos Pontos Quânticos

Dentre os nanomateriais que tem sido objeto de interesse encontram-se os pontos quânticos (PQs), os quais tem atraído grande interesse científico e tecnológico.¹² Este tipo de material apresenta aplicações promissoras que incluem dispositivos de exibição (de texto, imagens, vídeos)¹³, materiais para marcação biológica¹⁴, lasers^{4, 15}, além da possibilidade de uso em sistemas de conversão de energia.^{16,17} Os PQs possuem diferentes propriedades o fato de que as suas propriedades físicas e químicas são dependentes do tamanho, devido ao confinamento quântico.¹⁸⁻¹⁹

A vasta aplicabilidade destes materiais é devido às suas propriedades únicas como: elevado coeficiente de absorvidade molar, além de alta estabilidade à fotodegradação. Outra característica marcante que deve ser destacada é a dependência do comprimento de onda tanto de emissão como de absorção com o tamanho do nanomaterial, efeito que ocorre devido ao confinamento quântico nas três dimensões do espaço.²⁰ Este efeito é definido como o aprisionamento dos pares elétron-buraco, ou éxciton, (aproximadamente entre 1-10 nm) nas dimensões reduzidas dos cristais.²¹

As propriedades de absorção e emissão destes materiais estão diretamente relacionadas com as suas características, como composição e tamanho. De forma que, sendo as propriedades ópticas apresentadas pelo material dependentes de suas características, seria possível controlar suas propriedades ópticas. É marcante nesses materiais a dependência de suas propriedades de absorção e emissão com seus tamanhos, de forma que sensíveis alterações nos tamanhos das nanopartículas podem levar a alterações nas propriedades ópticas dos materiais.²² Aliado a isto, eles apresentam espectro de emissão simétrico, estreito e ajustável ao tamanho do material, variando da região do ultravioleta até a região do infravermelho

próximo.^{23, 24} A Figura 1, representa como ocorre o efeito de confinamento quântico em nanopartículas, indicando a variação da energia de banda proibida em função do tamanho da nanopartícula.

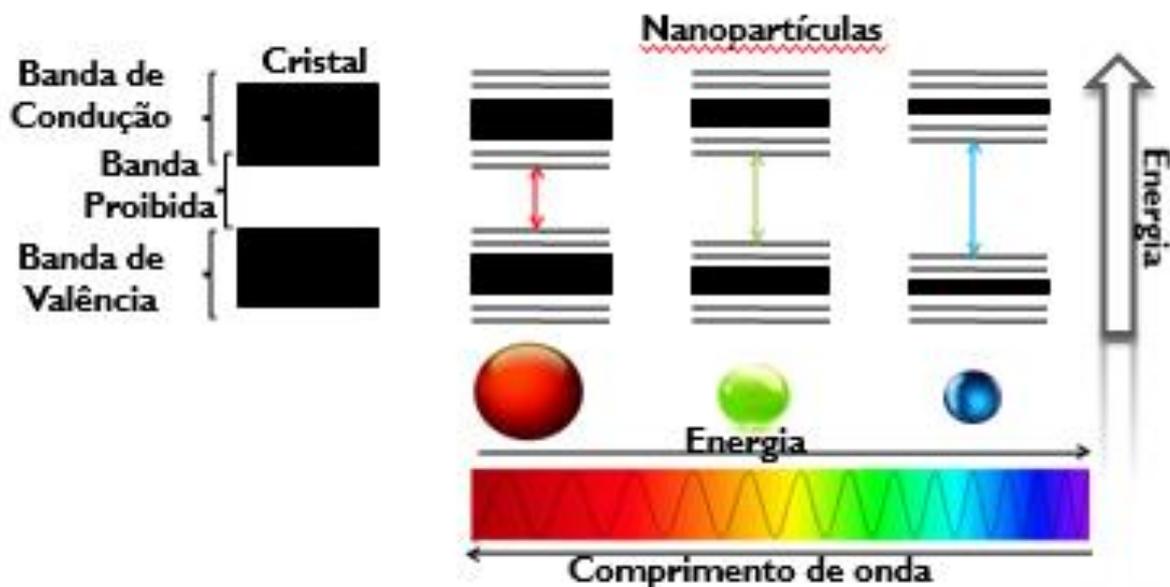


Figura 1. Efeito do confinamento quântico em nanopartículas.²⁵

A fim de evitar agregação ou aumentar a estabilidade dos PQs, ligantes de superfície são utilizados. Esses compostos são moléculas orgânicas que são utilizadas para controlar o tamanho e a morfologia dos nanocristais.^{26,27} Ligantes de superfície são também denominados agentes passivadores, sendo estes constituídos geralmente por duas partes, uma não polar e um grupo polar terminal, quando o solvente utilizado é a água. Esses devem se ligar ou desligar da superfície dos nanocristais de acordo com a temperatura de síntese, de modo a permitir o crescimento das nanopartículas, enquanto estas são estabilizadas.^{19,22}

Os PQs podem ser classificados de acordo com os elementos químicos que são usados em sua constituição, como por exemplo: II-VI, III-V e IV-VI. Busca-se atualmente, obter um processo economicamente viável, que consiga produzir nanocristais semicondutores, nos sistemas II-VI e III-V, em larga escala.^{28, 22} Os semicondutores nanocristalinos ternários, estudados neste trabalho, fazem parte do sistema I-III-VI, sendo em muitos casos obtidos por

meio da combinação de dois compostos binários com um elemento em comum.

29, 30

1.2 Semicondutores ternários

Os compostos ternários fazem parte de uma classe específica de PQs estudada nos últimos tempos, tendo sido recentemente adicionados à família dos PQs. Estes nanocristais apresentam sistemas mais complexos, quando comparados às estruturas binárias, sendo as suas propriedades atribuídas primariamente às mudanças na composição.⁴ Algumas das características deste tipo de material que tem se destacado é o fato de muitos não terem em sua composição metais pesados, os quais são tóxicos e apresentam diversos danos para o ambiente, podendo ser letais tanto ao ser humano quanto à fauna e à flora.^{31, 32}

A pesquisa em semicondutores tem se desenvolvido muito nas duas últimas décadas, inicialmente, o foco era nos compostos binários, formados por semicondutores elementares do grupo IV, como o silício, o qual tem destaque no mercado de painéis fotovoltaicos.³³ Logo após, compostos do grupo III-V tiveram destaque, como por exemplo o InAs e o GaAs. Então, os compostos do grupo II-VI, como CdTe e CdSe se destacaram devido aos seus rendimentos quânticos de fluorescência, bem como às emissões na região do visível, as quais são dependentes de seu tamanho. No entanto, do ponto de vista ambiental esses materiais não são tão interessantes, com isso, as propriedades dos PQs ternários, tem atraído atenção, como CuInS₂, CuFeS₂ e CuSbS₂. Alguns efeitos de amplitude de *bandgap* (diferença de energia entre as bandas de valência e de condução do material) desse tipo de composto estão apresentados na Figura 2. Com isso, busca-se otimizar cada vez mais a aplicação desses semicondutores, que além de serem livres de metais pesados, como cádmio, chumbo e mercúrio, possuem semelhantes faixas de energia de *bandgap*.³⁴

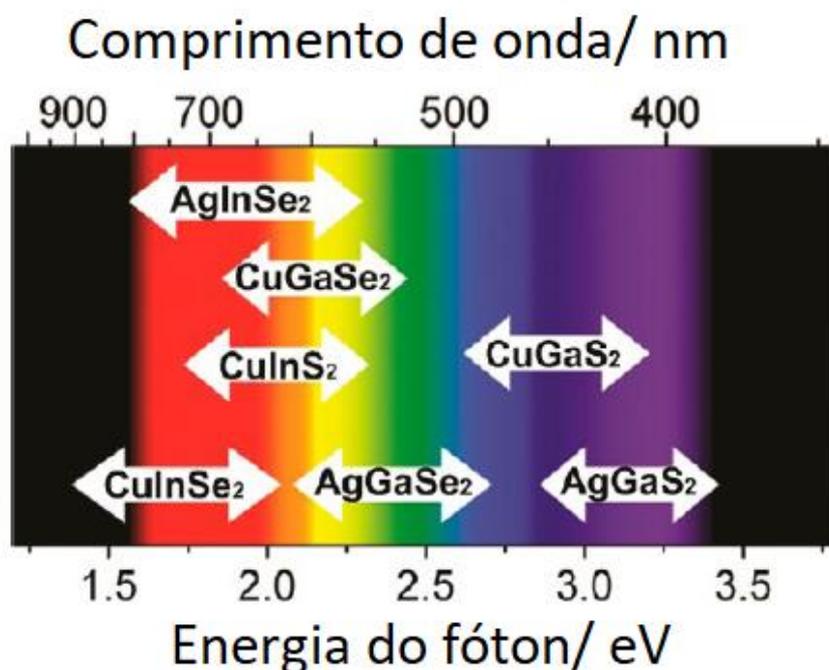


Figura 2. Efeito de amplitude de *bandgap* de diferentes semicondutores ternários.³⁵

A otimização dos parâmetros de síntese é crucial para obtenção de nanopartículas de semicondutores ternários de boa qualidade, é importante estudar fatores que influenciam como: temperatura, concentração e natureza dos precursores. Um desafio na síntese de materiais ternários é o ajuste da reação, já que esta envolve dois precursores catiônicos ao mesmo tempo. Com isso, é necessária uma condição ótima, na qual ambos os precursores possam reagir sem formar subprodutos indesejáveis.³⁶

Recentes estruturas de PQs ternários, como por exemplo, CuInS_2 , CuInSe_2 e CuFeS_2 , tem atraído grande interesse para dispositivos fotovoltaicos, pelo fato destes apresentarem *bandgap* direto. Logo, é possível obter nanocristais desses materiais que apresentem absorção e emissão desde a região visível até a região do infravermelho próximo, sendo estas variações provenientes de mudanças na composição e tamanho dos PQs.³¹

Dentre os PQs ternários, os que possuem índio (In) em sua estrutura tem cada vez mais se destacado. Contudo, algumas dificuldades como a escassez, e o fato de que 50% da fonte deste elemento encontra-se na China, tem

limitado assim o uso de PQs de CuInS_2 e CuInSe_2 , por exemplo. Em contrapartida, a abundância do ferro (Fe), tem destacado o estudo de PQs de CuFeS_2 , uma vez que este PQ possui interessantes propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas.^{4, 37}

Os pontos quânticos ternários de sulfeto de cobre e ferro, CuFeS_2 (CFS) tem despertado atenção dos pesquisadores devido ao seu relativo baixo custo, elevados coeficientes de absorção, alta eficiência de conversão de energia, baixa toxicidade, abundância do ferro e também são considerados “eco-amigáveis”.³⁸ Pontos quânticos de CFS pertencem ao grupo I-III-VI, sendo considerado um semicondutor do tipo antiferromagnético com *bandgap* entre 0,5 e 0,6 eV.³⁹ A estrutura deste material é tetragonal, sendo que os íons de cobre (Cu) e ferro (Fe) que apresentam raio iônico de 0,77 Å e 0,65 Å, os quais estão coordenados tetraedricamente com átomos de enxofre (S).^{40, 41}

Ao se tratar dos diversos tipos de PQs utilizados para produção de energia fotovoltaica, estudos mostram o uso de compostos binários de CuS_2 e FeS_2 , os quais exibem uma faixa estreita de *bandgap* dificultando assim sua aplicação. Na procura por solucionar essa limitação, têm sido estudados os PQs de compostos ternários, que apresentem uma faixa mais ampla de *bandgap*, como o CFS.^{42, 43}

É comum o uso de semicondutores de elementos pesados, como: chumbo, cádmio e estanho, já que esses apresentam uma faixa maior no espectro eletromagnético quando comparados aos materiais binários, contudo, o uso dos mesmos é limitado em grande escala, devido a objeções econômicas e ambientais. Mesmo um metal aparentemente inócuo, como o estanho, é tóxico em seu estado divalente.^{32, 44} Enquanto isso, PQs ternários, como o CFS, apresentam uma ampla faixa de *bandgap* direto do infravermelho ao ultravioleta, o que potencializa sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos.³⁰

1.3 Síntese de pontos quânticos

Os pontos quânticos têm sido obtidos por meio de diversas técnicas, desde sínteses orgânicas a sínteses realizadas em meio aquoso, dentre as

quais ainda existem diversas outras variações, como síntese hidrotérmica, reação de estado sólido e outras.^{32, 45} Com a grande diversidade de rotas tem se buscado cada vez um aperfeiçoamento e rotas mais simples do que as já existentes.²²

Ekimov na década de 80 desenvolveu a primeira metodologia de síntese para obtenção de PQs no sistema II-VI, CdSe e CdTe são alguns exemplos de materiais pertencentes a esse grupo.⁴⁶ O procedimento desenvolvido era baseado na imersão de precursores metálicos e calcogenetos em um material vítreo.⁴⁶ Na década de 90, nanocristais foram produzidos em uma faixa de tamanhos de 2 a 12 nm por Murray e colaboradores.⁴⁷ O método utilizado envolvia precursores organometálicos em meio orgânico, produzindo nanocristais de alta qualidade.⁴⁷ Neste método destacam-se os altos valores de rendimentos quânticos de luminescência de até 80% e baixa distribuição de tamanhos. Contudo, essa metodologia possui alguns pontos negativos, como altas temperaturas de síntese, o uso de reagente tóxicos, com custo elevado, pirofóricos, levando à produção de PQs que não se dispersam em água, fator que dificulta a aplicação em sistemas biológicos.⁴⁸

Em 1996, Rogach e colaboradores desenvolveram pela primeira vez a síntese de PQs de CdTe em meio aquoso.⁴⁸ Diversas técnicas já eram usadas para preparo dos PQs, como crescimento epitaxial, via nanofabricação ou por meio da química de coloides. No entanto, a síntese em meio aquoso surgiu como um meio de simplificação das rotas experimentais, tendo-se ainda como objetivo, que não ocorressem perdas na qualidade final dos nanocristais.⁴⁹

A síntese de PQs contendo cádmio, contudo, apresentam a toxicidade relacionada aos metais pesados, o que dificulta sua aplicação, apresentando ainda riscos ambientais.⁵⁰ Com isso, existe grande interesse no desenvolvimento de PQs com toxicidade reduzida.^{51,52} Dentre os materiais que vem sendo desenvolvidos, os PQs ternários são considerados promissores para aplicações em diversos dispositivos, além de aplicações biológicas, as quais são menos invasivas.¹⁴

1.4 Métodos de Síntese de Pontos Quânticos de CuFeS₂

A rota de síntese e as condições escolhidas podem influenciar a formação das nanopartículas de CFS. A literatura trata de filmes finos ⁵³, nanofios, ⁴⁰ nanobastões ⁵⁴ e partículas esféricas ⁵⁵ de sulfeto de cobre e ferro, sendo que tem-se buscado estruturas adequadas para os diversos tipos de aplicações.⁵⁶ Dentre os principais métodos de síntese relatados na literatura, os que mais se destacam na síntese de PQs de CFS são o hidrotérmico, reação de estado sólido e síntese orgânica.^{32, 45}

A reação que ocorre entre dois ou mais sólidos, com a formação de fases em seguida é conhecida como reação de estado sólido. Nesse caso, a ausência do solvente leva à diminuição de resíduos, bem como, o processo é considerado simples e barato quando comparado à outras rotas. Entretanto, é comum ocorrer a formação de fases indesejadas, devido ao desvio estequiométrico relacionado às altas temperaturas e baixa homogeneidade química. ⁵⁷ Além disso, é possível a presença de contaminantes adquiridos durante o processo de mistura e moagem. Dessa forma, cada vez mais tem se estudado outros métodos para produção de materiais como o CFS.⁴⁵

O método hidrotérmico quando comparado com a reação de estado sólido apresenta algumas vantagens, como temperatura mais baixa de reação, sendo que a taxa de reação é maior e a distribuição de tamanho do material formado é usualmente menor. Contudo, é comum que ocorra a formação de fases indesejadas, como CuS, Fe₂O₃, dentre outras, as quais levam à diminuição da pureza, além de influenciar as propriedades fotoelétricas do CFS.⁴⁵

Uma das principais vantagens da síntese ser preparada em meio aquoso é a diminuição da toxicidade do material que está sendo formado.^{39, 53} Este método é um dos mais usados, pelo fato de permitir o controle da distribuição do tamanho das nanopartículas, bem como a sua morfologia. ^{29, 58} Em alguns casos, a água pode ser substituída por outros solventes, passando a se chamar síntese solvotérmica, para se obter produtos com tamanhos, cristalinidade e morfologias específicas. ⁵⁸

1.5 Estudo dos reagentes precursores de CFS

A síntese de PQs de CFS pode ser preparada por diversos métodos de síntese, além de estudar a síntese mais adequada para o composto que se almeja obter é de suma importância estudar uma combinação adequada dos reagentes. Um procedimento de purificação utilizado após a síntese é a precipitação seletiva, a qual consiste em um processo de pós-preparação. Este baseia-se na adição de um não-solvente que, ao mesmo tempo que seja solúvel em água, não disperse as nanopartículas, de forma que ao se solubilizar na água, reduza a "solubilidade" das partículas, levando à precipitação.⁵⁹

A literatura reporta o uso de cloretos de ferro e cobre para a síntese hidrotérmica de PQs de CFS.^{29, 45} O uso desse tipo de sal ocorre pelo fato de que os cloretos são comumente solúveis em água, o que leva à dissociação desses precursores em meio aquoso.⁶⁰

A escolha da fonte de enxofre é crucial para o preparo de nanocristais de CFS, é necessário utilizar compostos solúveis e que o enxofre tenha uma ligação relativamente fraca, auxiliando assim na decomposição sem a necessidade de utilizar temperaturas muito altas.⁶¹ A literatura reporta alguns reagentes que são utilizados como fonte de enxofre, tais como: tioacetamida, ácido mercaptopropiônico, sulfeto de sódio, dentre outros.^{62, 63} Na Figura 3 estão apresentadas as fórmulas estruturais dos compostos supracitados.

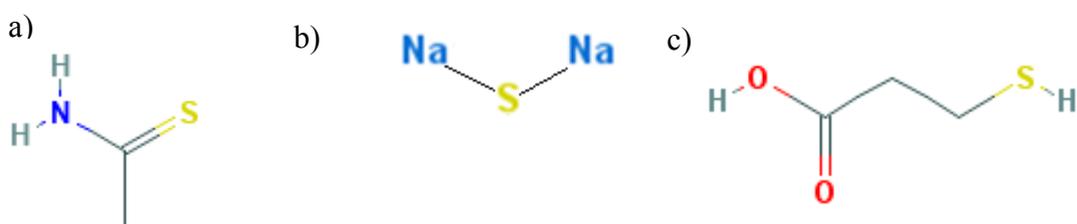


Figura 3. Fórmula estrutural dos precursores de enxofre **a)** tioacetamida, **b)** sulfeto de sódio e **c)** ácido 3-mercaptopropiônico.⁶⁴

O ligante de superfície utilizado ajuda a controlar o crescimento do material, como relatado em diversos trabalhos. Alguns compostos são geralmente usados na literatura como: ácido 3-mercaptopropiônico (MPA), apresentado na Figura 3 c) e o ácido cítrico, Figura 4.^{45,65} Algumas características importantes para um ligante de superfície para meio aquoso podem ser citadas, tais como: cadeia carbônica curta, a presença de grupos terminais polares, de forma que estes possam interagir com as nanopartículas e com o solvente (água).⁶⁶ Além disso, nesses casos o enxofre viabiliza o uso desses compostos, devido à sua polarizabilidade. Íons tiolatos são bases moles, logo são menos solvatados em solventes próticos, como a água, agindo como bons nucleófilos.⁶⁷

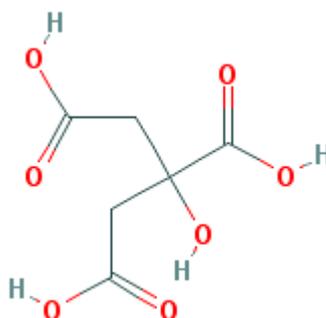


Figura 4. Fórmula estrutural do ácido cítrico.⁶⁴

1.6 Formação de nanopartículas

Uma melhor compreensão quanto à formação de nanopartículas é importante, já que essa parte do processo será crucial nas propriedades apresentadas pelo material no final do processo. Em 1950, Mer e Dinegar apresentaram uma teoria que envolvia uma rápida nucleação inicial, seguida de um processo de crescimento das partículas chamado amadurecimento de Ostwald.^{68, 69} Esse modelo foi posteriormente aperfeiçoado por Reiss e culminou na teoria LSW, a qual recebeu esse nome devido aos seus desenvolvedores: Lifshitz, Slyozov e Wagner, que então era considerado o único modelo que explicava a formação de nanopartículas.⁶⁸

Watzky e Finke deram sequência aos estudos propondo alguns anos depois um novo modelo, o qual era baseado em uma nucleação lenta e constante, processo seguido por um crescimento autocatalítico.⁶⁸ O modelo publicado por Finke e Watzky se adaptou bem à síntese de algumas nanopartículas metálicas, como por exemplo: irídio, platina, rutênio e ródio.⁶⁸ Atualmente, a teoria clássica da nucleação ainda é a que melhor explica a síntese de nanopartículas de semicondutores a partir dos métodos: solvotérmico e injeção a quente.⁷⁰

1.6.1 Teoria da nucleação clássica

O processo de formação dos nanocristais é caracterizado por dois principais eventos interdependentes: a nucleação e o crescimento, como mostra a Figura 5. Inicialmente, ocorre o processo de nucleação, sendo que este é diretamente relacionado com a formação das nanopartículas, neste modelo são formados os primeiros clusters a partir de seus respectivos monômeros.⁷⁰ É na etapa de nucleação que os átomos se organizam em uma forma definida e periódica que define a estrutura do cristal.⁷¹ O processo de nucleação pode ser classificado como: nucleação homogênea e nucleação heterogênea. Enquanto a nucleação homogênea ocorre de maneira uniforme na fase líquida, na nucleação heterogênea a formação ocorre a partir de defeitos estruturais.⁷¹

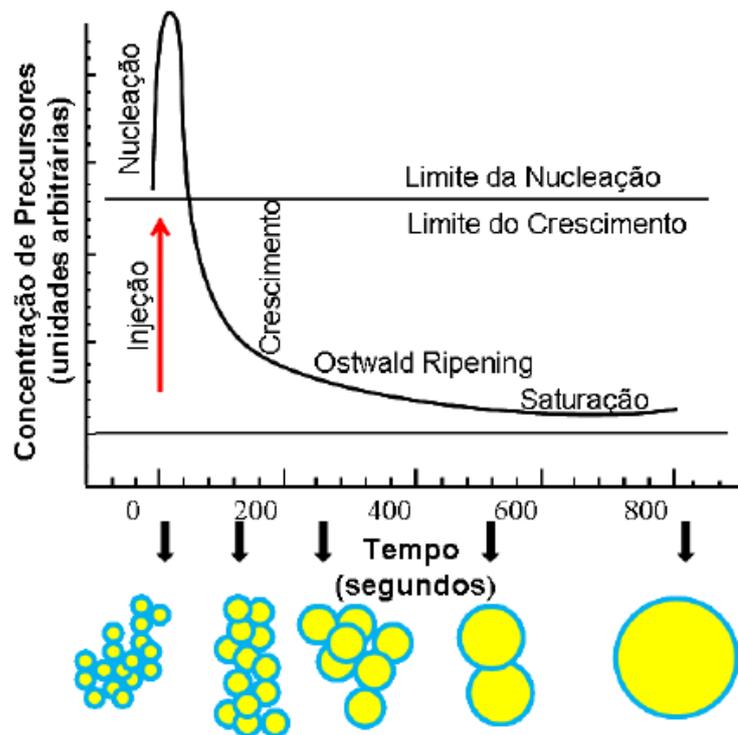


Figura 5. Processos que ocorrem na síntese de pontos quânticos.⁷¹

Algumas falhas podem ocorrer no processo, tais como: impurezas no meio, rugosidades na superfície do recipiente, ou sementes de nucleação, os quais levam à formação dos núcleos.⁶⁸ Normalmente, a síntese de nanopartículas ocorre por um processo de nucleação homogênea, pelo fato de que a obtenção de sementes de nucleação são tão pequenas, a ponto de gerar nanocristais monodispersos, processo que apresenta maior grau de dificuldade.⁷⁰

É importante analisar a termodinâmica do processo de nucleação homogênea em fase líquida, o qual está diretamente relacionado à formação dos núcleos.⁷⁰ Sabe-se que a energia livre total de uma nanopartícula é igual à soma da energia livre de superfície e da energia livre do corpo massivo (*bulk*).⁶⁸ Enquanto isso, a supersaturação depende da velocidade de formação dos monômeros a partir da injeção dos precursores.⁷¹

Segundo, Abe e colaboradores quando a supersaturação é reduzida, a taxa de nucleação diminui.⁷² Concentrações maiores de ligante aumentam a sua solubilidade, contribuindo para a estabilização dos monômeros em solução. Visto que a taxa de reação para formação de monômeros não muda

com a concentração dos ligantes, a supersaturação é reduzida e a taxa de nucleação, com isso diminui.⁷²

Sabe-se que há uma barreira energética para a formação de núcleos estáveis, a qual pode ser superada a partir da diminuição da energia livre de *bulk*, sendo que a mesma está diretamente relacionada com a supersaturação. Fato que implica na necessidade de um nível de supersaturação muito maior na etapa de nucleação do que na fase de crescimento dos núcleos. Esse fator é de suma importância na separação entre as etapas de nucleação e crescimento.⁷³

Logo depois do início do processo de nucleação, a formação dos núcleos e seu subsequente crescimento reduzem drasticamente o nível de supersaturação, cessando a formação de novos núcleos e o processo de nucleação assim termina.⁷⁰ O processo de nucleação é muito rápido, muito próximo da idealidade, onde ocorreria um único evento de nucleação, que geraria partículas homogêneas.⁷⁰

Alguns parâmetros experimentais que podem ser usados para controlar a taxa de nucleação são: temperatura, supersaturação e energia livre de superfície. Além disso, outro fator que influencia a nucleação é a tensão superficial, o que enfatiza a importância da escolha dos ligantes. Com isso, nota-se que, embora apresente algumas limitações, a teoria da nucleação clássica é uma importante ferramenta qualitativa para a compreensão do processo de formação de núcleos nos métodos solvotérmico e por injeção a quente.³⁵

1.6.2 Crescimento das nanopartículas

O transporte de massa e a reação superficial são processos que ocorrem para crescimento de nanopartículas esféricas ou semiesféricas em solução. Sabe-se que primeiramente ocorre o transporte dos monômeros do seio da solução até a superfície da nanopartícula, logo depois, acontece a reação superficial do monômero, levando o crescimento do nanocristal.⁷⁰ Estas etapas estão relacionadas com o efeito de Gibbs-Thomson, o qual é

responsável pela mudança na solubilidade das partículas em função de seu raio.^{70, 68}

Quando o crescimento é governado por difusão, acontece que os monômeros são transportados desde o seio da solução até a superfície da partícula, na qual reagem imediatamente. Nesse caso, as partículas menores crescem mais rapidamente que as partículas maiores, levando a uma maior uniformidade dos tamanhos.^{68, 70} Por outro lado, no crescimento governado pela taxa de reação superficial inicia-se o processo de amadurecimento de Ostwald. Com isso, as partículas menores são dissolvidas e as partículas maiores crescem recebendo os monômeros oriundos dessa dissolução. A principal força motriz do amadurecimento de Ostwald é o gradiente de solubilidade entre as partículas de tamanhos diferentes.^{68,70}

A principal influência do amadurecimento de Ostwald é a variação na distribuição de tamanhos das nanopartículas, já que o crescimento das partículas maiores ocorre muito rapidamente.⁷⁴ Quando se tem uma distribuição larga de tamanhos iniciais, o amadurecimento pode ser positivo, pelo fato de que leva as partículas menores a se dissolverem.⁷⁰

Segundo, Lamer e Dinegar uma distribuição estreita de tamanhos pode ser obtida apenas quando ocorre uma separação temporal significativa entre as etapas de nucleação e crescimento.⁶⁹ Ligantes de superfície são comumente usados para controlar a distribuição de tamanho, evitar a agregação, tornar as nanopartículas mais estáveis, com intuito de funcionalização, além de controlar tamanho e morfologia. Sendo assim, se a porcentagem de nanocristais crescidos no processo de nucleação for inferior à etapa de crescimento, os nanocristais podem se tornar mais uniformes ao longo do tempo.^{71, 75}

1.7 Células Solares

Células solares vem sendo desenvolvidas há alguns anos. Em 1914 já eram produzidas células de selênio com, aproximadamente, 1% de eficiência de conversão da energia solar.⁷⁶ Já em 1954 foram desenvolvidas células fotovoltaicas de silício monocristalino que apresentaram eficiência de

conversão de 6%.⁷⁶ Com esse aumento relevante da eficiência de conversão de células solares à base de silício investiu-se ainda mais no seu desenvolvimento e uso. Após a década de 70, devido à crise do petróleo, investimentos e esforços começaram a ser realizados nessa área. Atualmente a eficiência de conversão de células solares chegam até a 46 %, sendo que as de pontos quânticos já alcançaram a eficiência de 13,4 %. Atualmente, segundo o NREL (National Renewable Energy Laboratory) a eficiência de conversão de uma célula solar de ponto quântico já alcançou 13,4 %.⁶⁶

Uma das formas de converter energia solar em elétrica que vem sendo desenvolvida desde 1991 são as células solares sensibilizadas por corante (CSSC), também conhecidas como célula de Grätzel ou célula solar fotoeletroquímica. O'Regan e Grätzel, mostraram as vantagens da utilização de células solares sensibilizadas por corantes que utilizam um substrato nanoestruturado de dióxido de titânio (TiO_2) no aumento da espessura óptica de um revestimento de absorção de luz.^{77, 78}

As células solares sensibilizadas por pontos quânticos tem um princípio de funcionamento muito semelhante ao funcionamento das células solares sensibilizadas por corantes, as quais já vem sendo estudadas há mais tempo.⁷⁹ O dispositivo fotovoltaico é constituído por um fotoanodo, o qual é feito de um substrato condutor, sendo geralmente usado o *FTO* (óxido de estanho dopado com flúor) ou *ITO* (óxido de estanho dopado com índio).³⁰ Logo após, o TiO_2 é depositado. Então, uma camada de ponto quântico é adsorvida ao TiO_2 , além de utilizar também um eletrólito redox e um contraeletrodo condutor na montagem do dispositivo.^{80,81}

Os processos de transferência de cargas que ocorrem dentro de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos estão apresentados na Figura 6.⁴⁶ O processo ocorre pelas seguintes etapas: (1) Injeção de elétrons: ocorre do ponto quântico excitado para as nanopartículas do óxido metálico, que nesse caso é o TiO_2 .⁸² Este processo é muito rápido, ocorrendo com constantes de velocidade na ordem de picossegundos.⁸³ Contudo, a etapa lenta de transferência de buracos é o fator limitante da cinética de transferência de cargas global. (2) A transferência de elétrons acontece das nanopartículas do

semicondutor TiO_2 para a superfície do eletrodo.⁸⁴ (3) A transferência de buracos para o par redox, presente na estrutura, desempenha um papel crucial na regeneração do semicondutor.⁸⁴ (4) A regeneração do par redox no contraeletrodo ocorre para melhorar o desempenho das células solares sensibilizadas por pontos quânticos, sendo que é necessário que ocorra uma rápida descarga de elétrons no contraeletrodo. (5) e (6) Relacionam-se com a recombinação do par elétron-buraco, do ponto quântico para o par redox e da interface do TiO_2 para o par redox, respectivamente.⁸⁵ É importante ressaltar que durante todo o processo pode acontecer a recombinação do par elétron/buraco, do ponto quântico para o par redox e da interface do semicondutor para o par redox, respectivamente.¹² Além disso, é possível que estas etapas levem a desativação da célula solar, diminuindo assim, a eficiência de conversão de energia da célula solar.^{78, 86, 87}

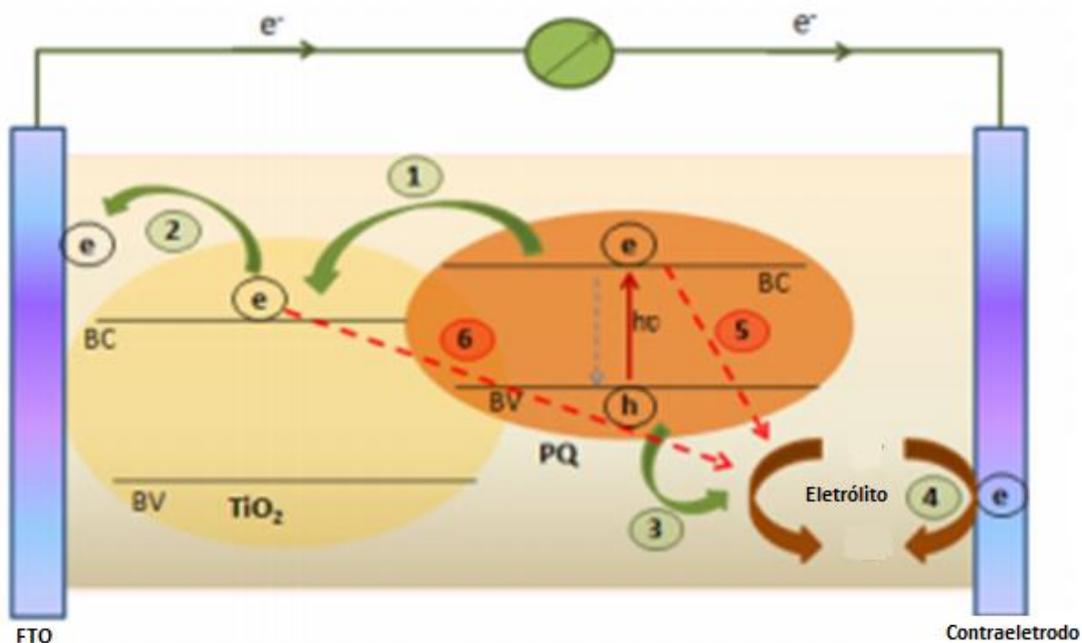


Figura 6. Esquema de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos.⁸⁵

Afim de melhorar o desempenho das células solares sensibilizadas por pontos quânticos é necessário que ocorra uma rápida descarga de elétrons no contraeletrodo para garantir o máximo potencial de circuito aberto, que é chamado de V_{oc} .⁸⁸ Com isso é necessário estudar qual o melhor material com

efeito catalítico para o contraeletrodo. Alguns materiais muito utilizados como contraeletrodos são: latão, platina, sulfetos metálicos, polímeros condutores, materiais carbonáceos, como: nanotubo de carbono, grafite, grafeno, entre outros.⁸⁹

O contraeletrodo é um dos componentes da célula solar, sendo este muito importante.⁹⁰ O papel do contraeletrodo consiste na coleta dos buracos a partir do material condutor de buracos ou na redução das espécies redox que são utilizadas como mediadores na regeneração do sensibilizador após a injeção de elétrons.⁹¹ Logo, a função final do contraeletrodo é retornar os elétrons da carga externa de volta para o circuito interno da célula.⁹² É preciso que tenha uma redução cineticamente rápida do mediador redox oxidado sobre a superfície catódica da célula com intuito de manter uma concentração suficientemente elevada de elétrons, afim de garantir a regeneração do sensibilizador de forma eficaz.⁹³ Os materiais que são considerados para serem usados como contraeletrodo possuem: natureza porosa, baixa resistência de transferência de carga, espessura ótima, alta área superficial, boa aderência com o óxido condutor transparente (ITO ou FTO), alta reflexão de luz transmitida e densidade de corrente alta.^{94,95}

É importante que os contraeletrodos em células solares sejam quimicamente estáveis durante um longo período de tempo, além de não permitir a sua corrosão por adsorção do eletrólito sobre a sua superfície.⁹⁶ Normalmente, a platina, Pt, é o contraeletrodo mais utilizado em células solares sensibilizadas por corante. O preparo do contraeletrodo consiste na deposição de uma solução de Pt sobre um substrato de vidro condutor como o FTO, sendo que normalmente utiliza-se o par redox I⁻/I₃ como eletrólito.⁹⁷

É importante salientar que para estes dispositivos a literatura não apresenta nenhuma degradação significativa do contraeletrodo de Pt pelo eletrólito iodeto. Geralmente, as células solares sensibilizadas por pontos quânticos (CSSPQ) exigem eletrólitos à base de polissulfetos, porque eletrólitos triiodeto tendem a oxidar os PQs, contudo, no caso de PQs de CFS a utilização do contraeletrodo de Pt e o eletrólito do par redox I⁻/I₃ leva a melhores resultados.⁹⁸ Infelizmente, o eletrólito de polissulfeto é conhecido por causar a adsorção química e corrosão do contraeletrodo de Pt, pelo

envenenamento da Pt; com isso, o sistema utilizado neste trabalho para PQs de CFS tem maior potencial de aplicação.⁹⁹

1.7.1 Aplicação de Pontos Quânticos em Células Solares

As células solares sensibilizadas por pontos quânticos têm se destacado dentre as células solares de baixo custo de terceira geração. Estas apresentam potencial para ultrapassar o limite teórico de Shockley-Queisser, que refere-se ao cálculo da eficiência teórica máxima de uma célula solar feita a partir de uma única junção P-N, pelo fato delas terem alcançado um significativo progresso no desempenho fotovoltaico ao longo dos últimos tempos.¹⁰⁰ A busca por novos materiais para aplicação em células solares é uma das motivações para o uso de PQs de CFS, nesse tipo de sistema, como sensibilizador.^{40, 55}

As interessantes propriedades ópticas dos PQs de CFS fazem com que estes possuam diversas aplicações.³⁷ Tais características levam este tipo de material a serem usados em termelétricas,⁵⁶ baterias de lítio-íon,¹⁰¹ detectores,⁵⁴ células solares,¹⁰² dentre outros.¹⁰³ As aplicações fotovoltaicas tem se tornado cada vez mais uma necessidade, com o crescimento da demanda energética, logo, a busca por novos materiais para a conversão de energia tem sido cada vez mais um assunto abordado, ressaltando a importância de se estudar esses novos materiais.¹⁰⁴

A energia solar é uma fonte limpa e inesgotável de energia, e o uso de células solares para a conversão de energia tem se tornado cada vez mais um assunto de destaque. Com isso, é importante cada vez mais buscar o desenvolvimento de materiais com maior eficiência de conversão de energia e que provoquem menos danos ambientais.¹⁰⁵

A necessidade de produção de energia a partir de materiais não tóxicos e abundantes ocorre pelo interesse em utilizar materiais com menor custo de produção e que não sejam prejudiciais ao meio ambiente. Com isso, destaca-se o uso de PQs de CFS para aplicação em células solares.^{55,106} É importante

salientar também a busca por materiais que apresentem uma maior eficiência de conversão de energia solar em elétrica. A expectativa de que ocorra um aumento da eficiência de conversão com o uso de pontos quânticos ternários “eco-amigáveis” tem sido cada vez mais um assunto de interesse no ramo da tecnologia. ¹⁰⁷

Em 2014, Pan e colaboradores mostraram que por meio da passivação da superfície de pontos quânticos de CuInS_2 , depositando uma camada de ZnS pelo método SILAR (*successive ionic layer adsorption and reaction*), foram obtidos PQs com alta eficiência fotovoltaica. Os valores obtidos de conversão de energia foram de até 7,04%, o qual, segundo os autores, é superior quando comparada com a eficiência dos PQs contendo elementos como Pb e Cd. As células solares de PQs de CuInS_2 foram preparadas utilizando como eletrólito polissulfeto e o contraeletrodo usado foi o latão. Ficou demonstrado a promissora aplicação de pontos quânticos ternários que não contem metais pesados em sua composição para produção de energia fotovoltaica. Com isso, torna-se cada vez mais pertinente a procura por materiais menos tóxicos e mais abundantes para aplicação em células solares como os PQs de CFS, buscando-se cada vez mais uma maior eficiência de conversão. ^{37, 40}

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi realizar a síntese e caracterização de pontos quânticos ternários 'eco-amigáveis' de sulfeto de cobre e ferro (CFS) usando o método hidrotérmico. Também foi objetivo o estudo das condições de síntese do CFS como: tempo, temperatura, ligantes de superfície e concentração dos reagentes, visando se obter a melhor rota para a produção de pontos quânticos de CuFeS_2 . Além disso, o estudo das propriedades fotovoltaicas de células solares sensibilizadas com PQs CFS foi avaliado.

3. METODOLOGIA

3.1 Síntese dos Pontos Quânticos Ternários “eco-amigáveis” de CuFeS₂

O método hidrotérmico foi utilizado para realização da síntese dos pontos quânticos, a qual foi realizada em meio aquoso. A rota de síntese escolhida foi baseada no método utilizado por Liu et al. para a síntese de pontos quânticos de sulfeto de cobre e índio.¹⁴ As fontes de precursores foram os sais de cobre (CuCl₂· 2H₂O, Sigma-Aldrich, ≥ 99%) e ferro (FeCl₃· 6H₂O, Vetec, 98%). A fonte de enxofre foi estudada, tendo sido testada a tioacetamida (C₂H₅NS, Vetec, ≥ 98 %), o ácido 3-mercaptopropiônico (C₃H₆O₂S – MPA, Aldrich, ≥ 99%) e o sulfeto de sódio, (Na₂S· 9H₂O, Sigma-Aldrich, ≥ 98 %). O ligante de superfície também foi variado, a fim de se obter um produto mais luminescente. Os testes foram realizados com o ácido cítrico (C₆H₈O₇, Vetec, ≥ 98 %) e MPA. Na Tabela 1 estão apresentados os ligantes de superfície e as fontes de enxofre usadas.

Tabela 1. Ligantes de superfície e fontes de enxofre utilizadas para os testes iniciais na síntese hidrotérmica do CFS.

Teste	Ligante de superfície	Fonte de enxofre
1	Ácido cítrico	Sulfeto de sódio
2	MPA	Sulfeto de sódio
3	Ácido cítrico	Tioacetamida
4	Ácido cítrico	MPA

Em um procedimento padrão de síntese foram utilizados: 0,075 mmol de CuCl₂· 2H₂O, 0,075 mmol de FeCl₃· 6H₂O, 14 mmols de ligante de superfície e 0,15 mmol da fonte de enxofre, em 50 mL de água. Primeiramente, os cloretos de cobre e ferro foram dissolvidos em água deionizada, logo foi adicionado o ligante de superfície. Após adicionado os precursores, sob agitação, o pH da solução foi ajustado para 10, utilizando-se solução de hidróxido de sódio (2

mol/L). Após a estabilização do sistema, o precursor de enxofre foi adicionado à solução. Depois de adicionados todos os reagentes, a solução foi introduzida no reator hidrotérmico, o qual foi hermeticamente fechado e aquecido.

A temperatura e o tempo de síntese foram estudados a fim de se utilizar as melhores condições, as temperaturas usadas foram: 140 °C, 150 °C e 160 °C e o período de tempo foi de 20h e 25h. Além disso, outros parâmetros foram investigados como as concentrações, tendo sido utilizados, o dobro (2[CFS]), a quantidade da síntese padrão ([CFS]) e a metade da quantidade de reagentes (1/2[CFS]), como apresentado na Tabela 1. Os ligantes de superfície avaliados foram: ácido cítrico (C₆H₈O₇) e MPA. A otimização das condições de síntese teve como objetivo o aprimoramento do material para aplicação em células solares.

Tabela 2. Dados do estudo da concentração dos precursores da síntese de CFS.

Reagentes	1/2[CFS]	[CFS]	2[CFS]
Cloreto de cobre	0,038 mmol	0,075 mmol	0,15 mmol
Cloreto de ferro	0,038 mmol	0,075 mmol	0,15 mmol
Sulfeto de sódio	7 mmols	14 mmols	28 mmols
MPA	0,075 mmol	0,15 mmol	0,30 mmol
Água	50 mL	50 mL	50 mL

3.1.1 Precipitação Seletiva

A precipitação seletiva foi utilizada nesse trabalho como um processo de purificação da solução contendo os PQs de CFS. Por meio desse processo uma primeira fração do material é obtida pela precipitação gerada pela adição de uma pequena quantidade de acetona; sendo o material obtido separado por centrifugação (Quimis, 4000 rpm, 10min); a solução sobrenadante é então concentrada em uma estufa ventilada à 70 °C (Equilam), sendo o produto lavado novamente com acetona, para a precipitação da segunda fração do material. Em seguida, precipitado e sobrenadante são novamente separados

por centrifugação. A dispersão sobrenadante é novamente concentrada até um baixo volume. Ao final do processo, os precipitados e a dispersão sobrenadante são secos a 60 °C em estufa ventilada. Em seguida é preparada uma dispersão com os PQs obtidos para subsequente aplicação nas células solares.

3.1.2 Preparo da dispersão de pontos quânticos de CuFeS₂

A partir do material obtido da síntese, uma dispersão de PQs de CFS foi preparada. A fim de se estudar a melhor concentração da dispersão, para sensibilização dos substratos, foram preparadas dispersões com concentrações de: 0,06 g/mL, 0,10 g/mL e 0,14 g/mL. O valor limite foi definido a partir da saturação da solução. O solvente utilizado foi a água, uma vez que a síntese foi preparada em meio aquoso.

3.2 Preparo do Substrato de Dióxido de Titânio (TiO₂)

O preparo dos eletrodos foi realizado pela deposição de filmes de TiO₂ em substrato de FTO (Óxido de estanho e flúor). O procedimento utilizado para lavagem do FTO foi realizado de maneira padronizada. Inicialmente, os substratos foram lavados com detergente, esfregando as faces do substrato levemente. Em seguida, os substratos foram deixados em solução de detergente e água por 15 minutos em banho de ultrassom. Após isso, foram enxaguados com água deionizada e deixados por mais 15 minutos no ultrassom imersos em água deionizada. Em seguida, os substratos foram lavados com acetona em ultrassom por mais 15 minutos. E por fim, foram lavados com etanol por 15 minutos em ultrassom. Os substratos foram secos em temperatura ambiente e em seguida levados ao *Plasma Cleaner (Harrick Plasma)* por aproximadamente 5 minutos. Os substratos foram então cortados na dimensão de (1 x 1,5) cm².

Posteriormente, foi realizada a deposição de uma camada protetora (*Blocking Layer*) de TiO₂, a partir de uma solução 40 mmol/L de TiCl₄ por 30

minutos a uma temperatura de 80 °C. A deposição foi realizada utilizando o molde apresentado na Figura 7. O substrato de FTO foi lavado com etanol e deixado para secar a temperatura ambiente. Na sequência foi depositada uma camada de TiO₂ transparente comercial (*Ti-Nanoxide T/SP - Solaronix*) pela técnica de *Doctor Blade*, sendo esta a camada ativa. Logo após, a camada foi seca à temperatura ambiente e depois levada ao forno mufla, para tratamento térmico, a 400 °C, 450 °C e 500 °C num patamar de 15 minutos em cada temperatura a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto. Depois de resfriada a camada, foi realizada a deposição da camada refletiva (*Ti-Nanoxide R/SP – Solaronix*) também pela técnica de *Doctor Blade*. O tratamento térmico é novamente realizado em forno mufla a 400 °C, 450 °C e 500 °C num patamar de 15 minutos em cada temperatura a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minutos. Após o resfriamento da camada refletiva, foi realizada novamente a imersão em uma solução 40 mmol/L de TiCl₄, camada protetora, por 30 minutos a 80 °C. O FTO preparado é então lavado com etanol. E, em seguida, levado à mufla, para tratamento térmico, a 500 °C por 30 minutos a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minutos.



Figura 7. Molde utilizado para deposição das pastas de TiO₂.

3.3 Deposição dos Pontos Quânticos sobre o TiO₂

A deposição dos pontos quânticos de CFS sobre o TiO₂ foi realizada pelo método de imersão. O tempo de imersão foi de 20h, de forma que as nanopartículas aderissem diretamente no substrato. Foram realizadas medidas

com diferentes concentrações da dispersão usada para preparo do fotoanodo, sendo estas de 0,06 g/mL, 0,1 g/mL e 0,14 g/mL, em meio aquoso.

3.4 Caracterização das células solares

Os estudos fotoeletroquímicos foram realizados utilizando um banco óptico a fim de iluminar os filmes montados, sendo este constituído de uma lâmpada de xenônio-mercúrio 150 W (Oriol) com lente de colimação de feixe e filtro AM 1.5 com irradiação de luz policromática de 100 mW/cm (equivalente à intensidade da radiação solar). Um potenciostato foi utilizado para as medidas de cronoamperometria. Foi utilizado como eletrodo de trabalho o substrato de TiO₂ sensibilizado com os PQs de CFS, e contraeletrodo foi o de platina (Pt). Além disso, foi usado o eletrólito de iodo/iodeto, preparado a partir de soluções 0,0025 mol/L de iodo e 0,04 mol/L de iodeto, usando acetonitrila como solvente.

3.5 Preparo e Caracterização das Células Solares

3.5.1 Preparo do Eletrólito Líquido – Iodo/Iodeto

Para preparar o eletrólito de iodo/iodeto foram feitas soluções 0,0025 mol/L de iodo e 0,04 mol/L de iodeto separadamente. Primeiramente, usou-se iodeto de lítio (LiI – Sigma-Aldrich, 98 %) em acetonitrila. No caso da segunda solução, foi utilizado iodo (I₂ – Aldrich, > 99,5 %) em acetonitrila. A fim de se obter uma completa solubilização dos reagentes, ambas as soluções foram colocadas no ultrassom (Quimis) por aproximadamente 5 min.

3.5.2 – Preparo do Contraeletrodo de Platina

Foi preparada uma solução $1,19 \times 10^{-6}$ mol/L de ácido cloroplátinico em álcool isopropílico, a qual foi gotejada uniformemente sobre o FTO. Em seguida, o material foi levado à mufla, para tratamento térmico, a 450 °C por 30 minutos a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto.

3.5.3 – Preparo das Células Solares

Células solares sensibilizadas com pontos quânticos (CSSPQs) foram montadas com os materiais obtidos para analisar as propriedades fotoelétricas. Foi utilizado contraeletrodo de platina (Pt). O fotoanodo foi o substrato condutor vidro/FTO recoberto com TiO_2 e sensibilizado com os PQs CFS. Como eletrólito foi utilizado uma solução iodo/iodeto em acetonitrila.

Para verificar a eficiência de conversão fotovoltaica da célula solar, foram analisados os parâmetros de potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), fator de preenchimento (FF) e também a eficiência de conversão fotovoltaica ($\eta\%$), a partir do registro das curvas de voltametria linear (curvas IV).

3.5.4 – Montagem do dispositivo fotovoltaico

O dispositivo é constituído por um fotoanodo (FTO/ TiO_2) sensibilizado por CFS, um espaçador (Parafilm® - cortado com uma área externa de $2,25 \text{ cm}^2$ e uma área central de $0,49 \text{ cm}^2$), eletrólito (Iodo/Iodeto) e um contraeletrodo de platina. A célula foi fechada com auxílio de dois cliques. A Figura 8 a) exemplifica a montagem de uma CSSPQs e a Figura 8 b) mostra uma célula real montada em laboratório, pronta para ser medida.

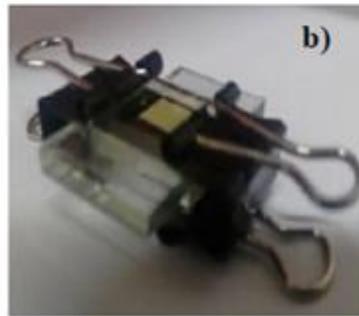
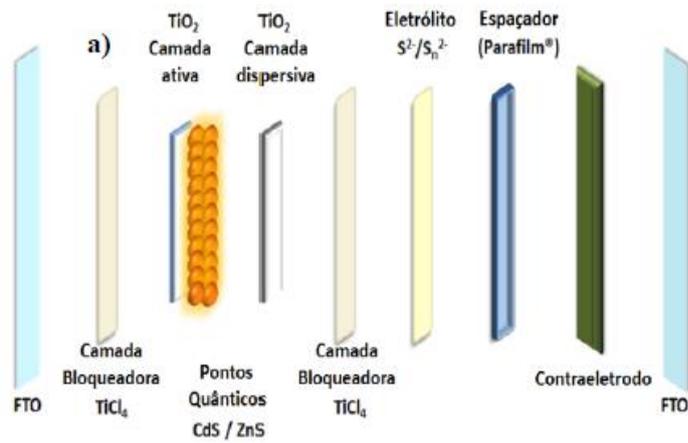


Figura 8. a) Esquema de montagem de uma CSPQs e b) imagem de uma célula solar preparada para ser medida.

3.6 Cálculo dos parâmetros da célula solar

O cálculo de eficiência da célula é obtido, a partir da equação 1, em que P_{inc} é referente à potência incidente e P_{ger} referente à potência gerada pela célula e η a eficiência de conversão.

$$\eta = \frac{P_{ger}}{P_{inc}} \times 100 \quad (1)$$

Sendo utilizada potência incidente de 100 mW/cm^2 (referente ao sol),

$$\eta = \frac{P_{ger} (\text{mW/cm}^2)}{\text{mW/cm}^2} \% = P_{m\acute{a}x} \% \quad (2)$$

A potência máxima, $P_{\text{máx}}$, do dispositivo é alcançada quando a resistência externa se iguala à resistência interna da célula, ou seja, quando o produto IV é máximo. Sendo possível obter o valor de $P_{\text{máx}}$ pelo produto entre I e V , obtidos também pela curva IV .

O fator de preenchimento é definido como a razão entre a potência produzida pela célula solar e a potência teórica, sendo a potência teórica dada pelo produto entre V_{oc} e J_{sc} .

Logo, para calcular o fator de preenchimento (FF), utiliza-se a equação 3, sendo V_{oc} o potencial de circuito aberto e J_{sc} a corrente de curto circuito.

$$FF = \frac{\eta}{|V_{oc}| J_{sc}} \times 100 \% \quad (3)$$

3.7 Caracterizações

Técnicas de caracterização foram utilizadas a fim de acompanhar a síntese dos pontos quânticos. As técnicas de caracterização utilizadas estão descritas a seguir:

3.7.1 Espectroscopia UV-Vis

Esta técnica foi utilizada a fim de acompanhar o processo de síntese. Parâmetros importantes foram obtidos tais como: a banda de absorção óptica, o comprimento de onda no máximo de absorção (λ_{max}). Os espectros de absorção foram registrados em um espectrofotômetro com arranjo de diodos UV-2550 SHIMADZU. As medidas foram realizadas em amostras a temperatura ambiente, na região de 200 a 900 nm e células de quartzo de 1 cm de caminho óptico (Hellma).

3.7.2 Espectroscopia UV-Vis com reflectância difusa

Esta técnica foi utilizada para determinação de propriedades de energia de banda proibida (E_g) e absorção dos materiais. Os espectros foram

registrados com o equipamento da Ocean Optics, com a fonte DH-2000-BAL. As medidas foram realizadas na Universidade Federal de Juiz de Fora.

3.7.3 Fotoluminescência

Para se obter a intensidade de luminescência das nanopartículas. Os espectros de emissão foram obtidos em um espectrofluorímetro RF-5301PC SHIMADZU. As medidas foram realizadas em amostras à temperatura ambiente na região de 350 a 750 nm em células de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Uma lâmpada de xenônio de 150 W foi empregada como fonte de excitação, em comprimentos de onda variáveis, sendo utilizadas fendas de número 5 para emissão e 5 para excitação.

3.7.4 Tempo de Vida (τ)

As curvas de tempo de vida de decaimento radiativo auxiliam na caracterização de diferentes centros de emissão dos nanomateriais. As análises de tempo de vida foram realizadas em um espectrofluorímetro (Fluorolog-3, Horiba Jobin Yvon), equipado com um *nanoled* como fonte de excitação pulsada com comprimento de onda de 340 nm. A função de resposta do instrumento (IRF, do inglês *Instrument Response Function*) é de 0,8 ns. A taxa de repetição foi de 1,00 MHz e a faixa de medida foi de 100 ns, com 3850 canais com resolução de $2,74 \times 10^{-2}$ nsCanal⁻¹.

3.7.5 Rendimento Quântico de Fotoluminescência (ϕ_f)

O rendimento quântico de luminescência (ϕ_f) pode ser definido como a razão entre o número de fótons absorvidos e o número de fótons emitidos por uma determinada substância. Dessa forma, este valor representa a probabilidade do estado excitado ser desativado pelo fenômeno da fluorescência, perda de energia pela emissão de fótons, e não por outros processos não-radiativos como conversão interna e relaxação vibracional. Neste trabalho, o ϕ_f dos pontos quânticos foi determinado pelo método comparativo de Williams *et al.*,¹⁰⁸ o qual

envolve o uso de uma substância padrão com ϕf conhecido. O padrão utilizado foi sulfato de quinina ($C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 0,5H_2O_4S \cdot H_2O$, Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), indicado para a faixa de emissão de 400-600 nm, com rendimento conhecido de 54%. Inicialmente, foi preparada uma solução estoque de sulfato de quinina de concentração conhecida e baixa. A intensidade de absorção correspondente à região de 355 nm (λ_{exc}) e a intensidade de fluorescência integrada (área do espectro de fluorescência) foram registradas. Assim, foi possível obter um gráfico da intensidade de fluorescência integrada *versus* absorbância para esta substância padrão. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras de PQs que foram diluídas. A partir dos dados obtidos nos espectros de absorção (intensidade de absorção correspondente à região de 355 nm) e de emissão (intensidade de fluorescência integrada) dessas amostras, foi possível obter também um gráfico de fluorescência integrada *versus* absorbância. O gradiente das curvas obtidas foi utilizado para se determinar o ϕf das amostras.

3.7.6 Difração de Raios X (DRX)

Para avaliar o grau de cristalinidade foram realizadas medidas de difração de raios X, obtendo resultados a respeito da pureza e da presença de fases cristalinas. Os difratogramas foram obtidos pelo equipamento D8 advance da Vinci, Bruker. As medidas foram realizadas na Universidade Federal de Juiz de Fora.

3.7.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF)

Técnica utilizada para obter informações da estrutura molecular dos ligantes usados nos PQs. As medidas foram registradas em um equipamento da marca PerkinElmer, modelo: Frontier Single Range – MIR. A faixa espectral usada foi $4000 - 550 \text{ cm}^{-1}$, com resolução espectral de 4 cm^{-1} e detector de $LiTaO_3$. As medidas foram realizadas na Universidade Federal de Minas Gerais.

3.7.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Esta técnica foi usada a fim de caracterizar a morfologia dos pontos quânticos e a distância interplanar. As medidas foram feitas em um microscópio Jeol, modelo JEM 2100 F. Amostras foram gotejadas sobre grids de cobre contendo um ultrafilme de carbono (~3nm). Após a secagem, as amostras foram levado ao *Plasma cleaner* por 5 segundos para remoção de componentes orgânicos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese do CFS

O método hidrotérmico para a síntese de PQs de sulfeto de cobre e ferro (CFS) foi escolhido pelo fato da síntese ser realizada em meio aquoso e ser possível usar temperatura acima de 100 °C. A rota de síntese foi definida a partir do método utilizado por Liu et. al. para a síntese de pontos quânticos de sulfeto de cobre e índio.¹⁴

Em um procedimento padrão de síntese foram usadas as seguintes quantidades: 0,075 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,075 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 14 mmols de ligante de superfície e 0,15 mmol da fonte de enxofre em 50 mL de água, em pH 10 e a 150 °C por 20h. Foi realizado um estudo da influência dos parâmetros de síntese, tais como: concentração dos precursores, tempo e temperatura, nas propriedades ópticas dos PQs, sendo que os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

A solução obtida na síntese padrão de PQs de CFS está apresentada na Figura 9, sob excitação em comprimento de onda de 355 nm. É possível observar a sua fotoluminescência na região do verde, como mostrado no diagrama de cromaticidade apresentado na Figura 10. Os materiais obtidos foram caracterizados por técnicas como: espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de fotoluminescência, infravermelho, difração de raios X, tendo sido também realizadas medidas de tempo de vida, rendimento quântico e reflectância difusa. A combinação das técnicas supracitadas teve como objetivo a identificação do material obtido, além de buscar compreender as suas propriedades, para que posteriormente fossem aplicados em células solares.

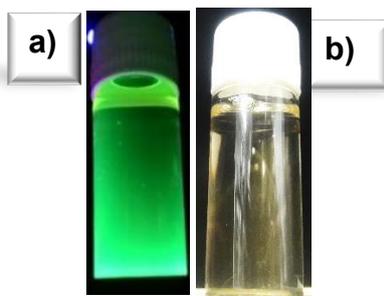


Figura 9. a) Solução de PQs de CFS e b) emissão sob excitação com comprimento de onda de 355 nm.

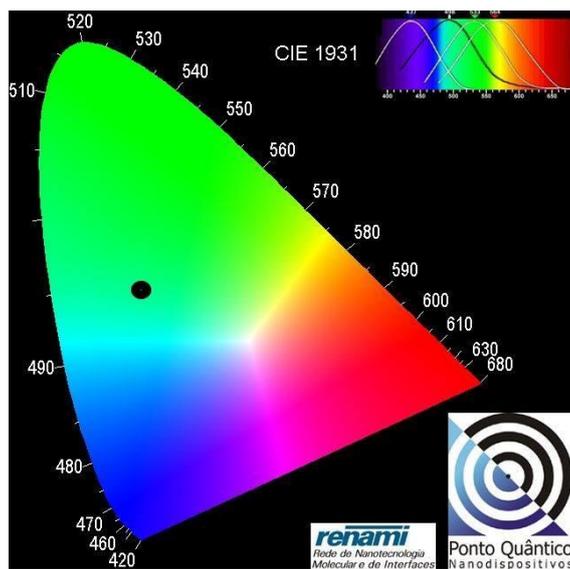


Figura 10. Diagrama de cromaticidade dos PQs de CFS.

4.1.1 Estudo do ligante de superfície e precursor de enxofre

Inicialmente, foi realizado um estudo variando o ligante de superfície e a fonte de enxofre. De acordo com a intensidade de luminescência e a região de emissão, foram definidos os reagentes para a continuação dos testes. Os precursores de enxofre testados foram: tiocetamida (C_2H_5NS), ácido 3-mercaptopropiônico (MPA - $C_3H_6O_2S$) e sulfeto de sódio (Na_2S). E os ligantes de superfícies usados foram o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e o ácido 3-mercaptopropiônico (MPA). As quantidades usadas foram de 0,075 mmol de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 0,075 mmol de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 14 mmols de ligante de superfície e 0,15 mmol da fonte de enxofre.

No caso das sínteses iniciais, a temperatura utilizada foi de 150 °C e o tempo foi de 20 h. Posteriormente, essas condições foram variadas. Um processo de purificação foi realizado após a produção dos pontos quânticos, sendo a solução primeiramente submetida a centrifugação; tendo como intuito, separar o precipitado formado durante a síntese, devido à formação de calcopirita não coloidal (massiva). Na purificação foi utilizado um não solvente, neste caso a acetona, fazendo com que as partículas se separassem de acordo com o seu tamanho.

Os materiais obtidos nas sínteses preparadas de acordo com a Tabela 2, foram analisados, para que conforme a sua fotoluminescência e absorção fossem definidos os reagentes que dariam continuidade aos estudos. É possível notar, na Figura 11, a fotoluminescência e absorbância dos materiais. A amostra preparada usando Na₂S como fonte de enxofre e MPA como ligante de superfície, apresentou intensidade de fotoluminescência mais alta. Além disso, a mesma apresenta bandas de emissão e absorção em maior comprimento de onda (mais deslocada para o vermelho) que as demais. A síntese utilizando tioacetamida como fonte de enxofre e ácido cítrico como ligante de superfície não apresentou formação satisfatória do material, por isso, estes resultados não foram apresentados na Figura 11.

Uma vez que o foco principal da aplicação deste trabalho é a sensibilização de células solares, a absorção nas regiões do visível e do infravermelho próximo tornam-se muito interessantes. Isso ocorre pelo fato de que estas são regiões do espectro eletromagnético que têm maior incidência da luz solar, possibilitando assim uma ampliação da região de funcionamento da célula. Com isso, foram utilizados Na₂S como fonte de enxofre e MPA como ligante de superfície para dar continuidade no trabalho.

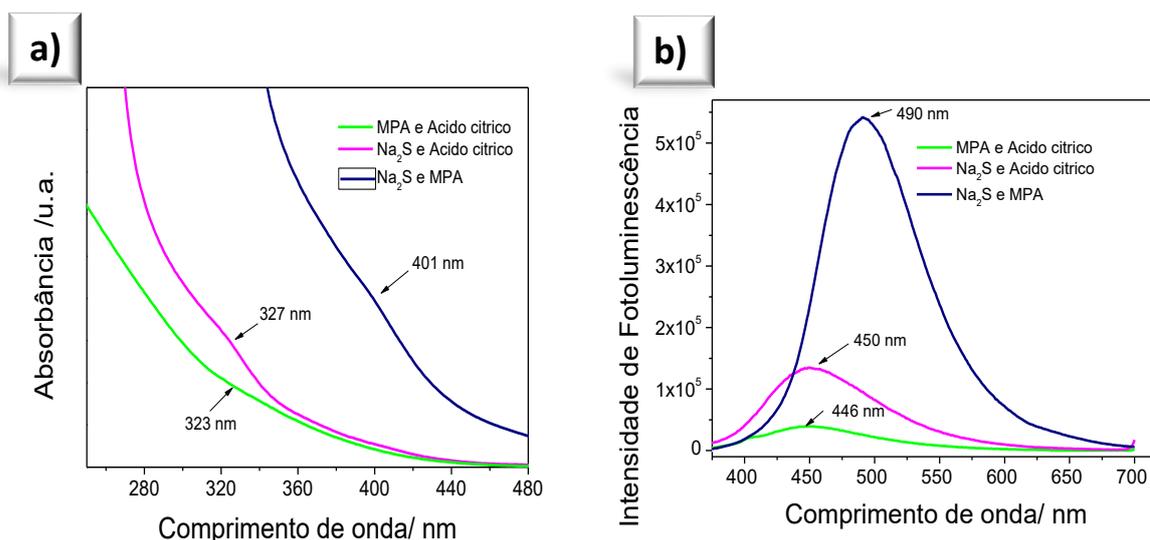


Figura 11. Espectros de **a)** absorção e **b)** emissão das amostras de CFS obtidas nos testes iniciais.

4.1.2 Estudo da concentração dos reagentes

As concentrações dos precursores de ferro, cobre, enxofre e do ligante de superfície foram variadas. Inicialmente, foi determinado um valor padrão, no qual foram usados: 0,075 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,075 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,15 mols de ligante de superfície e 14 mmmol da fonte de enxofre, sendo que esta síntese foi denominada [CFS], de acordo com a Tabela 1 da seção 3.1.

Posteriormente, o estudo foi realizado com metade da concentração dos reagentes, sendo assim foram utilizados: 0,038 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,038 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 7 mmols de ligante de superfície e 0,075 mmol da fonte de enxofre, síntese representada por $1/2[\text{CFS}]$ (Tabela 1).

Além disso, os PQs de CFS foram preparados com o dobro da concentração, usando: 0,15 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,15 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 28 mmols de ligante de superfície e 0,30 mmol da fonte de enxofre, chamada de $2[\text{CFS}]$. Todas as sínteses foram preparadas em 50 mL de água, 150 °C por 20h e o pH foi ajustado para 10. O pH foi ajustado afim de que os grupos -COOH ($\text{pK}_a = 4,34$) e -SH ($\text{pK}_a \sim 8,3$) do MPA se apresentem desprotonados, o que confere ao grupo -COOH estabilidade em solução, enquanto ao -SH a interação com os PQs. ²⁷

Os espectros de absorção e emissão para o estudo realizado para definir a concentração da amostra usada para aplicação está apresentado na Figura 12, pelos espectros de absorção e emissão dos PQs de CFS obtidos nas diferentes concentrações. Foi observado um deslocamento nas propriedades de absorção e emissão, em direção a maiores comprimentos de onda (efeito batocrômico - definido como o deslocamento da absorção para frequência mais baixa, ou seja, para maior comprimento de onda) quando se utilizou a concentração padrão dos reagentes. Assim, todas as sínteses passaram a ser realizadas a condição [CFS].

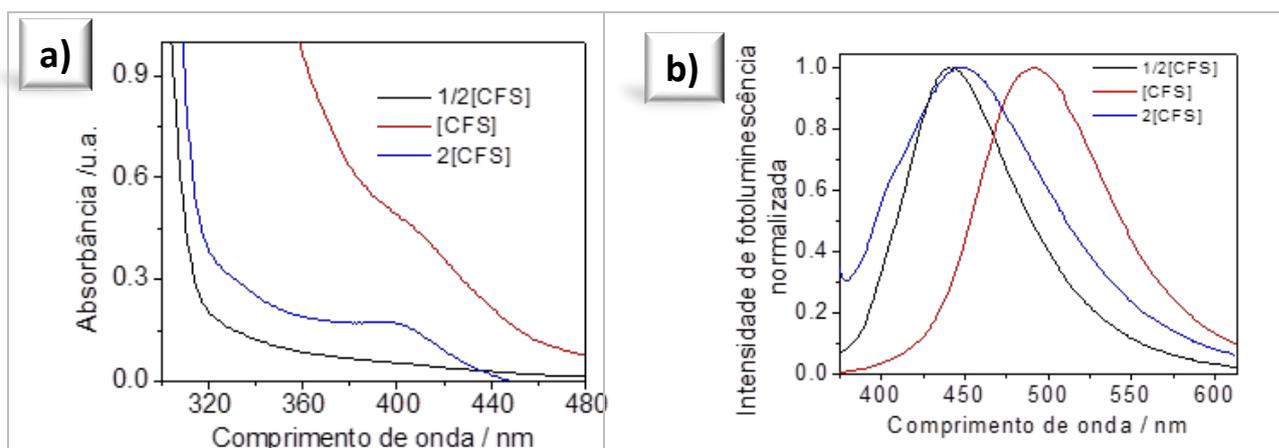


Figura 12. Espectros de **a)** absorção e **b)** emissão das amostras de CFS obtidas com variação de concentração dos reagentes usados nas sínteses.

4.1.3 Estudo do tempo de síntese

O tempo de síntese é um parâmetro importante no controle das propriedades dos PQs, o qual pode influenciar no crescimento do material, além da sua cristalinidade. O ajuste desse parâmetro afeta as propriedades dos materiais sintetizados. Os estudos foram realizados com 20h (síntese padrão) e 25h.

A Figura 13 apresenta os espectros de absorção e emissão, realizados para a síntese padrão ([CFS]) variando-se apenas o tempo de síntese. A partir do espectro de fotoluminescência foi possível observar um deslocamento das bandas para maior comprimento de onda, quando a síntese foi preparada com

20 h. Dessa forma, seria possível, por exemplo, inferir que o crescimento do material estaria ocorrendo com o aumento do tempo de síntese, sendo o comportamento de deslocamento em direção ao vermelho devido ao crescimento dos nanocristais, caso os PQs de CFS seguissem o efeito de confinamento quântico que apresenta dependência com o tamanho dos nanocristais. Com este estudo estabeleceu-se que o melhor tempo de síntese é de 20h.

Entretanto, uma explicação mais plausível para este deslocamento da banda de emissão com o maior tempo de síntese, pode ser explicado por diferenças na estequiometria das nanopartículas formadas. Segundo Jaffe et al.¹⁰⁹ com o decorrer do tempo ocorre maior incorporação do cátion no material, se tratando nesse caso, do ferro. Neste caso, em semicondutores do tipo calcopirita, essa diferença estequiométrica leva a uma distorção do tetraedro, devido à presença de diferentes cátions, resultando em uma menor energia de banda proibida (E_g).^{110, 109} Este efeito pode ser ainda mais pronunciado em materiais em escala nanométrica, de forma que, a maior incorporação de ferro levaria à maior distorção do tetraedro e portanto ao menor valor de E_g . Sendo o comprimento de onda inversamente proporcional à energia, a redução no valor de E_g seria equivalente a um deslocamento em direção ao vermelho, como foi observado nas amostras.

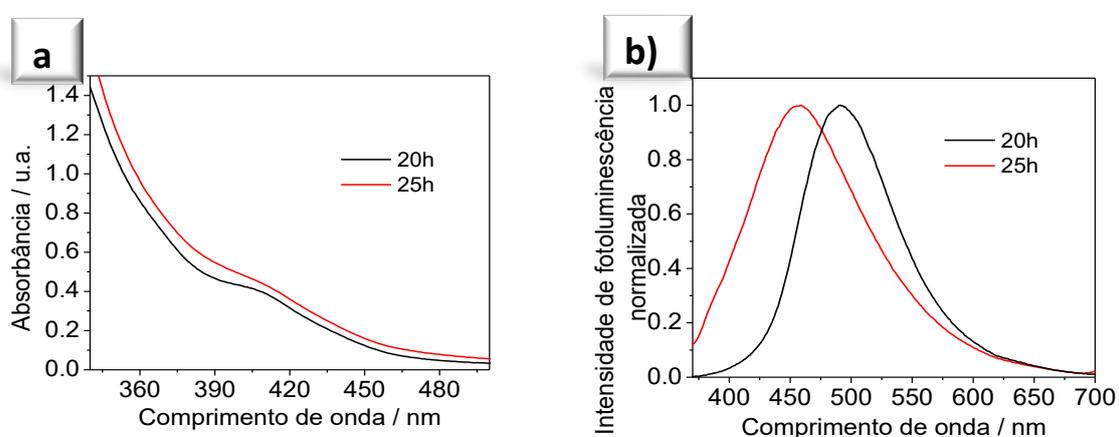


Figura 13. Espectros de **a)** absorção e **b)** emissão das amostras de CFS nas condições padrão com variação do tempo de síntese.

4.1.4 Estudo da temperatura de síntese

A influência da temperatura na síntese também foi estudada, uma vez que esta pode influenciar as propriedades dos cristais formados. Assim, seu efeito sobre as propriedades ópticas dos materiais foi investigado, tendo sido realizadas sínteses nas temperaturas abaixo e acima daquela das condições padrão (150 °C), ou seja, a 140 °C e 160 °C. Os espectros de absorção e emissão estão apresentados na Figura 14.

Foi observado que a diminuição da temperatura, em relação à síntese padrão (150 °C) levou à um deslocamento para maiores comprimentos de onda (efeito batocrômico), principalmente quando se compara a síntese preparada à 160 °C com as demais. Logo, foi decidido continuar os estudos utilizando as temperaturas de 140 °C e 150 °C.

Segundo Gurin, as mudanças observadas nos espectros de absorção podem ter ocorrido devido à oxidação parcial do cobre, levando a diferentes composições dos materiais, logo, a diversas transições.¹¹¹ Dessa forma, as alterações podem ter ocorrido devido à valência mista do cobre ou do ferro, resultante de sua oxidação parcial. Já foi relatado na literatura essas variações cromáticas em função das mudanças nos estados de oxidação, em complexos.¹¹²

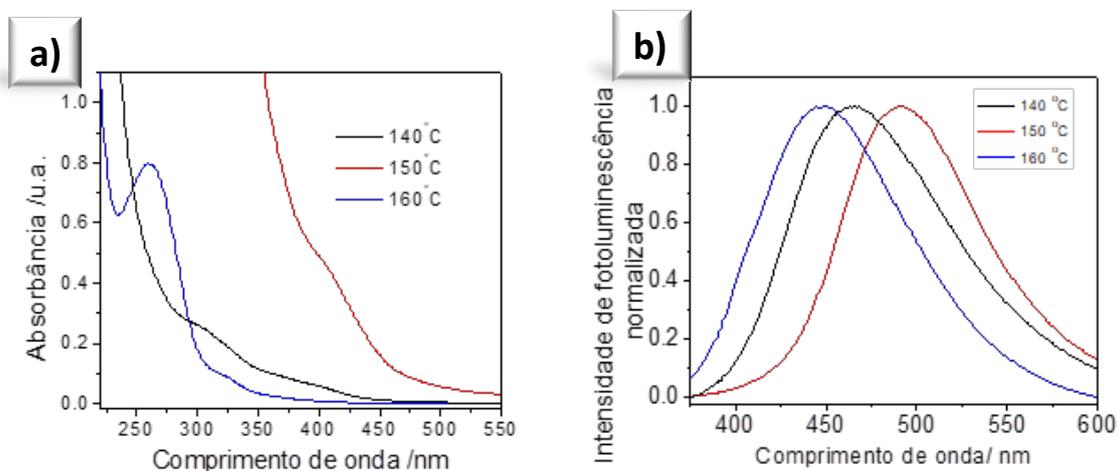


Figura 14. Espectros de a) absorção e b) emissão das amostras de CFS preparadas em diferentes temperaturas de síntese.

As técnicas de espectroscopia de absorção e emissão foram utilizadas a fim de se caracterizar inicialmente as amostras nas diferentes condições de síntese. A observação dos espectros leva a concluir que diferentes processos predominam em cada condição de síntese, o que pode ser devido à presença das valências mistas, levando à variação na estequiometria dos PQs formados. Sendo relatado na literatura ainda a dependência entre a forma da banda de absorção e a razão molar metal:enxofre.¹¹³

Com isso, a partir do estudo das variáveis sintéticas, encontrou-se que as melhores condições para a síntese do material foram: [CFS] por 20 h à 140 °C ou 150 °C. Assim, a continuidade do trabalho foi baseada nessas condições.

4.2 Caracterização das Nanopartículas

Após definir os parâmetros de síntese hidrotérmica do CFS, para o material preparado nas condições otimizadas, como descrito acima, foi realizada a caracterização das amostras para se entender a sua estrutura e morfologia. As técnicas utilizadas foram: espectroscopia no infravermelho, difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Na espectroscopia vibracional a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Esta técnica é baseada no fato de que as ligações químicas possuem frequências específicas. Logo, procura-se identificar as características das ligações, em moléculas, em relação aos átomos envolvidos na ligação química. Estas ligações entre átomos podem sofrer vibrações com movimentos tanto axiais quanto angulares.

O espectro de infravermelho mostra a porcentagem de radiação absorvida ou transmitida em função do comprimento de onda da radiação incidente. A partir desses espectros é possível obter informações a respeito da ligação formada. Particularmente, no caso dos CFS as ligações dos ligantes de superfície presentes nas nanopartículas, bem como as ligações entre o ligante de superfície e os PQs.¹¹⁴ Os espectros de infravermelho das amostras estão apresentados na Figura 15 e as principais bandas atribuídas estão apresentadas nas Tabelas 3, 4 e 5.

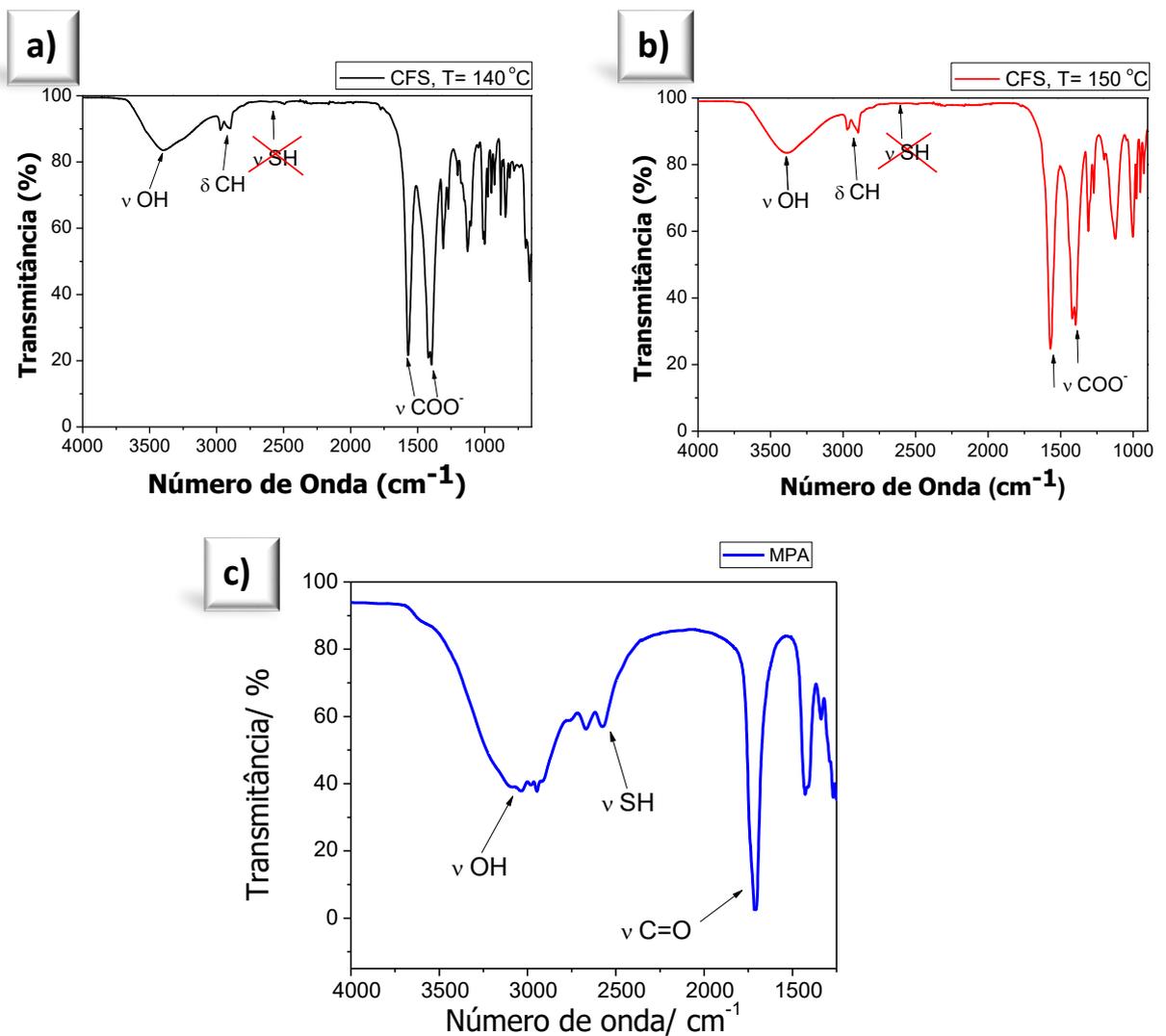


Figura 15. Espectros Infravermelho das amostras CFS preparadas a **a)** 140 °C, **b)** 150 °C e **c)** do ligante de superfície - MPA.

Tabela 3. Principais bandas do espectro de IVTF do ligante MPA.^{115, 116}

Posição da banda (cm ⁻¹)	Vibração característica
3400-2400	ν O-H de ácido carboxílico
2550	ν S-H
1725-1700	ν C=O
1300-1000	ν C-O de ácido carboxílico
700-600	δ C-S

Tabela 4. Principais bandas do espectro de IVTF do CFS preparado à 140 °C.¹¹⁵

Posição da banda (cm ⁻¹)	Vibração característica
3400	ν O-H
1650	ν C=C
1590	ν COO ⁻
1400	ν_{ass} COO ⁻
600	ν C-S

Tabela 5. Principais bandas do espectro de IVTF do CFS preparado à 150 °C.¹¹⁵

Posição da banda (cm ⁻¹)	Vibração característica
3400	ν O-H
1650	ν C=C
1590	ν COO ⁻
1400	ν_{ass} COO ⁻
600	ν C-S

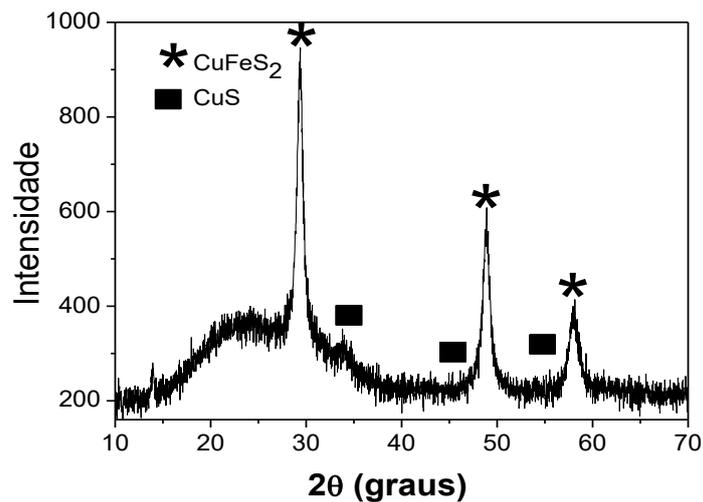
Mediante os espectros de infravermelho é possível identificar os principais grupos funcionais do ligante MPA, por meio de vibrações características como as referentes às bandas de hidroxila e carboxilato, como indicado na Tabela 3.¹¹⁵ Como esperado, foi observado que a banda de estiramento do grupo tiol (S-H), situada em 2550 cm⁻¹, presente no espectro do MPA, não é observada nos espectros do material sintetizado (CFS). A banda característica de ligação S-H na região de 2550-2680 cm⁻¹ é frequentemente atribuída à ligação do enxofre aos átomos metálicos dos PQs. Além disso, foi observado que houve o desaparecimento de uma banda, situada em 1710 cm⁻¹, relativa ao grupo carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos. Ademais, houve o surgimento de duas novas bandas situadas em 1590 e 1400 cm⁻¹, relativo ao

estiramento do ânion carboxilato (O=C-O)- assimétrico e simétrico, respectivamente. O aparecimento dessas duas novas bandas é devido ao desprotonamento do grupo ácido carboxílico, uma vez que no processo sintético, o pH do meio reacional foi ajustado a 10,0. Com isso, é possível confirmar a presença do ligante MPA estabilizando o PQ de CFS.

As amostras CFS obtidas a 140 °C e 150 °C foram também analisadas utilizando a técnica de difração de raios X. Neste caso, a amostra é analisada na forma de pó, o qual considera-se possuir um grande número de pequenos cristais orientados aleatoriamente. Então, quando a amostra é inserida na direção de um feixe monocromático de raios X, os planos em que os cristalitos se encontram orientados serão difratados, em ângulos que sigam a condição de Bragg. A partir disso, é possível obter informações sobre a estrutura do material.¹¹⁷

Os difratogramas de raios X das amostras CFS obtidos a 140 °C e 150 °C, estão apresentados na Figura 16. Em ambos difratogramas é possível observar picos de difração em 29,5°; 48,9° e 57,9° (2θ) para o material preparado a 140 °C e 29,3°; 48,8° e 57,7° (2θ) para os PQs preparados à 150 °C. Os ângulos obtidos nos difratogramas confirmam a fase tetragonal da calcopirita CuFeS₂, de acordo com os planos esperados (112), (204/220) e (116/312), conforme a indexação ao padrão de referência (JCPDS, 71-0507).³⁹ Além disso, estes apresentam picos em 32° e 46°, referentes aos planos (103) e (110), que coincidem com a formação de CuS.¹¹⁸ Dessa maneira, identifica-se a formação de covelita como um coproduto das reações. Esta fase cristalina é comumente observada em reações em que há formação de calcopirita.¹¹⁹ É possível observar ainda que no difratograma da amostra obtida a 140 °C, há um halo entre 20 °C e 40 °C, indicando que a amostra não é totalmente cristalina. De fato, as intensidades dos picos da amostra obtida a 140 °C são menores que aqueles obtidos para a amostra a 150 °C. A amostra preparada a 150 °C apresenta também a fase CuS mais cristalina.

a)



b)

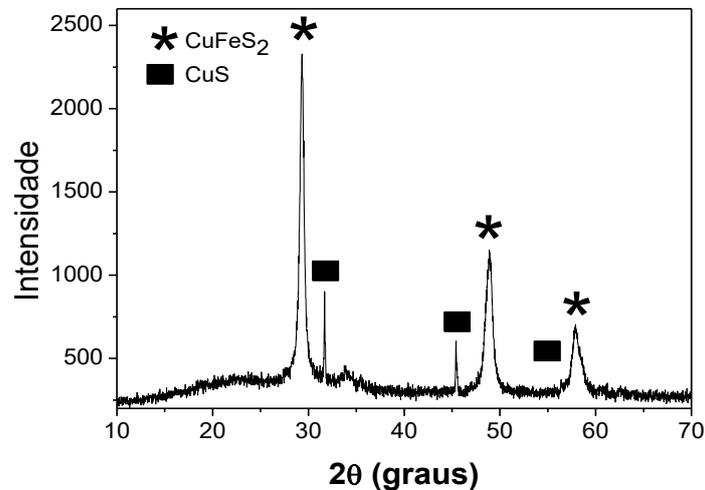


Figura 16. Difratogramas de raios X das amostras CFS preparadas a a) 140 °C e b) 150 °C, com os índices de Miller das fases de calcopirita.

As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Esta técnica é usada para se obter medidas diretas de tamanho e morfologia das nanopartículas. A Figura 17 apresenta imagem de MET e MET de alta resolução para a amostra CFS obtida a 140 °C, bem como a distribuição de tamanhos obtidos por medidas das nanopartículas. Como pode ser observado na Figura 17a e b, as nanopartículas apresentaram morfologia não esféricas, sem evidências de agregação. O diâmetro médio das nanopartículas foi determinado pela média de várias medidas, como de aproximadamente 6,5 nm, conforme pode ser observado no histograma (Figura

17c). Feng et al.,³⁸ observou resultados em torno de 6,4 nm para amostras preparadas em meio orgânico, pelo método de injeção a quente. Pela micrografia de alta resolução da Figura 17d pode-se obter ainda informações em relação à distância interplanar. O valor medido de distância interplanar determinado usando o software *ImageJ*, para os PQs de CFS foi de 3,12 Å. O valor obtido foi próximo ao apresentado por Lyubutin *et. al.* para nanobastões de CFS foi de 3,08 Å, sendo que estes materiais foram preparados pelo método de pirólise térmica.⁵⁶

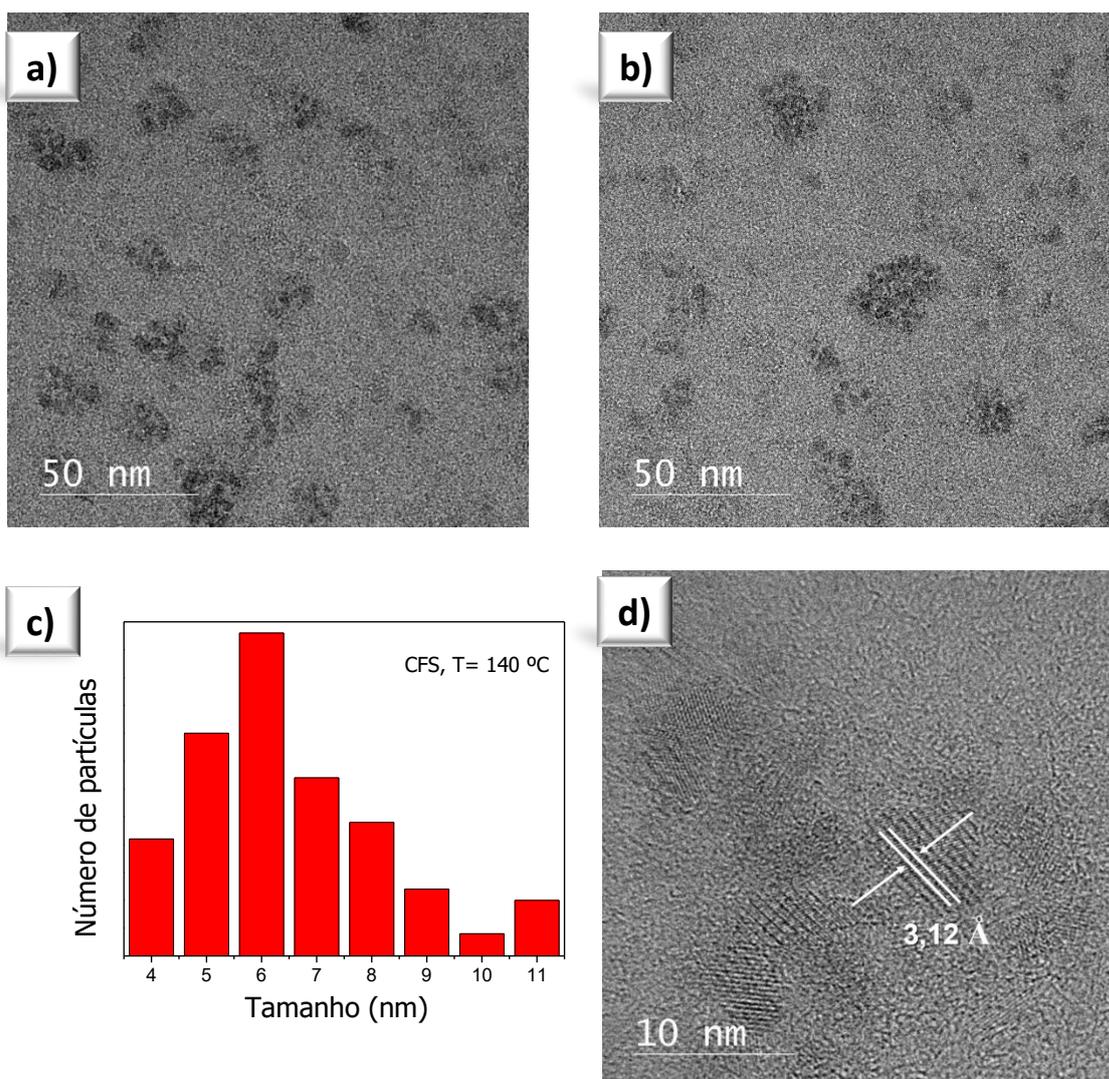


Figura 17. a) e b) Micrografias dos PQs de CFS obtidos a 140 °C, c) histograma de tamanho de partícula, d) micrografia de alta resolução de CFS obtido a 140 °C, mostrando a distância interplanar.

Medidas de reflectância difusa foram utilizadas na determinação de propriedades de absorção do material sólido, sendo utilizadas ainda na determinação da energia de banda proibida (E_g) dos materiais. ¹²⁰ Os gráficos das medidas realizadas estão apresentados na Figura 18. De forma a se estimar os possíveis valores de E_g para os diferentes materiais pelo método Tauc plot, tendo sido obtidos os valores de 1,95 eV e 1,87 eV, sendo próximos ao valor de 1,9 eV obtido por Wu et. al. para PQs de CFS. ¹²¹

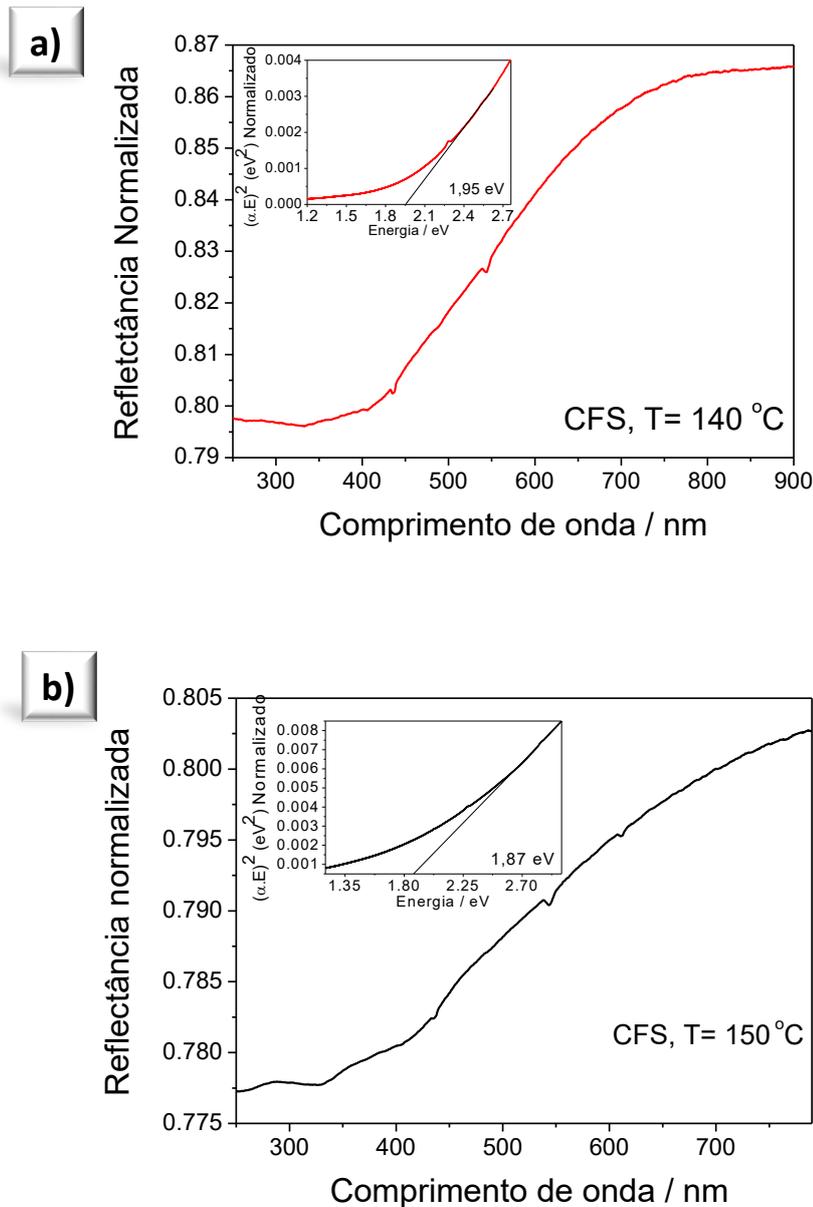


Figura 18. Gráficos de Reflectância Difusa da amostra CFS preparadas a a) 140 °C e b) 150 °C.

Segundo Jaffe et al.¹⁰⁹ em estruturas com caráter d semelhantes, um aumento na distorção do tetraedro leva a um menor valor de E_g , de forma que, a maior incorporação de ferro levaria à maior distorção do tetraedro, e, portanto, ao menor valor de E_g . Logo, possivelmente ocorreu maior incorporação de ferro na amostra preparada a 150 °C do que em 140 °C.

O tempo de decaimento radiativo dos nanomateriais foi estudado, a partir de medidas de tempo de vida. As medidas estão apresentadas na Figura 19 e na Tabela 6. É possível observar pelos dados que os pontos quânticos formados tiveram tempos de vida na ordem de nanosegundos, ajustados por uma função biexponencial, como apresentado na Equação 4.¹²² Os valores obtidos foram 1,5 ns e 6,9 ns para os PQs de CFS preparados a 140 °C, sendo o tempo de vida médio de 5,6 ns. Enquanto isso, para o material preparado a 150 °C os valores foram de 1,4 ns e 6,9 ns, e o tempo de vida médio foi de 5,9 ns. Estes valores podem estar relacionados com os defeitos na superfície dos nanocristais, além de recombinação de estados de armadilha rasa. Segundo, Peng *et. al.* as duas constantes de tempo de vida podem ser devido à recombinação de éxciton localizada na superfície ou no interior do material.¹²³ Na literatura são reportados algumas medidas de tempo de vida para pontos quânticos ternários, sendo que os mesmos foram preparados usando uma camada protetiva, o que pode levar à maiores valores de tempo de vida. Bhattacharyya *et. al.* obtiveram valores de tempo de vida médio de 503 ns para PQs do tipo caroço/casca de $\text{CuFeS}_2/\text{CdS}$, corresponde ao *bandgap* de 1,87 eV.³² Ademais, Nose *et. al.* obtiveram o valor de 9 ns e 38 ns para PQs de CuInS_2 com uma camada de ZnS para o comprimento de onda de emissão de 610 nm.¹²⁴

$$I(t) = \alpha_1 \exp(-t/\tau_1) + \alpha_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (4)$$

Sendo que $I(t)$ representa a intensidade de fotoluminescência no tempo t , α é a amplitude do componente e τ a constante de tempo, chamada de tempo de vida.¹²²

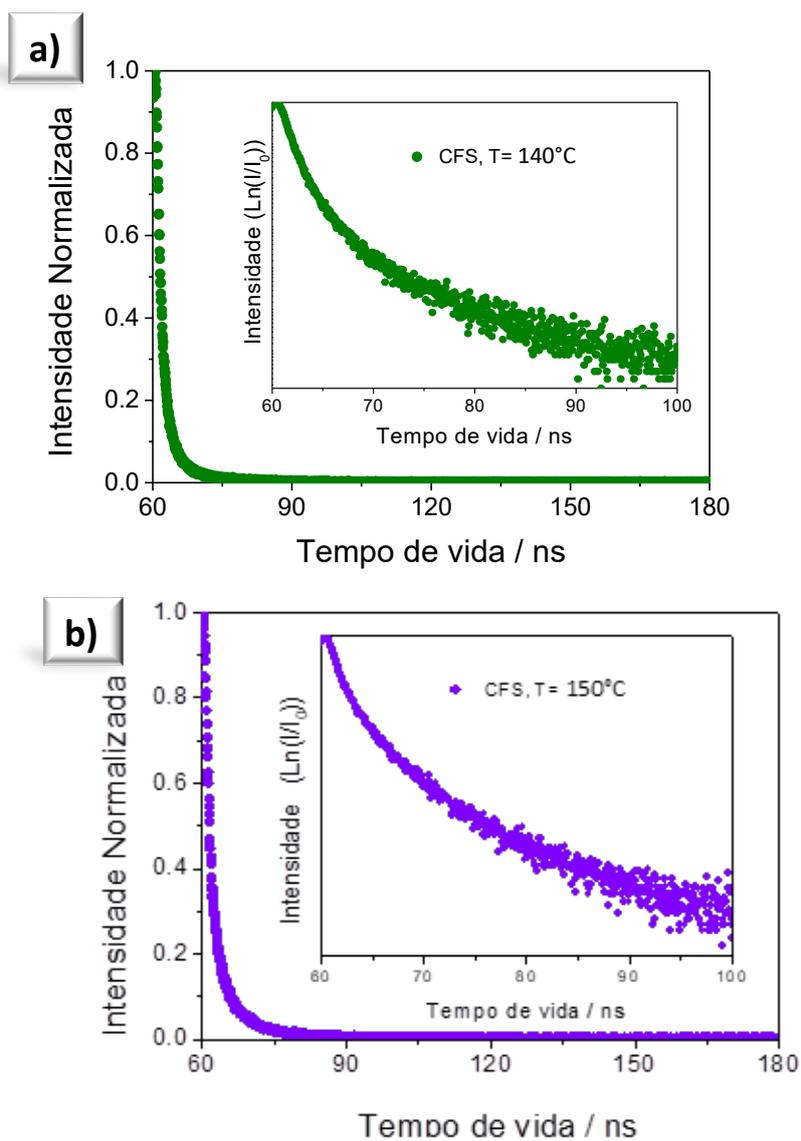


Figura 19. Curvas de decaimento de fluorescência dos PQs de CFS preparados a **a)** 140 °C e **b)** 150 °C.

Tabela 6. Tempos de vida das amostras de CFS preparadas à 140 °C e 150 °C.

Reagentes	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	$\bar{\tau}$ (ns)
CFS, 140 °C	1,5±0,2	6,9±0,5	5,6±0,3
CFS, 150 °C	1,4±0,1	6,9±0,5	5,9±0,3

A fluorescência é um tipo de processo de desativação que pode ocorrer de diversas maneiras, como pela liberação da energia que acontece pela emissão de fótons, relaxação vibracional e conversão interna. Nestes casos, estão envolvidos processos não-radiativos como perda de calor para o meio, além de cruzamento intersistemas, também com decaimento não-radiativo. Esse processo acontece pelo fato de que quando um fluoróforo absorve um fóton de luz, um estado excitado é formado, resultando em posterior desativação desse estado, levando à liberação de energia.¹²⁵

O rendimento quântico é uma medida utilizada na caracterização de materiais fotoluminescentes, a qual relaciona a razão entre os fótons absorvidos e os fótons emitidos. Esta medida indica a probabilidade do processo de desativação dos estados excitados ocorrerem por fluorescência. Foram calculados os rendimentos quânticos de luminescência para os materiais pelo método comparativo de Williams et al.¹²⁵ no qual utiliza-se como referência uma amostra padrão com rendimento conhecido. O padrão utilizado foi sulfato de quinina, indicado para a faixa de emissão de 400-600 nm, com rendimento conhecido de 54%, apresentado na Figura 20c.¹²⁶

Os rendimentos obtidos foram na faixa de 0,7 % para o material preparado à 140 °C e 0,56 % para a síntese realizada à 150 °C. Na Figura 20 estão apresentados os gráficos referentes às medidas. O baixo rendimento quântico dos materiais indica a possibilidade de ocorrência de decaimento não-radiativo preferencialmente ao processo de fluorescência. Sendo o material sintetizado considerado melhor absorvedor que emissor.

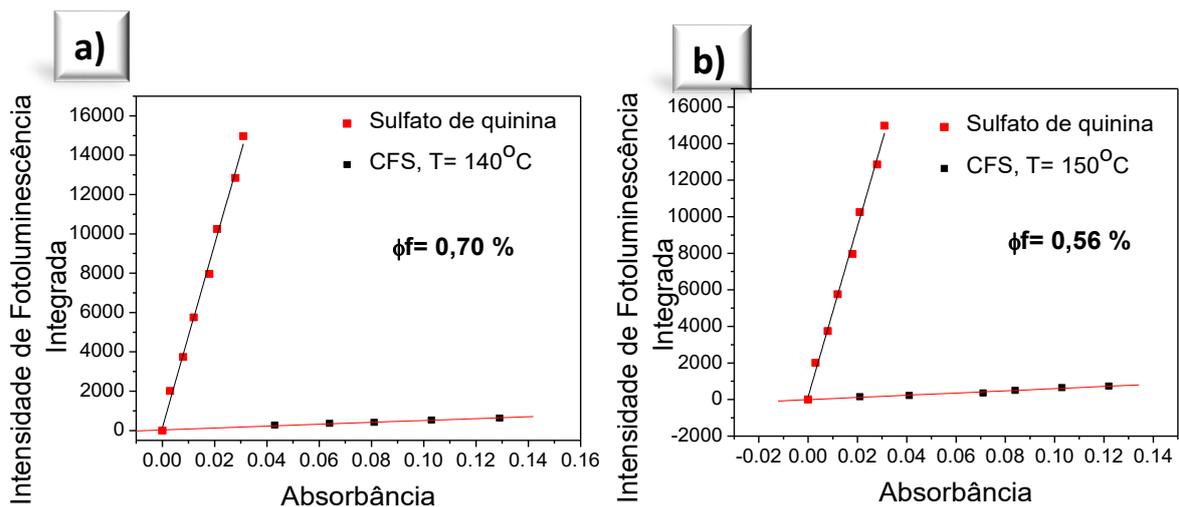


Figura 20. Rendimento quântico das amostras CFS preparadas a **a)** 140 °C, **b)** 150 °C e do **c)** sulfato quinina, usado como padrão.

As análises supracitadas neste trabalho tiveram como objetivo o estudo da influência dos parâmetros de síntese nas propriedades dos PQs de CFS. As propriedades ópticas e estruturais são dependentes de algumas características como: tamanho, forma, estrutura, estequiometria, entre outras. Dessa forma foi importante o controle das propriedades por meio dos parâmetros de síntese, de forma que fossem obtidas as melhores características possíveis, para que então fosse realizada a aplicação dos PQs de CFS em sistema fotovoltaico.

4.3 Aplicação dos CFS em Células Solares

A fim de estudar o comportamento de PQs de CFS em células solares, foram preparados dispositivos, baseando-se nas células solares sensibilizadas por pontos quânticos. Nas células preparadas, em condições de curto circuito ($V = 0$), determinou-se a corrente gerada pela célula, definida como corrente de curto circuito, I_{sc} , ou máxima corrente gerada. Enquanto isso, em condições de circuito aberto (em que $I = 0$) definiu-se o potencial de circuito aberto, V_{oc} . Esses dados foram obtidos utilizando-se voltametria linear, para obtenção da curva IV (corrente em função de potencial) para os dispositivos analisados.

As células solares foram sensibilizadas com PQs pelo processo de fisissorção por imersão do substrato em solução, durante, aproximadamente,

20h. Sendo que o dispositivo foi montado no momento da medida, pelo gotejamento do eletrólito de iodo/iodeto sobre o fotoanodo e fechando o circuito com o contraeletrodo de platina sobre o substrato de FTO, como indicado na Figura 8 da seção 3.5.4.

Os dados de potencial de circuito aberto e corrente de curto circuito obtidos pela curva IV, fator de preenchimento e eficiência das células das sínteses preparadas a 140 °C e 150 °C estão apresentados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente. Foi realizado um estudo da influência da concentração na eficiência da célula solar. Sendo que foram preparadas dispersões de PQs de CFS com as concentrações: 0,06 g/mL, 0,10 g/mL e 0,14 g/mL, sendo esta última a concentração de saturação da dispersão em meio aquoso.

Tabela 7. Dados das medidas de corrente em função de potencial das células solares de CFS obtido a 140 °C, em que se variou a concentração do CFS no fotoanodo.

Amostra	Voc (V)	Isc (mA/cm²)	FP (%)	η (%)
CFS [0,06 g/mL]	0,40	0,011	52	0,011
CFS [0,1 g/mL]	0,37	0,22	46	0,038
CFS [0,14 g/mL]	0,43	0,24	52	0,053

Tabela 8. Dados das medidas de corrente em função de potencial das células solares de CFS obtido a 150°C, em que se variou a concentração do CFS no fotoanodo.

Amostra	Voc (V)	Isc (mA/cm²)	FP (%)	η (%)
CFS [0,06 g/mL]	0,37	0,13	52	0,026
CFS [0,1 g/mL]	0,31	0,23	42	0,030
CFS [0,14 g/mL]	0,33	0,27	53	0,047

As curvas IV e de cronoamperometria para os PQs de CFS preparados a 140 °C e 150 °C estão apresentadas nas Figuras 21 e 22, respectivamente. É possível observar que a concentração da dispersão, na qual o fotoanodo é imerso, influencia diretamente os parâmetros obtidos nas medidas. Visto que, quanto maior a concentração, maior foi a eficiência de conversão. Ademais, pode-se observar um aumento significativo na corrente de curto circuito, com o aumento da concentração, que pode ocorrer devido a maior incorporação do material nos substratos de TiO₂.

Com relação ao potencial de circuito aberto, não foram observadas grandes variações nos dados obtidos, tanto levando-se em consideração as diferentes temperaturas, quanto as diferentes concentrações. Uma vez que o potencial de circuito aberto depende do eletrólito e do contraeletrodo, não tendo sido estes parâmetros alterados, na composição das células. Já o fator de preenchimento é definido como a razão entre a potência produzida pela célula solar e a potência teórica, sendo a potência teórica dada pelo produto entre V_{oc} e J_{sc} . Fatores de preenchimento próximos a 50% foram obtidos, como comumente encontrado na literatura ao se tratar de células solares com a estrutura de calcopirita.^{127, 128}

Na literatura encontram-se estudos do uso de PQs de CFS em aplicações fotovoltaicas, apenas como contraeletrodo.¹²¹ Este trabalho busca a inserção desse material como sensibilizador, sendo que os valores aqui apresentados são comparáveis a medidas feitas com outros PQs ternários como CuSbS₂.³⁵ Foi obtido nesse caso um valor de eficiência de conversão de até 0,054 %, como também relatado por Baum, muito próximo ao obtido nesse trabalho de 0,053 %.³⁵ Além disso, é possível afirmar pelas medidas de cronoamperometria, que as amostras se mostraram estáveis no decorrer do tempo, em todos os casos.

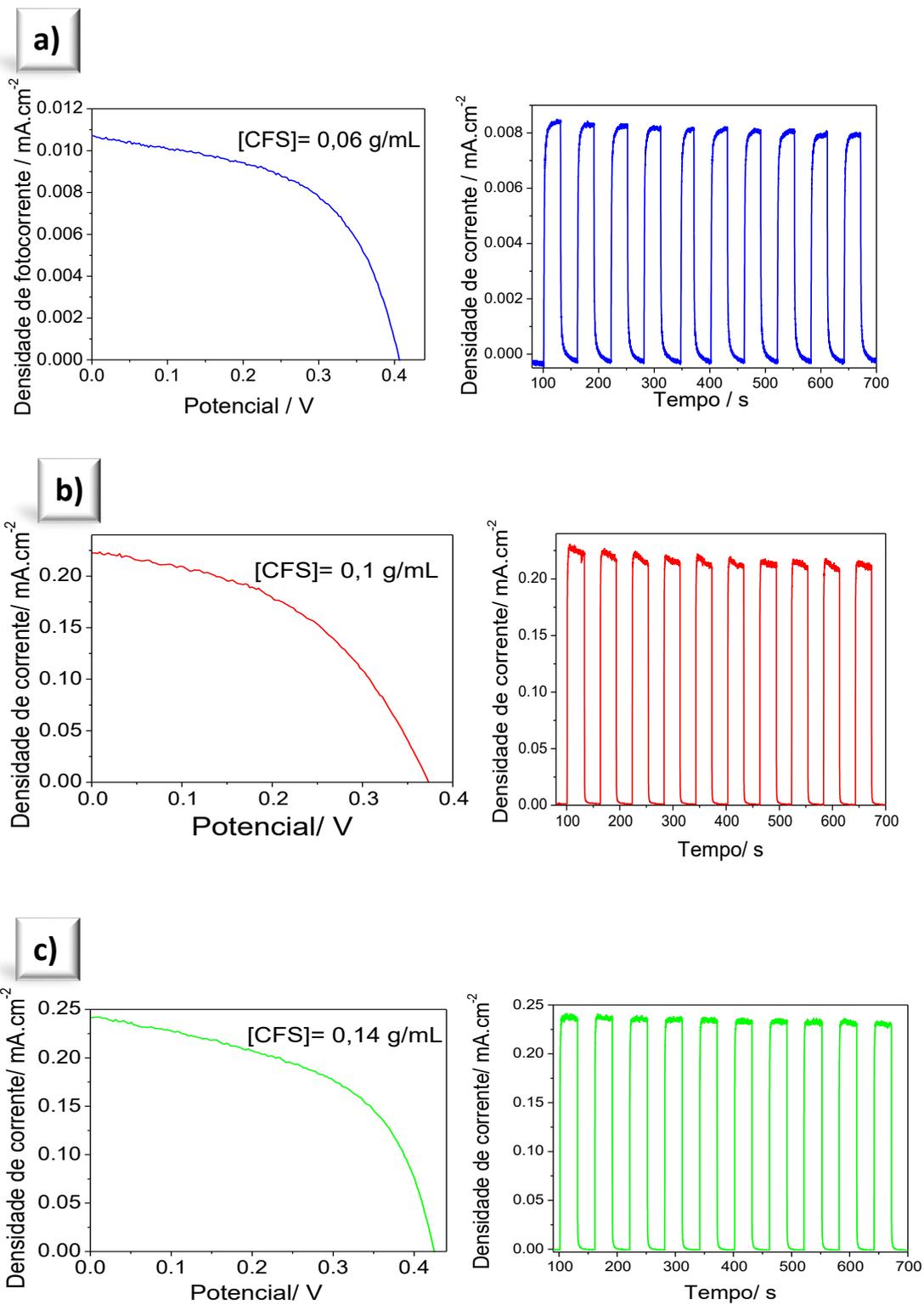


Figura 21: Medidas de fotocronoamperometria dos PQs preparados a 140 °C variando a concentração da solução do fotoanodo, CFS, em **a)** 0,06 g/mL, **b)** 0,1 g/mL e **c)** 0,14 g/mL.

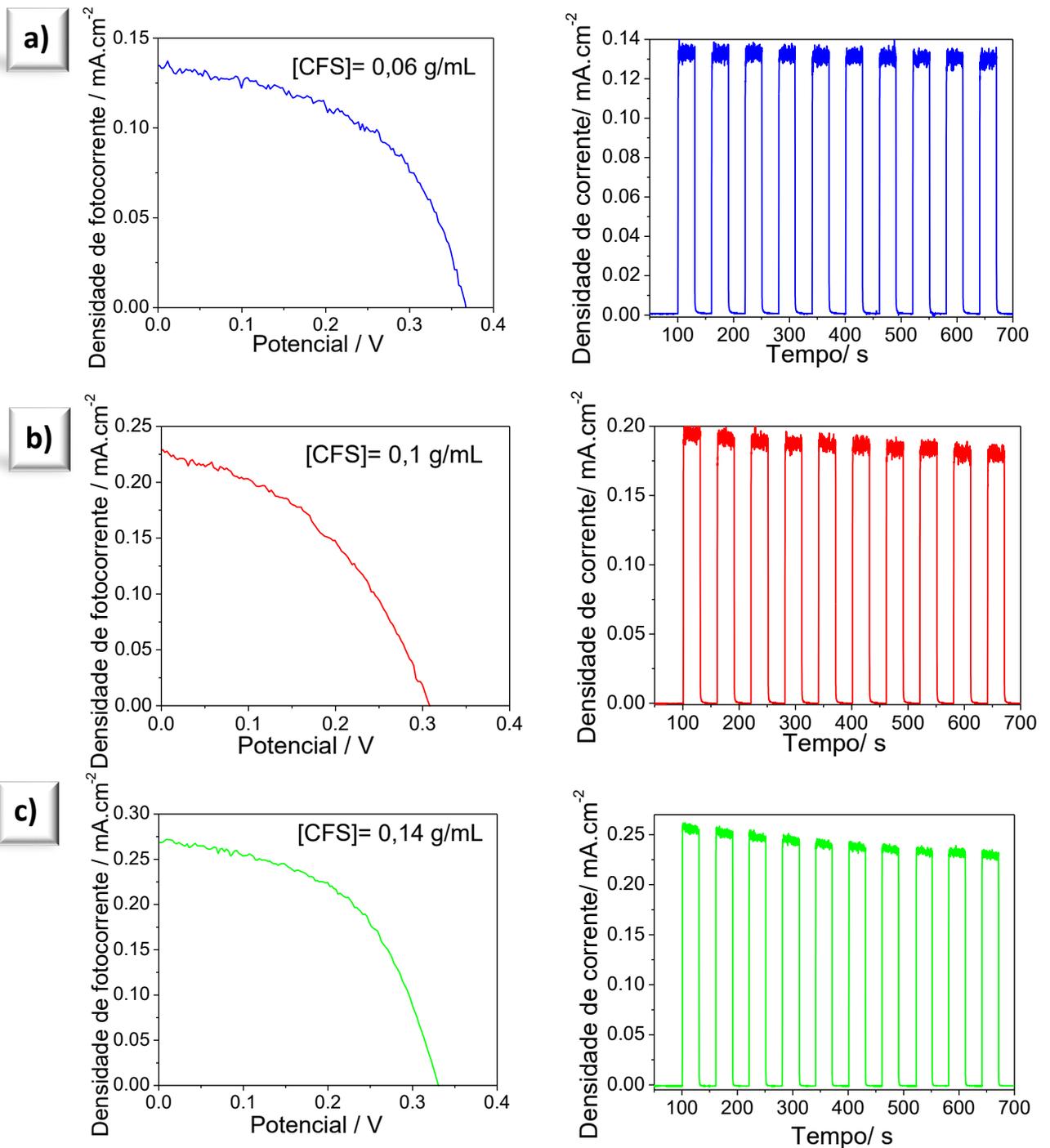


Figura 22: Medidas de fotocronoamperometria dos PQs preparados a 140 °C variando a concentração da solução do fotoanodo, CFS, em a) 0,06 g/mL, b) 0,1 g/mL e c) 0,14 g/mL.

Por fim, pode-se dizer que é necessária uma otimização do sistema, a fim de se obter melhores eficiências, provavelmente pela maior incorporação do PQs no fotoanodo, uma vez que possível observar que a concentração da solução do fotoanodo influencia diretamente nas propriedades das células solares.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a partir do método de síntese hidrotérmica foram sintetizados pontos quânticos ternários ambientalmente amigáveis de sulfeto de cobre e ferro, CuFeS_2 . Foi estudada a influência da variação das condições de síntese, observando-se mudanças nas propriedades ópticas dos PQs de CFS, de acordo com a concentração, temperatura e tempo de síntese. As diferentes propriedades dos materiais obtidos podem ocorrer devido às diferentes condições de síntese, ou ainda, pela geração de valências mistas do cobre e, principalmente do Fe, portanto pelas distorções estruturais geradas pelas diferenças de composição dos materiais. O estudo apontou que a síntese preparada com a concentração padrão dos reagentes, em 20 h e nas temperaturas de 140 °C e 150 °C apresentou resultados semelhantes.

A estrutura tetragonal da calcopirita foi confirmada, assim como a estabilidade dos materiais em solução aquosa, mediante as análises de difração de raios X. As medidas de reflectância difusa mostraram que o valor de energia de banda proibida dos materiais (E_g) foi de 1,87 eV e 1,95 eV. Os valores de tempo de vida obtidos foram na ordem de nanossegundos, indicando, possivelmente defeitos na superfície dos nanocristais. E por meio de medidas de rendimento quântico, pode-se dizer que os baixos valores indicam a possibilidade de ocorrência de decaimento não-radiativo preferencialmente ao processo de fluorescência. Sendo o material sintetizado considerado melhor absorvedor que emissor.

Os PQs de CFS mostraram-se ter potencial para aplicação em células solares, sendo que neste estudo a limitação foi a deposição dos PQs sobre o fotoanodo. As medidas fotovoltaicas mostraram a influência da concentração da solução do fotoanodo. Os maiores valores obtidos foram para a célula preparada nas condições de 20 h, [CFS] e 140 °C com a concentração da solução do fotoanodo de 0,14 g/mL foi de 0,053%, estando de acordo com outros valores obtidos por outros grupos de pesquisa para PQs terciários.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Fouad, M. M.; Shihata, L. A.; Morgan, E. I., An integrated review of factors influencing the performance of photovoltaic panels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *80*, 1499-1511.
2. Mehmood, U.; Al-Ahmed, A.; Al-Sulaiman, F. A.; Malik, M. I.; Shehzad, F.; Khan, A. U. H., Effect of temperature on the photovoltaic performance and stability of solid-state dye-sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *79*, 946-959.
3. Mohanty, S.; Patra, P. K.; Sahoo, S. S.; Mohanty, A., Forecasting of solar energy with application for a growing economy like India: Survey and implication. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *78*, 539-553.
4. Grim, J. Q.; Manna, L.; Moreels, I., A sustainable future for photonic colloidal nanocrystals. *Chem Soc Rev* **2015**, *44* (16), 5897-914.
5. Kumar, M.; Kumar, A., Performance assessment and degradation analysis of solar photovoltaic technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *78*, 554-587.
6. Du, B.; Yang, R.; He, Y.; Wang, F.; Huang, S., Nondestructive inspection, testing and evaluation for Si-based, thin film and multi-junction solar cells: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *78*, 1117-1151.
7. Rashwan, S. S.; Shaaban, A. M.; Al-Suliman, F., A comparative study of a small-scale solar PV power plant in Saudi Arabia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *80*, 313-318.
8. Li, S.-n.; Ma, R.-x.; Ma, C.-h.; Huang, K.; Li, D.-r.; Xiao, Y.-q.; He, L.-w.; Zhu, H.-m., Synthesis of chalcopyrite-type CuInSe₂ nanoparticles from aqueous solution at room temperature. *Materials Letters* **2013**, *101*, 51-53.
9. Balzani, V., Nanoscience and nanotechnology: a personal view of a chemist. *Small* **2005**, *1* (3), 278-83.
10. Grieneisen, M. L.; Zhang, M., Nanoscience and nanotechnology: evolving definitions and growing footprint on the scientific landscape. *Small* **2011**, *7* (20), 2836-9.
11. Sweeney, A. E.; Seal, S.; Vaidyanathan, P., The Promises and Perils of Nanoscience and Nanotechnology: Exploring Emerging Social and Ethical Issues. *Bulletin of Science, Technology & Society* **2016**, *23* (4), 236-245.

12. A. J. Nozik, M. C. B., J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, and J. C. Johnson, Semiconductor Quantum Dots and Quantum Dot Arrays and Applications of Multiple Exciton Generation to Third-Generation Photovoltaic Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6873–6890.
13. Shirasaki, Y.; Supran, G. J.; Bawendi, M. G.; Bulović, V., Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies. *Nature Photonics* **2012**, *7* (1), 13-23.
14. Liu, S.; Zhang, H.; Qiao, Y.; Su, X., One-pot synthesis of ternary CuInS₂ quantum dots with near-infrared fluorescence in aqueous solution. *RSC Adv.* **2012**, *2* (3), 819-825.
15. Klimov, V. I., Nanocrystal Quantum Dots. *Los Alamos Science* **2003**, *28*.
16. Sungjee Kim, B. F., Hans-Jürgen Eisler, and Mounji Bawendi*, Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures. *JACS Communication* **2003**, *125*, 11466-11467.
17. Ruhle, S.; Shalom, M.; Zaban, A., Quantum-dot-sensitized solar cells. *Chemphyschem* **2010**, *11* (11), 2290-304.
18. Kandi, D.; Martha, S.; Parida, K. M., Quantum dots as enhancer in photocatalytic hydrogen evolution: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (15), 9467-9481.
19. Fernanda O Silva, M. S. C., Renato Mendonça, Waldemar AA Macedo, Karla Balzuweit, Peter Reiss and Marco A Schiavon, Effect of surface ligands on the optical properties of aqueous soluble CdTe quantum dots. *Nanoscale Research Letters* **2012**, *536*, 1-10.
20. Vasudevan, D.; Gaddam, R. R.; Trinchì, A.; Cole, I., Core-shell quantum dots: Properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *636*, 395-404.
21. Desnica, U. V.; Buljan, M.; Desnica-Frankovic, I. D.; Dubcek, P.; Bernstorff, S.; Ivanda, M.; Zorc, H., Direct ion beam synthesis of II-VI nanocrystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2004**, *216*, 407-413.
22. Fernanda Oliveira Silva, L. C. d. S. V., Diego Lourençoni Ferreira, José Luiz Aarestrup Alves e Marco Antônio Schiavon, O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. *Química Nova* **2010**, *33*, 1933-1939.

23. Lodahl, P.; Mahmoodian, S.; Stobbe, S., Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures. *Reviews of Modern Physics* **2015**, *87* (2), 347-400.
24. Yang, Y.; Zheng, Y.; Cao, W.; Titov, A.; Hyvonen, J.; Manders, J. R.; Xue, J.; Holloway, P. H.; Qian, L., High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures. *Nature Photonics* **2015**.
25. Mambrini, G. P., Síntese de nanocristais coloidais de TiO₂ via método solvotermal. **2008**.
26. Zhang, Y.; Clapp, A., Overview of stabilizing ligands for biocompatible quantum dot nanocrystals. *Sensors (Basel)* **2011**, *11* (12), 11036-55.
27. Vale, B. R. C.; Vieira, K. O.; Sousa, J. C. L.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A., Efeito da estrutura molecular de ligantes de superfície em pontos quânticos de CdTe dispersos em água. *Química Nova* **2014**.
28. Allen, P. M.; Bawendi, M. G., Ternary I-III-VI Quantum Dots Luminescent in the Red to Near-Infrared. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (29), 9240-9241.
29. Hu, J.; Lu, Q.; Deng, B.; Tang, K.; Qian, Y.; Li, Y.; Zhou, G.; Liu, X., A hydrothermal reaction to synthesize CuFeS₂ nanorods. *Inorganic Chemistry Communications* **1999**, *2* (12), 569-571.
30. Buatong, N.; Tang, I. M.; Pon-On, W., Fabrication of solar cells made with CuInTe_{2-x}Se_x quantum dots sensitized hierarchical TiO₂ sphere having a CuS counter electrode: Dependence on the Te/Se ratio. *Materials Letters* **2017**, *199*, 41-45.
31. Xie, R.; Rutherford, M.; Peng, X., Formation of High-Quality I-III-VI Semiconductor Nanocrystals by Tuning Relative Reactivity of Cationic Precursors. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (15), 5691-5697.
32. Bhattacharyya, B.; Pandey, A., CuFeS₂ Quantum Dots and Highly Luminescent CuFeS₂ Based Core/Shell Structures: Synthesis, Tunability, and Photophysics. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (32), 10207-10213.
33. Yang, Y.-H.; Chen, Y.-T., Solvothermal Preparation and Spectroscopic Characterization of Copper Indium Diselenide Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (35), 17370-17374.

34. Jiang, Y.; Wu, Y.; Mo, X.; Yu, W.; Xie, Y.; Qian, Y., Elemental Solvothermal Reaction To Produce Ternary Semiconductor CuInE_2 ($E = \text{S}, \text{Se}$) Nanorods. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39* (14), 2964-2965.
35. Baum, F. Dinâmica de crescimento de nanopartículas de sulfeto de cobre e antimônio. . Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
36. Kolny-Olesiak, J.; Weller, H., Synthesis and application of colloidal CuInS_2 semiconductor nanocrystals. *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5* (23), 12221-37.
37. Li, J.; Tan, Q.; Li, J.-F., Synthesis and property evaluation of CuFeS_{2-x} as earth-abundant and environmentally-friendly thermoelectric materials. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *551*, 143-149.
38. Liang, D.; Ma, R.; Jiao, S.; Pang, G.; Feng, S., A facile synthetic approach for copper iron sulfide nanocrystals with enhanced thermoelectric performance. *Nanoscale* **2012**, *4* (20), 6265-8.
39. Liang, D.; Li, J.; Pang, G., A degradation column for organic dyes based on a composite of CuFeS_2 nanocrystals and sawdust. *Journal of Materials Science* **2016**, *51* (11), 5412-5420.
40. Wu, X.; Zhao, Y.; Yang, C.; He, G., PVP-assisted synthesis of shape-controlled CuFeS_2 nanocrystals for Li-ion batteries. *Journal of Materials Science* **2015**, *50* (12), 4250-4257.
41. Barkat, L.; Hamdadou, N.; Morsli, M.; Khelil, A.; Bernède, J. C., Growth and characterization of CuFeS_2 thin films. *Journal of Crystal Growth* **2006**, *297* (2), 426-431.
42. Sturza, M.; Allred, J. M.; Malliakas, C. D.; Bugaris, D. E.; Han, F.; Chung, D. Y.; Kanatzidis, M. G., Tuning the Magnetic Properties of New Layered Iron Chalcogenides (BaF) $_2\text{Fe}_{2-x}\text{Q}_3$ ($Q = \text{S}, \text{Se}$) by Changing the Defect Concentration on the Iron Sublattice. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (9), 3280-3290.
43. Puthussery, J.; Seefeld, S.; Berry, N.; Gibbs, M.; Law, M., Colloidal iron pyrite (FeS_2) nanocrystal inks for thin-film photovoltaics. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (4), 716-9.
44. Babayigit, A.; Duy Thanh, D.; Ethirajan, A.; Manca, J.; Muller, M.; Boyen, H. G.; Conings, B., Assessing the toxicity of Pb- and Sn-based perovskite solar cells in model organism *Danio rerio*. *Sci Rep* **2016**, *6*, 18721.

45. Chen, K.-t.; Chiang, C.-J.; Ray, D., Hydrothermal synthesis of chalcopyrite using an environmental friendly chelating agent. *Materials letters* **2013**, *98*, 270-272.
46. Ekimov, A.; Onushchenko, A., Quantum size effect in the optical-spectra of semiconductor micro-crystals. *Soviet Physics Semiconductors-Ussr* **1982**, *16* (7), 775-778.
47. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (19), 8706-8715.
48. Rogach, A.; Katsikas, L.; Kornowski, A.; Su, D.; Eychmüller, A.; Weller, H., Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1996**, *100* (11), 1772-1778.
49. Nozik, A. J.; Mičić, O. I., Colloidal Quantum Dots of III-V Semiconductors. *MRS Bulletin* **2013**, *23* (2), 24-30.
50. Wuister, S. F.; de Mello Donegá, C.; Meijerink, A., Influence of Thiol Capping on the Exciton Luminescence and Decay Kinetics of CdTe and CdSe Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (45), 17393-17397.
51. Zhao, L.; Geng, F.; Di, F.; Guo, L.-H.; Wan, B.; Yang, Y.; Zhang, H.; Sun, G., Polyamine-functionalized carbon nanodots: a novel chemiluminescence probe for selective detection of iron(iii) ions. *RSC Adv.* **2014**, *4* (86), 45768-45771.
52. Erogbogbo, F.; Yong, K.-T.; Roy, I.; Hu, R.; Law, W.-C.; Zhao, W.; Ding, H.; Wu, F.; Kumar, R.; Swihart, M. T.; Prasad, P. N., In Vivo Targeted Cancer Imaging, Sentinel Lymph Node Mapping and Multi-Channel Imaging with Biocompatible Silicon Nanocrystals. *ACS Nano* **2011**, *5* (1), 413-423.
53. Wang, W.; Jiang, J.; Ding, T.; Wang, C.; Zuo, J.; Yang, Q., Alternative synthesis of CuFeSe₂ nanocrystals with magnetic and photoelectric properties. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7* (4), 2235-41.
54. Disale, S. D.; Garje, S. S., A convenient synthesis of nanocrystalline chalcopyrite, CuFeS₂ using single-source precursors. *Applied Organometallic Chemistry* **2009**, *23* (12), 492-497.

55. Wang, Y.-H. A.; Bao, N.; Gupta, A., Shape-controlled synthesis of semiconducting CuFeS₂ nanocrystals. *Solid State Sciences* **2010**, *12* (3), 387-390.
56. Lyubutin, I. S.; Lin, C.-R.; Starchikov, S. S.; Siao, Y.-J.; Shaikh, M. O.; Funtov, K. O.; Wang, S.-C., Synthesis, structural and magnetic properties of self-organized single-crystalline nanobricks of chalcopyrite CuFeS₂. *Acta Materialia* **2013**, *61* (11), 3956-3962.
57. Yang, H. K.; Jeong, J. H., Synthesis, Crystal Growth, and Photoluminescence Properties of YAG:Eu³⁺ Phosphors by High-Energy Ball Milling and Solid-State Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (1), 226-230.
58. Wang, M. X.; Wang, L. S.; Yue, G. H.; Wang, X.; Yan, P. X.; Peng, D. L., Single crystal of CuFeS₂ nanowires synthesized through solventothermal process. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *115* (1), 147-150.
59. Chemseddine, A.; Weller, H., Highly monodisperse quantum sized CdS particles by size selective precipitation. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1993**, *97* (4), 636-638.
60. Webster, J. D.; Kinzler, R. J.; Mathez, E. A., Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1999**, *63* (5), 729-738.
61. Norako, M. E.; Franzman, M. A.; Brutchey, R. L., Growth kinetics of monodisperse Cu–In–S nanocrystals using a dialkyl disulfide sulfur source. *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (18), 4299-4304.
62. Tonpe, D.; Gattu, K.; More, G.; Upadhye, D.; Mahajan, S.; Sharma, R. In *Synthesis of CuFeS₂ thin films from acidic chemical baths*, AIP Conference Proceedings, AIP Publishing: 2016; p 020676.
63. Roberts, W., The low temperature synthesis in aqueous solution of chalcopyrite and bornite. *Economic Geology* **1963**, *58* (1), 52-61.
64. National Center for Biotechnology Information. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5463853> (accessed 16 de Janeiro de 2018).
65. Dong, C.; Meng, W.; Qi, J.; Wang, M., Cu₂FeSnS₄ nanocrystals as effective electron acceptors for hybrid solar cells. *Materials Letters* **2017**, *189*, 104-106.

66. Santos, C. I. d. L. d. Síntese e caracterização de pontos quânticos 'eco-amigáveis' e emprego na sensibilização de nanofios de ZnO para aplicação em células solares. Universidade Federal de São João del-Rei, 2016.
67. Pearson, R. G., Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education* **1968**, 45 (9), 581.
68. Thanh, N. T.; Maclean, N.; Mahiddine, S., Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chem Rev* **2014**, 114 (15), 7610-30.
69. LaMer, V. K.; Dinegar, R. H., Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72 (11), 4847-4854.
70. Kwon, S. G.; Hyeon, T., Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods. *Small* **2011**, 7 (19), 2685-702.
71. and, C. B. M.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G., Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies. *Annual Review of Materials Science* **2000**, 30 (1), 545-610.
72. Abe, S.; Capek, R. K.; De Geyter, B.; Hens, Z., Reaction Chemistry/Nanocrystal Property Relations in the Hot Injection Synthesis, the Role of the Solute Solubility. *ACS Nano* **2013**, 7 (2), 943-949.
73. de Mello Donega, C.; Liljeroth, P.; Vanmaekelbergh, D., Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals. *Small* **2005**, 1 (12), 1152-62.
74. Rogach, A. L.; Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H., Organization of matter on different size scales: monodisperse nanocrystals and their superstructures. *Advanced Functional Materials* **2002**, 12 (10), 653-664.
75. Sugimoto, T., *Monodispersed particles*. Elsevier: 2001.
76. Nogueira, A. F., Células solares de Grätzel com eletrólito polimérico. *Universidade Estadual de Campinas* **2001**.
77. de Mayrinck, C.; Rocha, L. A.; Vitoreti, A. B. F.; Vaz, R.; Tartuci, L. G.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A., The Grätzel Solar Cell: A Proposal for Interdisciplinary Experimentation. *Revista Virtual de Química* **2017**, 717-728.
78. O'regan, B.; Grätzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *nature* **1991**, 353 (6346), 737-740.

79. Aldous, S., How solar cells work. *How Stuff Works It's Good to Know*. <<http://science.howstuffworks.com/solar-cell.htm> **2000**.
80. Kim, M. R.; Ma, D., Quantum-Dot-Based Solar Cells: Recent Advances, Strategies, and Challenges. *J Phys Chem Lett* **2015**, 6 (1), 85-99.
81. Kamat, P. V., Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112 (48), 18737-18753.
82. Aroutiounian, V.; Petrosyan, S.; Khachatryan, A.; Touryan, K., Quantum dot solar cells. *Journal of Applied Physics* **2001**, 89 (4), 2268-2271.
83. Hetsch, F.; Xu, X.; Wang, H.; Kershaw, S. V.; Rogach, A. L., Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots as Solar Cell Components and Photosensitizers: Material, Charge Transfer, and Separation Aspects of Some Device Topologies. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, 2 (15), 1879-1887.
84. Robel, I.; Subramanian, V.; Kuno, M.; Kamat, P. V., Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128 (7), 2385-2393.
85. Kamat, P. V., Boosting the Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cells through Modulation of Interfacial Charge Transfer. *Accounts of Chemical Research* **2012**, 45 (11), 1906-1915.
86. Santra, P. K.; Kamat, P. V., Tandem-layered quantum dot solar cells: tuning the photovoltaic response with luminescent ternary cadmium chalcogenides. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135 (2), 877-885.
87. Kamat, P. V.; Schatz, G. C., Nanotechnology for next generation solar cells. ACS Publications: 2009.
88. Mohammad Bagher, A., Types of Solar Cells and Application. *American Journal of Optics and Photonics* **2015**, 3 (5), 94.
89. Kamat, P. V.; Tvrdy, K.; Baker, D. R.; Radich, J. G., Beyond Photovoltaics: Semiconductor Nanoarchitectures for Liquid-Junction Solar Cells. *Chemical Reviews* **2010**, 110 (11), 6664-6688.

90. Suzuki, K.; Yamaguchi, M.; Kumagai, M.; Yanagida, S., Application of carbon nanotubes to counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Chemistry Letters* **2002**, 32 (1), 28-29.
91. Imoto, K.; Takahashi, K.; Yamaguchi, T.; Komura, T.; Nakamura, J.-i.; Murata, K., High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2003**, 79 (4), 459-469.
92. Saito, Y.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S., I-/I³⁻ redox reaction behavior on poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, 164 (1), 153-157.
93. Hwang, I.; Yong, K., Counter Electrodes for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *ChemElectroChem* **2015**, 2 (5), 634-653.
94. Jovanovski, V.; Gonzalez-Pedro, V.; Gimenez, S.; Azaceta, E.; Cabanero, G.; Grande, H.; Tena-Zaera, R.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J., A sulfide/polysulfide-based ionic liquid electrolyte for quantum dot-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc* **2011**, 133 (50), 20156-9.
95. Lee, H.; Wang, M.; Chen, P.; Gamelin, D. R.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K., Efficient CdSe quantum dot-sensitized solar cells prepared by an improved successive ionic layer adsorption and reaction process. *Nano letters* **2009**, 9 (12), 4221-4227.
96. Lee, Y.-S.; Gopi, C. V.; Venkata-Haritha, M.; Rao, S. S.; Kim, H.-J., Electrochemical growth of NiS nanoparticle thin film as counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2017**, 332, 200-207.
97. Boschloo, G.; Häggman, L.; Hagfeldt, A., Quantification of the effect of 4-tert-butylpyridine addition to I-/I³⁻-redox electrolytes in dye-sensitized nanostructured TiO₂ solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110 (26), 13144-13150.
98. Nakade, S.; Kanzaki, T.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S., Role of electrolytes on charge recombination in dye-sensitized TiO₂ solar cell (1): the case of solar cells using the I-/I³⁻-redox couple. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 (8), 3480-3487.

99. Lee, Y.-L.; Chang, C.-H., Efficient polysulfide electrolyte for CdS quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* **2008**, *185* (1), 584-588.
100. Polman, A.; Knight, M.; Garnett, E. C.; Ehrler, B.; Sinke, W. C., Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science* **2016**, *352* (6283), aad4424.
101. Zhang, Z.; Xu, B.; Zhang, L.; Ren, S., Hybrid Chalcopyrite-Polymer Magnetoconducting Materials. *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, *8* (18), 11215-20.
102. Khalid, S.; Malik, M. A.; Lewis, D. J.; Kevin, P.; Ahmed, E.; Khan, Y.; O'Brien, P., Transition metal doped pyrite (FeS₂) thin films: structural properties and evaluation of optical band gap energies. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (46), 12068-12076.
103. Pradhan, S. K.; Ghosh, B.; Samanta, L. K., Mechano-synthesis of nanocrystalline chalcopyrite. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2006**, *33* (1), 144-146.
104. Lewis, N. S., Research opportunities to advance solar energy utilization. *Science* **2016**, *351* (6271), aad1920.
105. Chu, S.; Cui, Y.; Liu, N., The path towards sustainable energy. *Nat Mater* **2017**, *16* (1), 16-22.
106. Reiss, P.; Carriere, M.; Lincheneau, C.; Vaure, L.; Tamang, S., Synthesis of Semiconductor Nanocrystals, Focusing on Nontoxic and Earth-Abundant Materials. *Chem Rev* **2016**, *116* (18), 10731-819.
107. Pan, Z.; Mora-Sero, I.; Shen, Q.; Zhang, H.; Li, Y.; Zhao, K.; Wang, J.; Zhong, X.; Bisquert, J., High-efficiency "green" quantum dot solar cells. *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (25), 9203-10.
108. Williams, A. T. R.; Winfield, S. A.; Miller, J. N., Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *Analyst* **1983**, *108* (1290), 1067-1071.
109. Jaffe, J. E.; Zunger, A., Theory of the band-gap anomaly in ABC₂ chalcopyrite semiconductors. *Physical Review B* **1984**, *29* (4), 1882-1906.
110. Jaffe, J. E.; Zunger, A., Anion displacements and the band-gap anomaly in ternary ABC₂ chalcopyrite semiconductors. *Physical Review B* **1983**, *27* (8), 5176-5179.

111. Gurin, V. S., Nanoparticles of ternary semiconductors in colloids: Low-temperature formation and quantum size effects. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 142 (1), 35-40.
112. Rocha, R. C.; Toma, H. E., Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. *Química Nova* **2002**, 25 (4), 624-638.
113. Silvester, E. J.; Healy, T. W.; Grieser, F.; Sexton, B. A., Hydrothermal preparation and characterization of optically transparent colloidal chalcopyrite (CuFeS₂). *Langmuir* **1991**, 7 (1), 19-22.
114. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D., *Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Edition*. Wiley: 2005.
115. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R., *Introdução à espectroscopia*. CENGAGE: 2010.
116. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; Bryce, D. L., *Spectrometric identification of organic compounds*. John wiley & sons: 2014.
117. Shackelford, J. F., *Introdução à ciência dos materiais para engenheiros. Tradução) São Paulo: Pearson Prentice Hall, 6ª edição* **2008**.
118. Isac, L.; Duta, A.; Kriza, A.; Enesca, I.; Nanu, M. In *The growth of CuS thin films by spray pyrolysis*, journal of physics: Conference Series, IOP Publishing: 2007; p 477.
119. Majuste, D.; Ciminelli, V.; Osseo-Asare, K.; Dantas, M.; Magalhães-Paniago, R., Electrochemical dissolution of chalcopyrite: detection of bornite by synchrotron small angle X-ray diffraction and its correlation with the hindered dissolution process. *Hydrometallurgy* **2012**, 111, 114-123.
120. Ebraheem, S.; El-Saied, A., Band gap determination from diffuse reflectance measurements of irradiated lead borate glass system doped with TiO₂ by using diffuse reflectance technique. *Materials Sciences and Applications* **2013**, 4 (05), 324.
121. Wu, Y.; Zhou, B.; Yang, C.; Liao, S.; Zhang, W. H.; Li, C., CuFeS₂ colloidal nanocrystals as an efficient electrocatalyst for dye sensitized solar cells. *Chem Commun (Camb)* **2016**, 52 (77), 11488-11491.
122. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2006; p 954.
123. Wang, X.; Qu, L.; Zhang, J.; Peng, X.; Xiao, M., Surface-Related Emission in Highly Luminescent CdSe Quantum Dots. *Nano Letters* **2003**, 3 (8), 1103-1106.

124. Katsuhiko, N.; Naoya, F.; Takahisa, O.; Shinya, O.-Y.-M.; Wataru, K.; Masato, U.; Hiroyuki, N.; Hideaki, M.; Hayato, K.; Hideo, H., Photoluminescence of CuInS₂-based semiconductor quantum dots; Its origin and the effect of ZnS coating. *Journal of Physics: Conference Series* **2009**, *165* (1), 012028.
125. Williams, A. T. R.; Winfield, S. A.; Miller, J. N., Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *The Analyst* **1983**, *108* (1290), 1067.
126. Melhuish, W. H., Quantum efficiencies of fluorescence of organic substances: effect of solvent and concentration of the fluorescent solute. *The Journal of Physical Chemistry* **1961**, *65* (2), 229-235.
127. Sankir, N. D.; Aydin, E.; Ugur, E.; Sankir, M., Non-toxic and environmentally friendly route for preparation of copper indium sulfide based thin film solar cells. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *640*, 468-474.
128. Bras, P.; Sterner, J.; Platzer-Björkman, C., Influence of hydrogen sulfide annealing on copper–zinc–tin–sulfide solar cells sputtered from a quaternary compound target. *Thin Solid Films* **2015**, *582*, 233-238.