



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) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufs.edu.br



**PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO
EM QUÍMICA
DE MINAS GERAIS**

LETÍCIA GAZOLA TARTUCI

**Preparação de novos contraeletrodos contendo polianilina para
utilização em células solares sensibilizadas por pontos quânticos
de CdS**

Orientador: Prof. Dr. Marco A. SCHIAVON

Coorientador: Prof. Dr. Jefferson L. FERRARI

São João del-Rei - MG

Agosto/2018



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) 3379-5143
E-mail: ppgmq@ufs.edu.br



**PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO
EM QUÍMICA
DE MINAS GERAIS**

LETÍCIA GAZOLA TARTUCI

**Preparação de novos contraeletrodos contendo polianilina para
utilização em células solares sensibilizadas por pontos quânticos
de CdS**

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

Orientador: Prof. Dr. Marco A. SCHIAVON

Coorientador: Prof. Dr. Jefferson L. FERRARI

São João del-Rei - MG

Agosto/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)

T195p Tartuci, Leticia Gazola .
Preparação de novos contraeletrodos contendo polianilina para utilização em células solares sensibilizadas por pontos quânticos de CdS / Leticia Gazola Tartuci ; orientador Marco Antonio Schiavon; coorientador Jefferson Luis Ferrari. -- São João del-Rei, 2018.
142 p.

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

1. células solares . 2. pontos quânticos. 3. contraeletrodo. 4. polianilina. 5. nanomateriais de carbono. I. Schiavon, Marco Antonio , orient. II. Ferrari, Jefferson Luis, co-orient. III. Título.

“Esta tese é dedicada aos meus pais, minha irmã e ao meu marido que sempre me incentivaram. E aos amigos de trabalho pelo companheirismo e ajuda durante toda esta etapa.”

Agradecimentos

Agradeço a Deus que sempre me abençoa e me guia em meus desafios.

Aos meus pais, Armando e Araci, pelo enorme apoio e amor que sempre deram em todas as fases de meus estudos.

Ao meu marido, Lucas, por todo o companheirismo e carinho durante essa jornada, sempre me motivando.

A minha irmã, Amanda, pelo carinho e apoio em todos os momentos.

Aos meus sogros, que me apoiaram muito também.

A toda minha família pelo apoio e amor incondicional.

A todos os meus amigos de Lavras, que mesmo com a distância sempre estiveram presentes e acompanharam esta caminhada passo a passo.

Aos amigos Táfanie, Edivane, Ryan e Fábio pelo apoio, carinho e momentos de diversão e alegria.

Aos amigos de São João Del-Rei que fizeram meus dias aqui alegres, cheios de aprendizado, amizade e companheirismo, em especial, a Thaís e a Társila.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon, pelo enorme apoio e pelos ensinamentos que, sem dúvida alguma, foram essenciais para a conclusão desse trabalho.

A todos os meus amigos do Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM) pelo companheirismo e contribuição, em cada etapa deste trabalho, em especial aos que estavam presentes comigo praticamente todos os dias: Carol, Ana e Roberto.

Aos técnicos do DCNat, principalmente ao Giordane e ao Raul, pelo convívio e ajuda no decorrer desse caminho.

Ao Prof. Dr. Wagner de Souza Machado pela ajuda com as medidas de Impedância.

Ao Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari pelas colaborações e apoio como coorientador do trabalho.

À Dra. Ellen Raphael, pela amizade, toda a ajuda e por ter aceito o convite para banca de tese.

À Prof^a. Dra. Hallen Daniel Resende Calado do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) por ter aceito o convite para banca de tese.

À Prof^a. Dra. Honória de Fátima Gorgulho do Departamento de Ciências Naturais da Universidade Federal de São João Del-Rei (UFSJ) por ter aceito o convite para banca de tese.

À Prof^a. Dra. Jilian Nei de Freitas, que trabalha no Centro de Tecnologia da informação Renato Archer – CTI, por ter aceito o convite da banca de tese.

Ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG).

Às agências de fomento CAPES, FAPEMIG, CNPq e em especial à CAPES pela bolsa concedida para realização desse projeto.

Resumo

As células solares sensibilizadas por pontos quânticos (CSSPQs), dispositivos eletroquímicos de conversão de energia solar em eletricidade, são possíveis soluções para o esgotamento de fontes energia e a poluição ambiental e ecológica. Essas células têm atraído grande interesse porque os pontos quânticos apresentam a possibilidade de ajuste do *bandgap*, coeficiente de extinção elevado, momento de dipolo intrínseco grande e processos potenciais de múltipla geração de éxciton. Atualmente, o grande desafio é aumentar a eficiência e reduzir os custos das CSSPQs. Como um componente importante da CSSPQs, o contraeletrodo (CE) desempenha um papel crucial no funcionamento da célula. Um CE ideal deve ter uma ótima atividade eletrocatalítica e alta condutividade, baixo custo, um pequeno sobrepotencial e estabilidade longa no eletrólito. Em geral, CE de platina (Pt) e ouro (Au) não são materiais catalíticos ideais em eletrólito de polissulfeto, pois a sua atividade superficial e condutividade são suprimidos como resultado da adsorção de átomos de enxofre. Entre uma variedade de polímeros condutores, a polianilina (PANI) pode ser usada como CE em células solares devido a sua flexibilidade, facilidade de síntese, baixo custo e boa condutividade. Uma maneira de proteger e a aumentar a condutividade da PANI como CE em células solares é a deposição de sulfetos metálicos, como o sulfeto de cobre, sobre ela, pois estes são candidatos promissores como catalisadores para reações redox do polissulfeto em células fotoeletroquímicas. Neste trabalho, o CE PANI/CuS mostrou uma excelente atividade catalítica e baixa resistência de transferência de carga em relação ao CE PANI e ao CE Pt. Porém a incorporação de nanomateriais de carbono na PANI, como nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) e pontos de carbono (PCs), para a síntese dos CE PANI/MWCNT/Cu_xS e CE PANI/PCs/Cu_xS, melhoram a atividade catalítica e a resistência de transferência de carga desses CEs, produzindo assim CSSPQs mais eficientes.

Abstract

Quantum dots sensitized solar cells (QDSSCs), photoelectrochemical devices for solar energy conversion into electricity, are emerging as alternative solutions to the depletion of fossil energy sources, decreasing environmental pollution and ecological degradation. These cells have attracted great interest in current research once quantum dots exhibit the possibility of bandgap tunability, featuring high extinction coefficient, large intrinsic dipole moments, and potential processes of multiple exciton generation. However, the major challenge in this research field is to increase efficiency and reduce costs of QDSSCs. As a major component of QDSSCs the counter electrode (CE) plays a crucial role in cell performance. An ideal CE must have an excellent electrocatalytic activity, high conductivity, low cost, a small overpotential and long stability in the electrolyte. In general, platinum (Pt) and gold (Au) CE are not ideal catalytic materials in polysulfide electrolyte, because their surface activity and conductivity are suppressed as a result of the adsorption of sulfur atoms. Among a variety of materials, conductive polymers as polyaniline (PANI) can be used as CE in solar cells due to their flexibility, easy synthesis, low cost and good conductivity. One way to protect and increase the conductivity of PANI as CE in solar cells is the deposition of metallic sulfides such as copper sulfide, as these are promising candidates as catalysts for redox reactions in the polysulfide photoelectrochemical cells. In this study, PANI/Cu_xS CE showed an excellent catalytic activity and lower charge transfer resistance than a PANI CE and Pt CE. However, the incorporation of carbon nanomaterials in PANI, such as multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and carbon dots (CDs), for the synthesis of PANI/MWCNT/Cu_xS and PANI/CDs/Cu_xS CE, improves the catalytic activity and the transfer resistance of load these CEs, thus producing more efficient QDSSCs.

A cada dia que vivo, mais me convenço de que o desperdício da vida está no amor que não damos, nas forças que não usamos, na prudência egoísta que nada arrisca, e que, esquivando-se do sofrimento, perdemos também a felicidade. A dor é inevitável. O sofrimento é opcional.

Carlos Drummond de Andrade

Lista de Fórmulas, símbolos e abreviaturas

4-AMF	– 4-Aminotiofenol
A.M. 1.5	– Air mass - se refere ao espectro solar quando o Sol está a 37° da superfície terrestre ou a 48,19° do ápice.
ANEEL	– Agência Nacional de Energia Elétrica
Au	– Ouro
BC	– Banda de condução
BE	– base esmeraldina
BV	– Banda de valência
CdCl ₂ · H ₂ O	– Cloreto de cádmio monohidratado
CdS	– Sulfeto de cádmio
CdSe	– Seleneto de cádmio
CdTe	– Telureto de cádmio
CE	– contraeletrodo
CoSe	– Seleneto de cobalto
CPE	– Elemento de ângulo de fase constante
CSA	– Ácido canforsulfônico
CSSCs	– Células solares sensibilizadas por corante
CSSPQs	– Células solares sensibilizadas por pontos quânticos
CTM	– Cisteamina
Cu	– Cobre
CuCl ₂ .H ₂ O	– Cloreto de cobre (II) monohidratado
DRX	– Difração de Raios X
EIS	– Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EUA	– Estados Unidos da América
FF	– Fator de preenchimento (<i>fill factor</i>)
$f_{\text{máx}}$	– Frequência máxima
FTIR	– Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier
FTIR-ATR	– Espectroscopia infravermelho por Refletância Total Atenuada
FTO	– Óxido de estanho dopado com flúor
Ge	– Germânio
GSH	– Glutathiona
H ₂ SO ₄	– Ácido sulfúrico
HMTA	– Hexametilenotetramina

HNO ₃	– Ácido nítrico
HOMO	– Orbital molecular ocupado de maior energia (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HTM	– Material condutor de buraco (<i>hole transport materials</i>)
I _{max}	– Corrente máxima
IRENA	– International Renewable Energy Agency
I _{sc}	– Corrente de curto-circuito
ITO	– Óxido de estanho dopado com índio
J _{pc}	– Densidade de corrente do pico catódico
J _{sc}	– Corrente de curto circuito (<i>short circuit current</i>)
KMnO ₄	– Permanganato de potássio
LUMO	– Orbital molecular desocupado de menor energia (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MAPI	– Iodeto de chumbo de metil-amônio
MEV	– Microscopia Eletrônica de Varredura
MPA	– Ácido mercaptopropiônico
MWCNT	– Nanotubos de carbono de múltiplas paredes (<i>multi-walled carbon nanotubes</i>)
N719	– Complexo bis(tetrabutilamonio)-cis-bis(isotiocianato)-bis(2,2'-bipiridina-4,4' - dicarboxilato)rutênio(II)
Na ₂ S·9H ₂ O	– Sulfeto de sódio nonahidratado
Nb ₂ O ₅	– Pentóxido de nióbio
NiS	– Sulfeto de níquel
NREL	– National Renewable Energy Laboratory
NUP	– Nanofolhas ultrafinas de polipirrol
OXI	– Oxidados
PANI	– Polianilina
PCs	– Pontos de carbono
pH	– Potencial hidrogeniônico
P _{inc}	– Potência de luz incidente
P _{max}	– Potência máxima
PPA	– Propilamina
PQs	– Pontos quânticos
Pt	– Platina
R _{ct}	– Resistência de transferência de carga

RE	– Eletrodo referência
R_s	– Resistência em série
S	– Enxofre elementar
Si	– Silício
SILAR	– <i>Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction</i>
SnO_2	– Dióxido de estanho
SWCNTs	– Nanotubos de carbono de parede simples (<i>single-wall carbon nanotubes</i>)
TGA	– Ácido tioglicólico
TGA	– Análise termogravimétrica
TiO_2	– Dióxido de titânio
VC	– Voltametria Cíclica
V_{max}	– Potencial máximo
V_{oc}	– Potencial de circuito aberto (<i>open circuit voltage</i>)
V_{pc}	– Potencial de pico catódico
WE	– Eletrodo de trabalho
WO_3	– Trióxido de tungstênio
XPS	– Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
$ZnCOOH$	– Acetato de Zinco
ZnO	– Óxido de Zinco
ZnS	– Sulfeto de zinco
$ZnSe$	– Seleneto de Zinco
τ_e	– Tempo de vida do elétron
Φ_f	– Rendimento quântico de fotoluminescência
η	– Eficiência de conversão

Lista de figuras

Figura 1. Distribuição da matriz energética mundial. (Global Status Report Renewables 2016 (International Renewable Energy Agency – IRENA)).....	02
Figura 2. Matriz energética brasileira.....	03
Figura 3. Gráfico do custo pela eficiência das três gerações de dispositivos fotovoltaico.....	07
Figura 4. Evolução da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos desde 1975 até 2018, de acordo com o NREL.....	08
Figura 5. Estrutura de uma célula solar sensibilizada.....	09
Figura 6. Esquema de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos.....	14
Figura 7. Esquema de diferentes métodos para depositar os pontos quânticos na superfície do óxido de semicondutor.....	15
Figura 8. (a) Representação de uma curva I-V e de alguns parâmetros. (b) Representação da potência gerada na célula solar em função de sua tensão.....	20
Figura 9. Esquema de condução eletrônica segundo a teoria das bandas.....	22
Figura 10. Estrutura da polianilina na forma de base (não dopada).....	24
Figura 11. Estrutura da PANI no estado sal esmeraldina.....	24
Figura 12. Esquema com os diferentes estados de oxidação da polianilina (PANI).....	25
Figura 13. Esquema de como ocorre a movimentação do polaron através do sistema conjugado da PANI Sal Esmeraldina.....	26
Figura 14. Representação de (a) folha de grafite, (b) nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT) e (c) nanotubo de carbono de múltiplas paredes (MWCNT).....	27
Figura 15. Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite.....	27
Figura 16. Geometrias dos nanotubos de carbono: (a) <i>armchair</i> , (b) <i>zig-zag</i> , (c) <i>chiral</i>	28
Figura 17. Esquema da estrutura de um ponto de carbono.....	31
Figura 18. Esquema de montagem de aparelhagem para destilação a vácuo da anilina.....	36
Figura 19. Esquema de montagem de aparelhagem para oxidação dos MWCNT.....	36

Figura 20. Esquema de fabricação e síntese dos CEs contendo PANI e filme de Cu_xS	37
Figura 21. Modelo para deposição das camadas ativa e dispersiva de TiO_2 sobre o FTO.....	42
Figura 22. Esquema de sensibilização pelo método SILAR do TiO_2 com CdS/ZnS	43
Figura 23. a) Esquema de montagem de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos (CSSPQs) e b) fotografia de uma célula solar pronta para ser medida.....	44
Figura 24. Um sistema FTIR-ATR de múltiplas reflexões.....	47
Figura 25. Representação esquemática dos processos de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes.....	49
Figura 26. Representação dos parâmetros da lei de Bragg.....	51
Figura 27. Padrão de incidência do feixe de elétrons em análise de MEV.....	52
Figura 28. Estruturas químicas dos agentes ligantes de superfície.....	55
Figura 29. Curvas de J_xV obtidas para as amostras de CSSPQs utilizando os CEs de PANI/ Cu_xS -TGA, PANI/ Cu_xS -CTM, PANI/ Cu_xS -PPA e PANI/ Cu_xS -4-AMF.....	57
Figura 30. Curvas de Densidade de corrente em função do tempo intercalando ciclos de claro (<i>light on</i>) e escuro (<i>light off</i>) em intervalos de 30 segundos para as amostras de CSSPQs utilizando os diferentes CEs.....	59
Figura 31. a) Gráfico de Nyquist e b) Gráfico de fase para as CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI/ Cu_xS -TGA, PANI/ Cu_xS -CTM, PANI/ Cu_xS -4-AMF e PANI/ Cu_xS -PPA.....	60
Figura 32. Proposta de ligação entre a PANI e os MWCNT oxidados.....	63
Figura 33. Imagem dos MWCNT a) sem tratamento e b) com tratamento (oxidação).....	64
Figura 34. Espectros FTIR para as amostras MWCNT e MWCNT oxidado.....	65
Figura 35. Difratogramas de Raio X das amostras de a) MWCNT e b) MWCNT _{oxi}	66
Figura 36. Termogramas das amostras de a) MWCNT e b) MWCNT _{oxi}	67
Figura 37. Espectros UV-Vis das amostras anilina, MWCNT _{oxi} e anilina-MWCNT _{oxi} em isopropanol.....	68
Figura 38. Espectro de fotoluminescência das amostras anilina, MWCNT _{oxi} e anilina-MWCNT _{oxi} em isopropanol.....	70
Figura 39. Espectro de FTIR-ATR para a amostra PANI.....	71

Figura 40. Espectros de FTIR-ATR para as amostras Cu_xS , PANI/ Cu_xS e PANI/MWCNT/ Cu_xS	73
Figura 41. Espectros Raman para as amostras de (a) CE contendo apenas PANI e (b) CE contendo o filme Cu_xS	74
Figura 42. Difratoogramas de Raios X para as amostras de CE de PANI, PANI/ Cu_xS , PANI/MWCNT/ Cu_xS , Cu_xS e de FTO (branco).....	76
Figura. 43. Imagens de Microscopia Eletrônica de varredura para os filmes de PANI (a e b), Cu_xS (c e d), PANI/ Cu_xS (e e f) e PANI/MWCNT/ Cu_xS (g e h) depositados sobre o substrato de FTO eletroquimicamente.....	79
Figura 44. Voltamogramas cíclicos das amostras de CEs, em solução de sulfito de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} : a) PANI/ Cu_xS , b) PANI, c) PANI/MWCNT/ Cu_xS , d) Cu_xS filme e e) Pt.....	80
Figura 45. a) Gráfico de Nyquist e b) <i>Bode plots</i> para as CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI, PANI/ Cu_xS , PANI/MWCNT/ Cu_xS , Cu_xS , Pt e Cu.....	83
Figura 46. Curvas $J \times V$ das CSSPQs fabricadas com diferentes CEs PANI, PANI/ Cu_xS , PANI/MWCNT/ Cu_xS , Cu_xS , Pt e Cu sob a iluminação padrão.....	85
Figura 47. Curvas de Densidade de corrente das CSSPQs utilizando os diferentes CEs em função do tempo em 10 ciclos de claro (<i>light on</i>) e escuro (<i>light off</i>) em intervalos de 30 segundos.....	88
Figura 48. a) Espectro de Infravermelho dos PCs. b) Espectro de XPS exploratório dos PCs. c) e d) Espectro de alta resolução dos PCs.....	91
Figura 49. a) Espectro de Infravermelho dos NPCs. b) Espectro de XPS exploratório dos NPCs. c) Espectro de alta resolução de XPS O1s dos NPCs, d) Espectro de alta resolução de XPS N1s dos NPCs e) Espectro de alta resolução de XPS C1s dos NPCs.....	92
Figura 50. a) Espectro de Infravermelho dos NSPCs. b) Espectro de XPS exploratório dos NSPCs. c) Espectro de alta resolução de XPS O1s dos NSPCs, d) Espectro de alta resolução de XPS S2p dos NSPCs, e) Espectro de alta resolução de XPS N1s dos NSPCs e f) Espectro de alta resolução de XPS C1s dos NSPCs.....	94
Figura 51. a) Espectros UV-Vis das amostras de pontos de carbono. Espectros de fotoluminescência de b) PCs, c) NPCs e d) NSPCs.....	96
Figura 52. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para os filmes de a) PANI b) PANI/NPCs, c) PANI/PCs e d) PANI/NSPCs depositados eletroquimicamente sobre o substrato de FTO.....	99

Figura 53. Voltamogramas cíclicos das amostras de CEs, em solução de sulfito de sódio 0,1 mol.L ⁻¹ e velocidade de varredura de 50mV.s ⁻¹ : a) PANI/Cu _x S, b) PANI/PCs/Cu _x S, c) PANI/NPCs/Cu _x S, d) PANI/NSPCs/Cu _x S e e) Pt.....	100
Figura 54. a) Gráfico de Nyquist e b) <i>Bode plot</i> das CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI/Cu _x S, PANI/PCs/Cu _x S, PANI/NPCs/Cu _x S, PANI/NSPCs/Cu _x S e Pt.....	102
Figura 55. Curvas JxV das CSSPQs fabricadas com diferentes CEs PANI/Cu _x S, PANI/PCs/Cu _x S, PANI/NPCs/Cu _x S, PANI/NSPCs/Cu _x S e Pt, sob iluminação padrão.....	105
Figura 56. Fotocronoamperometria intercalando ciclos de claro (<i>light on</i>) e escuro (<i>light off</i>) em intervalos de 30 segundos para CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI/Cu _x S, PANI/PCs/Cu _x S, PANI/NPCs/Cu _x S, PANI/NSPCs/Cu _x S e Pt.....	107

Lista de tabelas

PANI/Cu _x S-TGA, PANI/Cu _x S-CTM, PANI/Cu _x S-4-AMF e PANI/Cu _x S-PPA.....	58
Tabela 2. Dados de EIS das CSSPQs utilizando os diferentes CEs com os diferentes agentes ligantes de superfície.....	60
Tabela 3. Valores de V_{pc} e J_{pc} para as diferentes amostras de CEs PANI, PANI/Cu _x S, PANI/MWCNT/Cu _x S, Cu _x S, Pt e Cu.....	82
Tabela 4. Dados de EIS das CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI, PANI/Cu _x S, PANI/MWCNT/Cu _x S, Cu _x S, Pt e Cu.....	84
Tabela 5. Parâmetros do desempenho fotovoltaico das CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI, PANI/Cu _x S, PANI/MWCNT/Cu _x S, Cu _x S, Pt e Cu.....	87
Tabela 6. Resumo das amostras de pontos de carbono sintetizadas.....	90
Tabela 7. Composição percentual por XPS dos pontos de carbono sintetizados.....	95
Tabela 8. Valores Φ_f para os pontos de carbono.....	97
Tabela 9. Valores de V_{pc} e J_{pc} das amostras de CEs de PANI com pontos de carbono incorporados.....	101
Tabela 10. Dados de EIS das CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI/Cu _x S, PANI/PCs/Cu _x S, PANI/NPCs/Cu _x S, PANI/NSPCs/Cu _x S e Pt.....	103
Tabela 11. Dados de tempo de vida do elétron (τ_e) na célula para cada uma das CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI/Cu _x S, PANI/PCs/Cu _x S, PANI/NPCs/Cu _x S, PANI/NSPCs/Cu _x S e Pt.....	104
Tabela 12. Parâmetros do desempenho fotovoltaico das CSSPQs utilizando os diferentes CEs: PANI/Cu _x S, PANI/PCs/Cu _x S, PANI/NPCs/Cu _x S, PANI/NSPCs/Cu _x S e Pt.....	106
Tabela 13. Resumo do desempenho fotovoltaico de todas as CSSPQs utilizando os diferentes CEs produzidos neste trabalho.....	110

Sumário

1	Introdução	1
1.1	As diferentes gerações das células solares	5
1.2	Componentes de uma célula solar sensibilizada	9
1.3	Células solares sensibilizadas por pontos quânticos	13
1.4	Sensibilização do óxido semiconductor por pontos quânticos	14
1.5	A importância do contraeletrodo nas células solares sensibilizadas	16
1.6	Parâmetros fotovoltaicos de uma célula solar	19
1.7	Polímeros condutores	21
1.8	Polianilina	23
1.9	Nanotubos de carbono	26
1.10	Pontos de carbono	29
2	Objetivos	33
3	Materiais e métodos	34
3.1	Reagentes e materiais	34
3.2	Limpeza dos substratos de FTO	35
3.3	Destilação da anilina	35
3.4	Oxidação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas	36
3.5	Síntese dos Pontos de carbono	37
3.6	Preparação dos Contraeletrodos	37
3.6.1	Preparação do contraeletrodo PANI (CE PANI)	38
3.6.2	Preparação do contraeletrodo PANI/Cu _x S (CE PANI/Cu _x S)	38
3.6.3	Preparo de contraeletrodo Cu _x S (CE Cu _x S)	39
3.6.4	Preparo de contraeletrodo PANI/MWCNT/Cu _x S (CE PANI/MWCNT/Cu _x S)	39
3.6.5	Preparo dos contraeletrodos com Pontos de carbono incorporados a PANI (PANI/PCs/Cu _x S)	40
3.6.6	Preparo de contraeletrodo de platina (CE Pt)	40
3.6.7	Preparo de contraeletrodo de cobre (CE Cu)	41
3.7	Montagem das células solares sensibilizadas por pontos quânticos CdS/ZnS	41
3.7.1	Preparo do eletrodo TiO ₂	41
3.7.2	Deposição pelo método <i>SILAR</i> do ponto quântico CdS/ZnS	42
3.7.3	Preparo do eletrólito de polissulfeto S ²⁻ /S _n ²⁻	44
3.7.4	Montagem do dispositivo fotovoltaico	44
3.8	Caracterização dos materiais	44
3.8.1	Espectroscopia absorção na região do UV-Vis	44
3.8.2	Espectroscopia de Fotoluminescência	45
3.8.3	Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR)	46

3.8.4 Espectroscopia Raman	47
3.8.5 Análise termogravimétrica (TGA)	49
3.8.6 Difractometria de raios X (DRX).....	50
3.8.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	51
3.8.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	53
3.9 Caracterização eletroquímica dos contraeletrodos	53
3.9.1 Voltametria cíclica (VC)	53
3.9.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	54
3.10 Teste fotovoltaico das CSSPQs.....	55
4 Resultados e Discussão.....	56
4.1 Estudo da influência dos agentes ligantes de superfície na confecção de CEs PANI/Cu_xS	56
4.1.1 Desempenho fotovoltaico das CSSPQs utilizando os diferentes CEs com diferentes agentes ligantes de superfície.....	57
4.1.2 Análise de espectroscopia de impedância eletroquímica das CSSPQs utilizando os diferentes CEs com diferentes agentes ligantes de superfície.....	60
4.1.3 Conclusões parciais	62
4.2 Estudo da incorporação de MWCNT na PANI para produção de CEs para CSSPQs	63
4.2.1 Oxidação e caracterização dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT _{oxi}) utilizados na confecção dos CE PANI/MWCNT/Cu _x S.....	63
4.2.2 Caracterização do nanocompósito anilina-MWCNT _{oxi} utilizado na confecção do CE PANI/MWCNT/Cu _x S.....	67
4.2.3 Caracterização dos CEs PANI/Cu _x S/CTM.....	70
4.2.4 Conclusões parciais	88
4.3 Estudo da incorporação de PCs na PANI para produção de CEs para CSSPQs.....	89
4.3.1 Síntese e caracterização dos pontos de carbono	89
4.3.2 CEs PANI com pontos de carbono incorporados	96
4.3.3 Conclusões parciais	107
4.4 Resumo do desempenho fotovoltaico de todas as CSSPQs utilizando os diferentes CEs .	108
5 Conclusões finais	110
6 Referências Bibliográficas	112

1 Introdução

Desde o início dos tempos o homem tem buscado a geração de energia. No princípio, o homem dominou o fogo, depois utilizou a força da tração animal, posteriormente utilizou recursos naturais, como a água e o vento, para gerar energia através de moinhos e da roda da água. Com a revolução industrial, com o invento das máquinas, o homem passou a utilizar a lenha e o carvão para gerar energia elétrica, necessária para impulsionar os sistemas ^[1].

Anualmente, a busca por fontes de energias limpas e renováveis cresce devido ao aceleramento do aquecimento global e das mudanças climáticas associadas a elevado consumo de combustíveis fósseis para geração de energia. Este atual alto consumo de energia está conectado principalmente ao grande desenvolvimento tecnológico que demanda mais e mais fontes de energia elétrica. Para manter a demanda por eletricidade, a humanidade conta com diversas fontes como: petróleo, carvão, radioatividade, água, vento, e o sol. Porém, a energia proveniente das três primeiras fontes, causam grandes impactos ambientais ao meio ambiente, além de se tratarem de fontes de recursos esgotáveis de energia^[2]. Hoje, a energia proveniente de combustíveis fósseis ocupa aproximadamente 65,7% da demanda energética mundial. Enquanto que a energia nuclear ocupa 10,6 % e as fontes renováveis como, eólica, solar, hidráulica e de biomassa, ocupam ainda apenas 23,7 % da matriz energética mundial (Figura 1) ^[3,4].

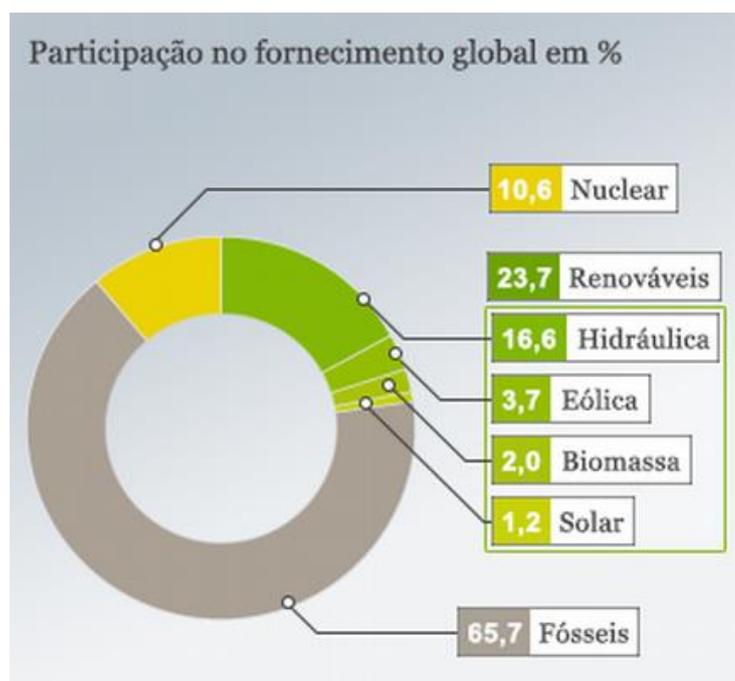


Figura 1. Distribuição da matriz energética mundial. (Global Status Report Renewables 2016 (International Renewable Energy Agency – IRENA)) ^[4].

Porém, segundo o IRENA, em 2016, foram construídas em todo o mundo usinas de energia limpa com a capacidade total de 161 gigawatts (GW). O que corresponde à capacidade instalada de cerca de 161 usinas nucleares ou de carvão de grande porte. Segundo estes dados, as instalações solares ficaram à frente das eólicas, tendo sido construídas em todo o mundo usinas solares com uma capacidade total de 71 GW. Isso representa quase 50% a mais do que em 2015. Dessa forma, no final de 2016 a capacidade de geração de energias renováveis em todo o mundo foi de 2.006 GW, mais do que o dobro de dez anos atrás. A transformação da matriz energética mundial é incentivada sobretudo pelo custo atualmente mais baixo da produção eólica e solar. Nesta última década, as energias solares e eólicas representaram cerca de 80% das fontes de energia renovável da matriz energética mundial ^[4].

Segundo a ANEEL, no Brasil, a matriz energética é composta da seguinte maneira: 60,8% da energia proveniente de hidrelétricas, 16,2% de fontes fósseis, 7,5% de energia eólica,

1,1% de energia nuclear, 8,7% a partir de biomassas, 0,68% de energia solar. Esses dados podem ser melhor visualizados na Figura 2 ^[5].

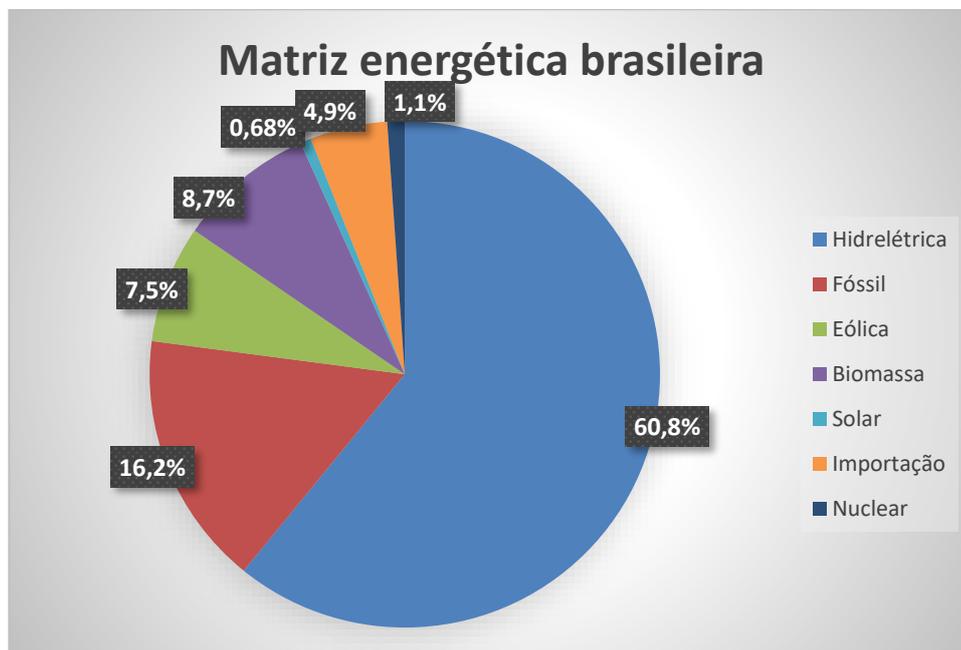


Figura 2. Matriz energética brasileira ^[5].

Podemos observar que a fonte de energia mais utilizada no Brasil são as hidrelétricas. Apesar das hidrelétricas serem consideradas fonte de energia renovável e limpa, sabe-se que, além dos impactos causados na área limítrofe à formação (derrubada da vegetação, encobrimento pela água de áreas férteis para lavoura, deslocamento de comunidades inteiras e destruição do patrimônio histórico-cultural local) as alterações no fluxo e leito do rio afetam diretamente a também conjunto de peixes da região. Além disso, em períodos prolongados de seca e baixa quantidades de chuva, os reservatórios de água ficam comprometidos, o que afeta a geração de energia elétrica por estas fontes ^[5]. A energia eólica também fica confinada a certas regiões do país como o Nordeste, onde há maior incidência de ventos. Assim, é necessário investir nas demais fontes alternativas de energia, como a energia solar, para suprir toda a matriz energética ^[6].

No estado da Califórnia, EUA, 696.544 toneladas métricas de emissões de CO₂ foram reduzidas ou evitadas através da instalação de 113.533 sistemas solares domésticos [2]. Dessa forma, a energia solar se destaca como uma possível solução para a crescente demanda de energia, uma vez que o sol é uma fonte livre, abundante, limpa e inesgotável de energia disponível. O sol fornece quase quatro milhões de exajoules (1 EJ = 10¹⁸J) de energia solar anualmente para a Terra, quantidade que é aproximadamente 10⁴ vezes o atual consumo diário de energia, sendo que 5×10⁴ EJ são facilmente aproveitáveis para geração de energia [2-4].

Uma das maneiras para se converter a energia solar em eletricidade, é por meio da energia solar fotovoltaica. Esta é a energia obtida através da conversão direta de luz em eletricidade, por meio do Efeito fotovoltaico. Este efeito foi relatado pela primeira vez em 1839 por Becquerél quando observou o aparecimento de uma corrente elétrica quando um sistema composto por placas metálicas (Cu/CuO) imersas em um eletrólito são expostas a luz. Em 1876, Adam e Day relataram de forma mais completa este efeito. Os autores, assim como Becquerél, também observaram a geração de um fotopotencial quando eletrodos de selênio foram expostos a luz, permitindo medir uma pequena corrente elétrica nos terminais destes eletrodos metálicos. O efeito fotovoltaico acontece quando a luz solar, através de seus fótons, é absorvida pela célula fotovoltaica. No processo de conversão de energia, a luz incidente atinge a superfície do semicondutor criando portadores de carga que são separados e transportados pela estrutura do semicondutor, criando assim uma diferença de potencial, e conseqüentemente gerando uma corrente elétrica. O efeito fotovoltaico ocorre numa junção *p-n*, entre um semicondutor dopado tipo *n* e entre um semicondutor dopado do tipo *p*. Os atuais dispositivos fotovoltaicos tratam-se de células sólidas que requerem pouquíssima manutenção, além disso, não produzem quaisquer resíduos, tampouco gases tóxicos, tornando-as atrativas para instalações ao ar livre por longos períodos de tempo e até mesmo em locais inóspitos [1,2].

As células fotovoltaicas podem ser dispostas de diversas formas, sendo a mais utilizada a montagem de painéis ou módulos solares. Além dos painéis fotovoltaicos, também se utilizam células flexíveis, com as mesmas características, ou até mesmo a incorporação das células em outros materiais, como o vidro. As diferentes formas com que são montadas as células se prestam à adequação do uso, por um lado maximizando a eficiência e por outro se adequando às possibilidades ou necessidades arquitetônicas [8].

Quanto aos sistemas fotovoltaicos, estes podem ser divididos em dois grandes grupos: sistemas isolados (*off-grid*) e sistemas conectados à rede (*grid-tie*). Os sistemas isolados são aqueles que não se integram a rede elétrica e geralmente são utilizados em locais remotos ou onde o custo de acesso a rede é maior que o custo do próprio sistema. Normalmente estes sistemas utilizam bateria para armazenar a energia. Já os sistemas conectados à rede servem como qualquer outra forma de geração de energia que utilizamos a partir da rede elétrica e são utilizados como substitutos destas outras fontes de energia. Neste caso não há necessidade de armazenamento [9].

1.1 As diferentes gerações das células solares

As células solares podem ser divididas entre dispositivos de primeira, segunda e terceira geração, cronologicamente e dependendo da tecnologia envolvida. As células solares de primeira geração englobam os dispositivos de junção p-n de silício mono ou policristalino. Esses dispositivos fotovoltaicos ocupam cerca de 85% do mercado e atingiram uma eficiência de conversão de energia de mais de 20%, porém demandam alta pureza cristalina do silício e altas temperaturas de fabricação para montagem dos *wafers* o que encarece seu preço final [10,11].

Já os dispositivos fotovoltaicos de segunda geração são produzidos a partir de filmes finos inorgânicos depositados sobre um substrato condutor como, por exemplo, um filme de CdSe depositado sobre um substrato de FTO (*óxido de estanho dopado com flúor*). Estes dispositivos têm ocupado uma cota de 15% do mercado consumidor, apresentando um menor

custo de produção em relação aos dispositivos de primeira geração, porém ainda são menos eficientes que estes. Painéis fotovoltaicos de CuInS_2 , CuInSe_2 , CuInGaSe_2 e de silício amorfo também chegaram ao mercado ^[12].

O limite de *Shockley-Queisser*, também conhecido como o limite termodinâmico de eficiência de conversão de luz em energia elétrica, de uma célula fotovoltaica de junção única, otimizado para o espectro 1.5G AM, é de 32,9% para uma célula de 1ª geração e de 40,8% para uma célula de 2ª geração. Este limite foi calculado para uma célula fotovoltaica com junção p-n para um único semicondutor (silício) com *bandgap* de 1,34 eV. Ele se baseia no fato de que fótons com energias abaixo da energia do *bandgap* não são absorvidos, enquanto fótons com energias acima da energia do *bandgap* tem sua energia extra convertida em sua maior parte na forma de calor ^[10-12].

A terceira geração de células solares surge então com menores custos de produção e a possibilidade de maiores eficiências de conversão de energia para substituir as demais células. Dentre esses dispositivos estão as células solares sensibilizadas por corante (CSSCs), as células solares sensibilizadas por pontos quânticos (CSSPQs) e as células solares orgânicas. Estas células solares possibilitam uma eficiência de conversão para além do limite de Shockley-Queisser através de conceitos de dispositivos fotovoltaicos avançados, tais como células de multijunção. A eficiência de conversão registrada para estas células até agora é de aproximadamente 40% para as células solares de multijunção usando a luz solar concentrada ^[12,13].

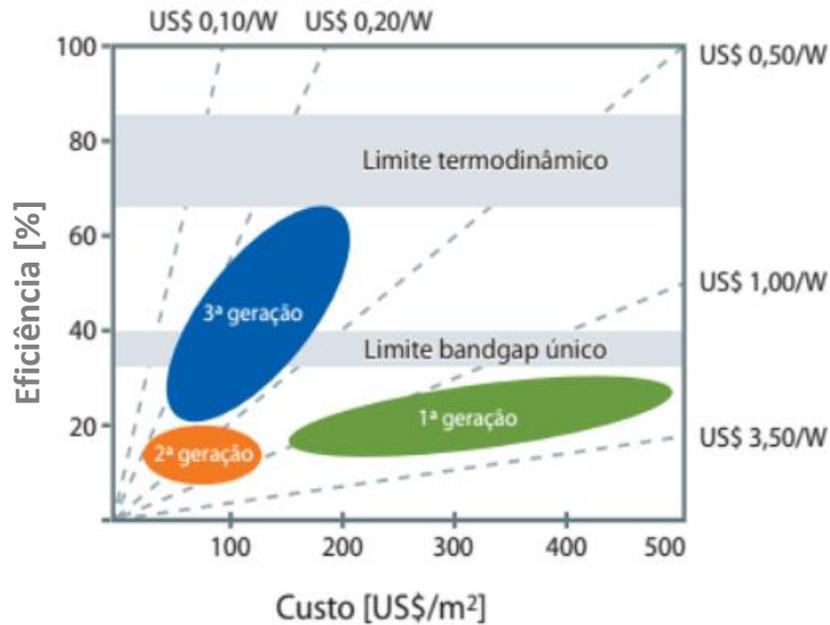


Figura 3. Gráfico do custo pela eficiência das três gerações de dispositivos fotovoltaico. [Adaptado 14]

Na Figura 3 podemos observar a relação entre o custo de produção de energia fotovoltaica por metro quadrado pelo módulo de eficiência da célula solar e o custo por unidade de energia. Nesta figura é mostrado que, com o avanço e a emergência das células fotovoltaicas de terceira geração é possível obter dispositivos altamente eficientes com baixo custo de produção. Na figura podemos observar, um melhor custo e maiores eficiências de conversão de energia para as células solares de terceira geração ^[14].

A Figura 4 ilustra de modo geral os recordes de eficiência certificados pela NREL obtidos pelas principais empresas, universidades e institutos de pesquisas para dispositivos fotovoltaicos de todas as gerações durante as últimas décadas.

Best Research-Cell Efficiencies

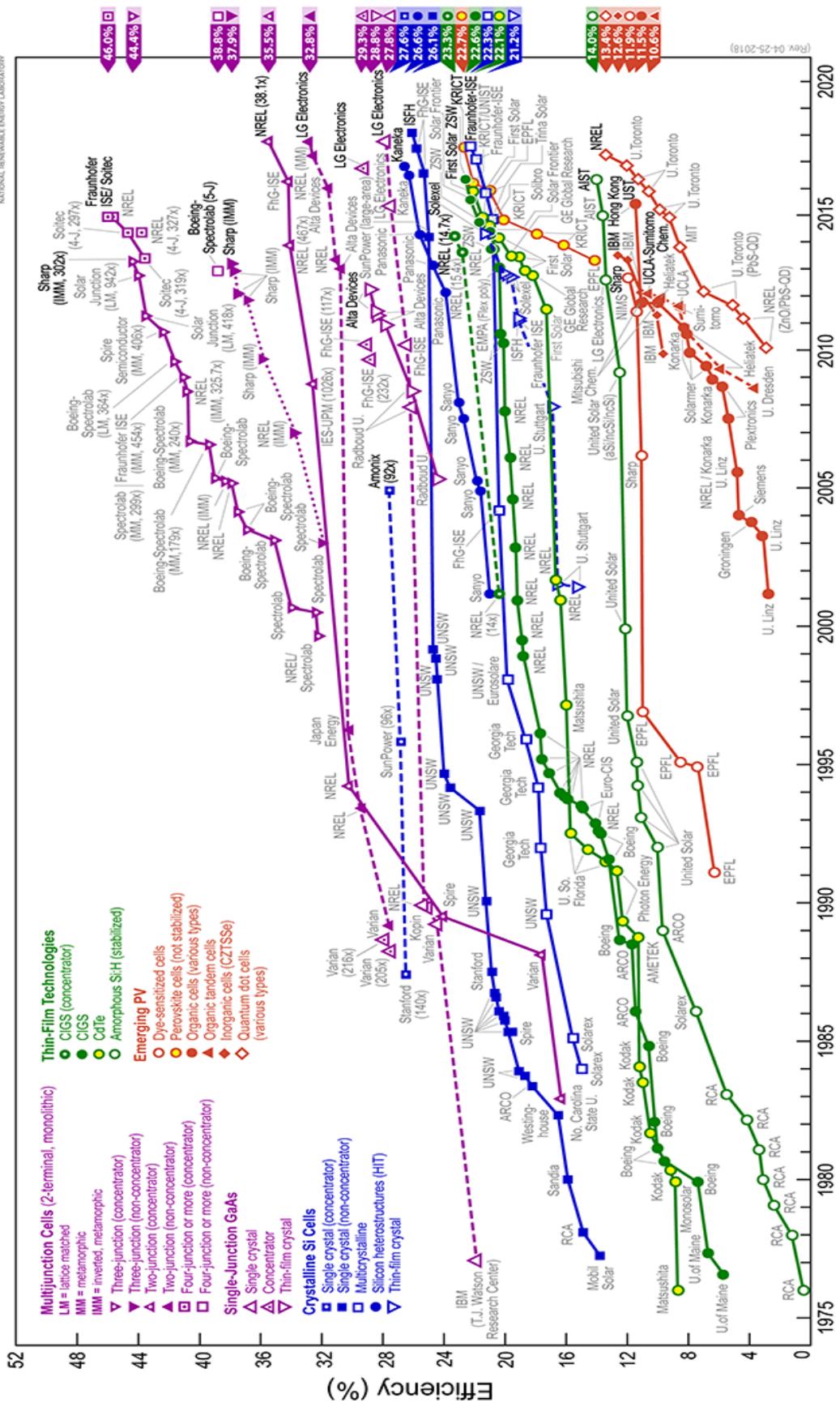


Figura 4. Evolução da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos desde 1975 até 2018, de acordo com o NREL [15].

1.2 Componentes de uma célula solar sensibilizada

Normalmente as células solares sensibilizadas por corante (CSSCs) ou as células solares sensibilizadas por pontos quânticos (CSSPQs) são compostas de quatro componentes importantes: um semicondutor de *bandgap* largo depositado sobre um substrato condutor, uma molécula sensibilizadora (moléculas de corantes ou pontos quânticos), um eletrólito líquido e um material catalisador para ser utilizados como CE ^[16]. Na figura 5 temos apresentado o esquema simplificado da montagem de uma célula solar sensibilizada.

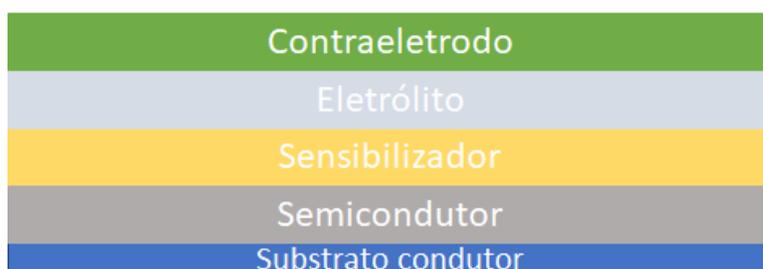


Figura 5. Estrutura de uma célula solar sensibilizada. [Adaptada 16]

-Óxido de semicondutor:

Dentre os diferentes semicondutores que são utilizados nas células solares estão o TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , Nb_2O_5 , porém ainda o mais utilizado é o TiO_2 . Na célula solar, o semicondutor atua como um substrato para transportar os elétrons e adsorver as moléculas sensibilizadoras. Estes óxidos semicondutores podem apresentar diversas nanoestruturas, como: filmes mesoporosos, nanofios, nanobastões, entre outros, como forma de garantir uma maior área superficial para adsorção das moléculas sensibilizadoras ^[17,18].

O TiO_2 apresenta ordenação cristalina com três estruturas distintas com diferentes valores de *bandgap*, entre elas: anatase $E_{\text{gap}} = 3,2$ eV, rutilo $E_{\text{gap}} = 3,0$ eV e broquita $E_{\text{gap}} = 1,9$ eV. [30] A fase anatase é a fase mais utilizada para células solares, por apresentar uma maior área superficial e *bandgap* adequado ^[19,20].

Neste trabalho foram utilizadas três diferentes camadas do óxido semiconductor de TiO_2 para melhorar o transporte dos elétrons na célula solar. Uma primeira camada, chamada de TiO_2 ativo (*Active layer*), com partículas com tamanho entre 10 e 30 nm, que tem por objetivo adsorver as moléculas sensibilizadoras. Uma segunda camada, chamada de TiO_2 dispersivo (*Scattering layer*), com partículas com tamanho variando entre 100 a 300 nm, que tem como função espalhar a luz e aproveitar o máximo de luz possível que passa pela célula. E por último, temos a camada chamada de Camada Bloqueadora (*Blocking Layer*), que é uma camada amorfa fina de em média 50 nm de espessura, que permite prevenir perdas por recombinação devido à transferência de elétrons do substrato condutor ao eletrólito redox, ou seja, essa ultrafina camada evita que o eletrólito fique em contato direto com o substrato condutor.

-Eletrólito

São diversos os eletrólitos encontrados na literatura para aplicação nas células solares sensibilizadas. Na literatura, o eletrólito mais relatado é o eletrólito redox I_3^-/I^- (triiodeto/iodeto). Este eletrólito é comumente encontrado nas CSSCs. Este eletrodo apresenta uma excelente penetração, uma alta estabilidade, um baixo custo, um fácil preparo e uma rápida oxidação da espécie I^- na interface fotoanodo/eletrólito para uma eficiente regeneração do sensibilizador e uma lenta redução da espécie I_3^- na interface CE/eletrólito. Porém este eletrólito pode corroer os CEs de Pt e Au. Além disso, este também não pode ser aplicado em CSSPQs pois ataca e corrói os pontos quânticos. Dentre os muitos eletrólitos aplicados nas CSSPQs, estão: o par de complexos polipiridil $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, ferrocênio/ferroceno, complexos de $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$ e o $\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$ (polissulfeto). Sendo que o eletrólito polissulfeto $\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$ é o mais utilizado nas CSSPQs por não oxidar os pontos quânticos [21,22].

-Sensibilizador

A molécula sensibilizadora precisa absorver luz na maior região possível do espectro eletromagnético (região do ultravioleta, região do visível e região do infravermelho próximo) de forma eficiente para que ocorra a excitação dos elétrons do seu orbital molecular de mais alta energia ocupado (*HOMO*) para o próximo orbital molecular de mais baixa energia desocupado (*LUMO*). Esses elétrons são então transferidos para a banda de condução do óxido semiconductor e transferidos para o circuito externo da célula ^[17,18].

Podem ser utilizados como sensibilizadores os corantes, entre eles o mais comum o N719 (cis-bis(isotiocianato)-rutênio(II)-2,2-bipiridina-4,4-dicarboxilato bis-tetrabutilamônio ($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2(\text{TBA})_2$), onde L = 2,2'-bipiridina-4,4-dicarboxilato), os pontos quânticos de semicondutores (CdS, CdSe, CdTe), os pontos de carbono, os pontos quânticos de perovskita, entre outros materiais sensibilizadores ^[17-21].

Neste trabalho foram utilizados os pontos quânticos de Sulfeto de Cádmio (CdS) como sensibilizador. O CdS é um material semiconductor do grupo II-VI que apresenta *bandgap* direto igual a 2,42 eV à temperatura ambiente, o que o torna um material com alta absorvância ótica. Além disso, é quimicamente estável, o que o justifica sua ampla aplicação no estudo de células solares ^[17].

Os pontos quânticos (PQs) de semicondutores nanocristalinos apresentam dimensão inferior a 10nm, e são extremamente interessantes do ponto de vista fundamental, pois apresentam um comportamento intermediário entre cristais e átomos isolados. Quando o tamanho físico da partícula do semiconductor nanocristalino é menor que o raio de Bohr do éxciton, o éxciton não é mais livre para se mover. Este efeito é chamado de confinamento quântico e promove um aumento da energia da banda proibida, sendo este acréscimo inversamente proporcional à dimensão da partícula ^[17].

Os semicondutores nanocristalinos podem ser divididos em diferentes grupos da tabela periódica, tais como II-VI, III-V e IV-VI. Estes materiais podem ser sintetizados por técnicas

de *top-down*, utilizando métodos físicos em que os nanocristais podem ser crescidos por litografia, porém produz nanocristais com distribuição de tamanho não tão uniforme, ou pela técnica de *bottom-up*, que emprega métodos de química coloidal e possibilita obter nanocristais com tamanhos relativamente uniformes [23].

Os pontos quânticos têm despertado grande interesse nos últimos anos devido as suas aplicações em dispositivos fotovoltaicos, biomédicos e eletrônicos, além do propósito de melhor entender suas propriedades químicas e físicas. A grande gama de aplicações deste material é devido às suas características especiais, como alto rendimento quântico de fotoluminescência (Φ_f), elevado coeficiente de absorvidade molar ($>10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e espectro de absorção que abrange uma larga faixa do espectro eletromagnético. Além disso, estes materiais apresentam uma alta estabilidade à fotodegradação e um espectro de emissão estreito e ajustável ao tamanho do material, variando da região do ultravioleta até a região do infravermelho próximo [17,23,24].

-Contraeletrodo

O CE desempenha a função de contato elétrico fechando o circuito da célula solar, além de catalisar a reação de oxirredução do par redox do eletrólito. Este eletrodo deve apresentar elevada condutividade elétrica, boa atividade electrocatalítica ao reduzir o par redox além de excelente estabilidade química. Na literatura, muitos metais nobres como o ouro (Au), a platina (Pt) e prata (Ag), são utilizados como CEs em células solares sensibilizadas [25].

Para as CSSPQs, CEs de Pt, o Au e a Ag não apresentam bom desempenho catalítico, sendo necessário a aplicação e exploração de outros materiais para os CEs nessas células. Na literatura é mais comumente encontrado CEs de grafeno, latão e sulfetos metálicos para utilização em CSSPQs. Neste trabalho vamos explorar uma classe de materiais ainda não explorados na literatura como CEs para as CSSPs: a polianilina incorporada de nanotubos de carbono e pontos de carbono.

Posteriormente neste trabalho a composição e importância dos CEs nas CSSPQs será melhor descrita.

1.3 Células solares sensibilizadas por pontos quânticos

O princípio de funcionamento das células solares sensibilizadas por pontos quânticos é bem semelhante ao funcionamento das células solares sensibilizadas por corantes. O dispositivo fotovoltaico é constituído por um fotoânodo, feito de um substrato condutor, geralmente *FTO* (*óxido de estanho dopado com flúor*) ou *ITO* (*óxido de estanho dopado com índio*), com um óxido semiconductor transparente depositado em sua superfície, geralmente o TiO_2 , e também uma camada de ponto quântico adsorvido a este semiconductor, além de um eletrólito redox e um CE condutor. Na Figura 6, podemos observar os processos de transferência de cargas que ocorrem dentro de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos. Inicialmente em (1) os pontos quânticos excitados injetam elétrons na banda de condução do óxido de semiconductor. Este é processo muito rápido, que acontece na ordem de pico segundos. Em (2) ocorre a transferência de elétrons das nanopartículas do óxido do semiconductor para a superfície do eletrodo. Em (3) há a transferência de buracos para o par redox, ou seja, o par redox presente na estrutura desempenha então um importante papel na regeneração do sensibilizador. Já em (4) há a regeneração do par redox no CE. É necessário que ocorra uma rápida descarga de elétrons no CE para melhorar o desempenho das células solares sensibilizadas por pontos quânticos. As etapas 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. Estas etapas correspondem a processos que levam à desativação da célula solar, diminuindo a eficiência de conversão de energia na célula ^[26,27].

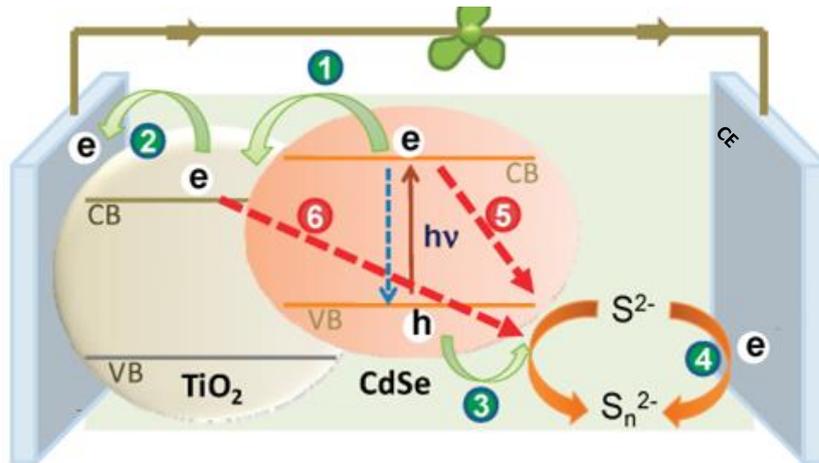


Figura 6. Esquema de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos. [Adaptado 27]

1.4 Sensibilização do óxido semiconductor por pontos quânticos

Os pontos quânticos utilizados como sensibilizadores nas células solares podem ser depositados basicamente por duas metodologias: *ex situ* e *in situ*. Na Figura 7 podemos observar as diferentes metodologias de sensibilização por pontos quânticos.

Na técnica *ex situ*, os pontos quânticos podem ser depositados diretamente sobre o óxido semiconductor, por adsorção direta, obtida através da imersão ou gotejamento de uma solução que contenha os pontos quânticos. Sintetizar previamente os pontos quânticos permite que se tenha o controle mais preciso dos tamanhos dos pontos quânticos e de suas propriedades ópticas. O método *ex situ* pode não ser tão eficaz pois apresenta uma baixa cobertura da superfície do óxido semiconductor e um elevado grau de agregação dos pontos quânticos [28,29].

Dentro ainda da metodologia *ex situ*, há o uso de ligantes de superfície como agentes modificadores do óxido do semiconductor para a deposição dos pontos quânticos. Geralmente nesta etapa é utilizado ligantes de superfície bifuncionais, como por exemplo o MPA (ácido mercaptopropiônico), para ajudar na sensibilização da superfície do óxido de semiconductor pelos pontos quânticos.

A deposição por eletroforese também é considerada uma metodologia *ex situ*. Esta técnica ocorre a partir da aplicação de um campo elétrico entre dois eletrodos imersos numa

suspensão de pontos quânticos. A concentração e o tempo de deposição podem influenciar na quantidade de pontos quânticos adsorvidos.

Dentro da metodologia *in situ* estão o método SILAR (do inglês *Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction*) e a deposição química.

No método SILAR, soluções dos precursores aniônicos e catiônicos são colocadas separadamente. Em seguida, o eletrodo contendo o óxido de semicondutor é imerso na solução que contém os precursores catiônicos e depois na solução contendo o precursor aniônico ou vice-versa. Após cada imersão do eletrodo, este é lavado com solvente adequado. Neste método, o número de ciclos de imersão realizados influencia a espessura final do filme de pontos quânticos sobre o óxido de semicondutor [28-30].

Já na deposição química, prepara-se separadamente uma solução catiônica e outra aniônica que posteriormente serão colocadas em um mesmo recipiente, de forma que o eletrodo contendo o óxido de semicondutor quando imerso nessa solução irá reagir lentamente com todos os íons presentes na solução [31].

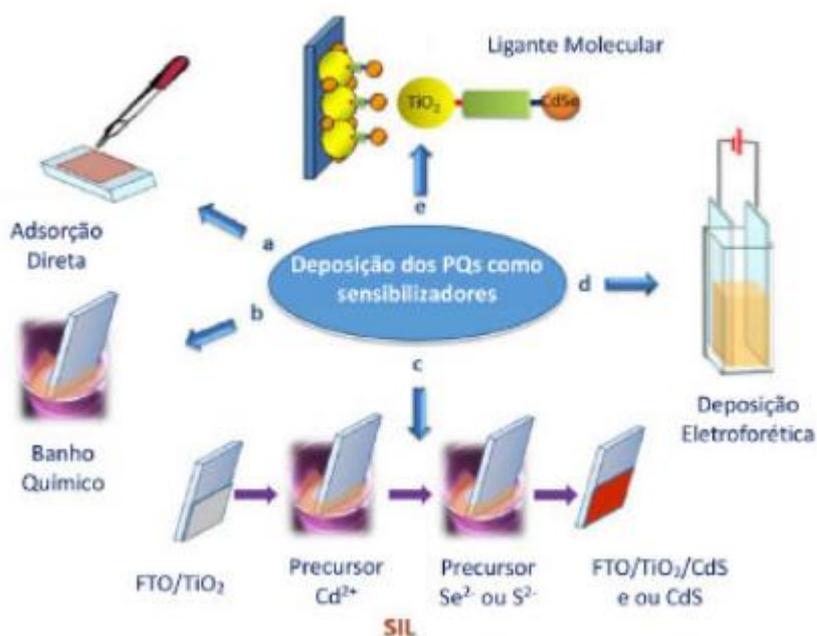


Figura 7. Esquema de diferentes métodos para depositar os pontos quânticos na superfície do óxido de semicondutor [31].

1.5 A importância do contraeletrodo nas células solares sensibilizadas

O CE é um componente importante da célula solar. O papel do CE é a redução das espécies redox que são utilizadas como mediadores na regeneração do sensibilizador após a injeção de elétrons ou a coleta dos buracos a partir do material condutor de buracos. Assim, a função final do CE é retornar os elétrons da carga externa de volta para o circuito interno da célula. Uma redução cineticamente rápida do mediador redox oxidado sobre a superfície catódica da célula é necessária a fim de manter uma concentração suficientemente elevada de elétrons, de modo a garantir a regeneração do sensibilizador de forma eficiente. Os requisitos para um bom CE são de ter uma baixa resistência de transferência de carga, alta área superficial, natureza porosa, espessura ótima, boa aderência ao substrato de óxido condutor transparente (ITO ou FTO), alta reflexão de luz transmitida e densidade de corrente alta [32,33,34,35].

Para melhorar o desempenho das células solares sensibilizadas por pontos quânticos é necessário que ocorra uma rápida descarga de elétrons no CE para garantir o máximo potencial de circuito aberto (V_{oc}). Para isso é importante estudar qual o melhor material com efeito catalítico para o CE. Entre os materiais relatados na literatura para CEs estão latão, platina, materiais carbonáceos (nanotubo de carbono, grafite, grafeno, etc.), sulfetos metálicos, polímeros condutores, entre outros [36,37].

Os CEs em células solares devem ser quimicamente estáveis durante um longo período de tempo, além de não permitir a sua corrosão por adsorção do eletrólito sobre a sua superfície. Convencionalmente, a platina (Pt) depositada sobre um substrato de vidro como o FTO é o CE mais utilizado em CSSC, que normalmente utilizam o par redox I/I_3 como eletrólito. Nestes dispositivos, nenhuma degradação significativa do CE de Pt pelo eletrólito iodeto tem sido observada. No entanto, como mencionado, as células solares sensibilizadas por pontos quânticos (CSSPQ) exigem eletrólitos à base de polissulfetos porque eletrólitos triiodeto

tendem a oxidar os PQs. Infelizmente, o eletrólito de polissulfeto é conhecido por se adsorver quimicamente os íons enxofre e causar a corrosão do CE de Pt, pelo envenenamento da Pt. Por esta razão, CEs de Au são amplamente utilizados para CSSPQ em vez de CEs de Pt, pois o Au é um metal mais estável para o eletrólito de polissulfeto [38,39].

Outros tipos de CEs, tal como sulfetos metálicos, também têm sido estudados para alcançar uma elevada estabilidade. Há também algumas tentativas para reduzir o custo de fabricação de CEs porque os convencionais consistem em metais nobres e caros, tais como Pt e Au, e portanto, poderia ser um obstáculo para a comercialização das CSSPQ. Neste aspecto, os candidatos para materiais de baixo custo de CEs têm sido relatados, incluindo compostos metálicos, derivados de carbono e até polímeros como a polianilina [40,41].

Alguns trabalhos encontrados na literatura relatam a utilização dos polímeros condutores como CEs em células solares. Em 1998, Yohannes *et al.* relataram a atividade catalítica do PEDOT polimerizado eletroquimicamente como redutor para o par redox I⁻/I₃. Embora a eficiência de conversão de energia foi apenas de 0,12% [42], o trabalho criativo demonstrou a viabilidade de utilização de polímeros condutores como potenciais CEs para CSSCs. Em 2008, Wu *et al.* utilizou nanopartículas de Polipirrol depositadas sobre o FTO como CE em células solares sensibilizadas por corante obtendo eficiência de conversão de energia de 7,66% [43]. Já Li *et al.*, utilizaram uma polianilina microporosa de baixo custo como um substituto da platina para construir o CE nas CSSC. Esta polianilina apresentou microporosidade com diâmetro médio de cerca de 100 nm e apresentou uma menor resistência de transferência de carga e maior atividade eletrocatalítica para o par redox I⁻/I₃ que o CE de Pt. A eficiência global de conversão de energia da CSSC com PANI microporosa como CE neste trabalho atingiu 7,15% [44].

No trabalho de Ammen *et al.*, foi utilizado como CE mas CSSCs nanofibras uniformes de polianilina dopadas quimicamente com ácido sulfâmico, gerando uma eficiência de

conversão de energia de 5,5% ^[45]. No trabalho de Jeon *et al.* polianilina base esmeraldina (PANI-BE) comercialmente disponível em pó foi protonada por simples mistura com ácido canforsulfônico (CSA) para formar a forma de sal esmeraldina dopado com CSA e utilizada como CE em CSSC gerando uma eficiência de conversão de energia de 6,3% ^[46]. AbdulAlmohsin *et al.* produziram CEs de polianilina dopados com nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) por meio de polimerização eletroquímica da anilina sobre o MWCNT já depositado sobre o ITO. Estes CEs de utilizados em CSSC geraram uma eficiência de conversão de energia de até 6,0% ^[47]. No trabalho de Hwang *et al.*, foi utilizado como CE nanofolhas ultrafinas de polipirrol (NUP) sintetizados por oxidação química orgânica usando decil-sulfato de sódio. Este processo produz materiais de baixo custo que são adequados para dispositivos flexíveis. Estes CEs apresentaram uma transmitância de 94%. Em seguida, o ácido clorídrico foi aplicado no estado de vapor, como um processo de pós-dopagem. Este tratamento aumentou a atividade catalítica dos NUP, aumentando a sua condutividade e gerando uma eficiência de conversão de 6,8% ^[48].

No estudo de Yue *et al.*, foi preparado um filme composto de 4-aminotiofenol e sulfeto de níquel (4-AMF/NiS) por um processo químico/eletroquímico de dois passos e utilizado como CE em CSSCs. O desempenho eletroquímico do 4-AMF/NiS como CE foi avaliado por voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e revelou que este CE possuía uma excelente atividade eletrocatalítica para a reação do par redox I^-/I_3^- e a baixa resistência de transferência de carga na interface entre o eletrólito e o CE, além disso, apresentou uma eficiência de conversão de energia de 7,20%. Sendo que este filme poderia ser aplicado a diferentes CEs como o de polianilina e o de polipirrol como forma de melhorar a eficiência e proteger esses CEs ^[49]. No trabalho de Yue *et al.* (2015), o sulfeto de níquel e a polianilina (NiS/PANI) foram co-depositados sobre o substrato de FTO, utilizando uma rota de eletropolimerização *in situ* que serviu como CE em células solares sensibilizadas por pontos quânticos de CdSe utilizando o polissulfeto como eletrólito. O CE PANI/NiS apresentou uma

melhor atividade eletrocatalítica e uma menor resistência de transferência de carga em comparação com os CEs de platina (Pt), NiS e PANI sob as mesmas condições de preparo. A CSSPQs utilizando o CE de NiS/PANI forneceu uma eficiência de conversão de energia melhorada de 4,15%. A utilização de PANI/NiS como CE dá início a utilização da PANI de uma forma eficiente nas CSSPQs utilizando sulfetos metálicos codepositados [50].

1.6 Parâmetros fotovoltaicos de uma célula solar

Como forma de caracterizar as células solares sensibilizadas por pontos quânticos é necessário obter as curvas de densidade de corrente por potencial (curvas $J \times V$) afim de se determinar a eficiência dessas células. Essas curvas são obtidas sob irradiação de luz policromática de 100mW cm^{-2} , de acordo com o espectro de referência terrestre global, AM 1.5G. A partir destas curvas podem-se extrair muitas informações a respeito do funcionamento destes dispositivos, dentre elas estão:

- Densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}): corrente que flui pelo dispositivo quando os contatos estão em curto-circuito normalizada pela área ativa do dispositivo, ou seja, a diferença de potencial é nula.
- Potencial de circuito aberto (V_{oc}): diferença de potencial dos contatos do dispositivo fotovoltaico quando esses se encontram isolados, ou seja, a corrente é nula. Além disso, o V_{oc} é o valor máximo de tensão disponível de uma célula solar.
- Fator de preenchimento (FF, do inglês: *Fill Factor*): Razão entre a potência máxima ($P_{max} = V_{max} \times J_{max}$) e o produto de V_{oc} e J_{sc} .
- Eficiência de conversão de energia (η): é a porcentagem da eficiência de conversão de fótons em elétrons.

A Figura 8 mostra uma curva J-V e uma curva de potência x potencial onde estão indicados alguns destes parâmetros.

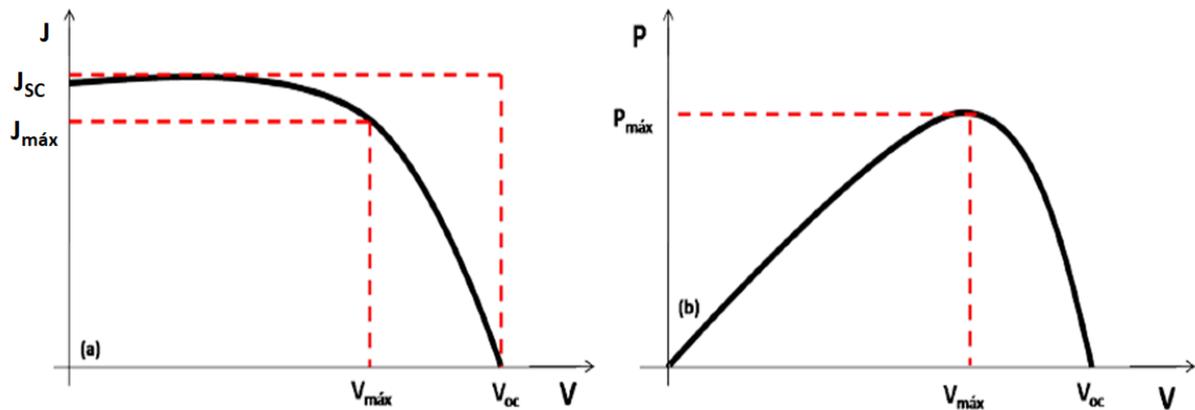


Figura 8. (a) Representação de uma curva J-V e de alguns parâmetros. (b) Representação da potência gerada na célula solar em função de sua tensão.

A partir dos dados obtidos então podemos considerar que uma J_{sc} e um V_{oc} altos qualificam um bom dispositivo fotovoltaico. Porém, esta ideia não é inteiramente correta, uma vez que o Fator de preenchimento (FF) e a eficiência de conversão de energia também devem ser considerados para se classificar um bom dispositivo fotovoltaico. O fator de preenchimento, que pode ser obtido a partir da equação 1. Este parâmetro indica o quanto a potência máxima que pode ser gerada pela célula se aproxima do produto entre a I_{sc} e o V_{oc} , ou seja, o quanto o retângulo pontilhado menor presente na curva $I \times V$ na Figura 8 se aproxima do maior. Quanto mais essa razão se aproximar de 1, mais eficiente será o dispositivo fotovoltaico.

$$FF = \frac{V_{m\acute{a}x} \cdot I_{m\acute{a}x}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} = \frac{\eta}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (\text{Equação 1})$$

A partir da Equação 2 podemos obter a eficiência de conversão de energia da célula solar. Este valor é encontrado através da razão entre a potência máxima gerada pela célula e a potência de luz incidente.

$$\eta = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_{inc}} \quad (\text{Equação 2})$$

Dessa forma, em posse dessas informações podemos avaliar a performance fotovoltaica de cada uma das células solares [14,17,51].

1.7 Polímeros condutores

Os polímeros condutores são uma classe de polímeros que apresentam características promissoras para diversas aplicações tecnológicas. Estes podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos [52].

Os polímeros condutores intrínsecos possuem suas cadeias formadas por ligações simples e duplas conjugadas alternadas, sujeitas a reações de oxidorredução que resultam no surgimento de portadores de carga, responsáveis pela condutividade elétrica do material [53].

O poliacetileno foi o primeiro polímero condutor relatado na literatura. Ele foi descrito em 1977 por Shirakawa *et al.* quando eles descobriram que este polímero condutor e isolante passava a ser condutor após a absorção de iodo. E no ano de 2000, o físico Alan J. Heeger e os químicos Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa foram premiados com o prêmio Nobel de Química por seus estudos com polímeros condutores [54,55].

A natureza condutora desses materiais pode ser alcançada por meio de dopagem química por tratamento com doadores ou aceitadores de elétrons (base ou ácido de Lewis) ou ainda eletroquimicamente, aplicando uma diferença potencial. E ao contrário dos semicondutores inorgânicos, nos polímeros condutores a “dopagem” é um processo reversível, por isso estes materiais tem grande apelo na constituição de CEs em células solares e dispositivos ópticos [56].

Para explicar a condução eletrônica dos polímeros condutores podemos fazer uma analogia com os semicondutores inorgânicos, utilizando o Modelo de bandas. Onde um grupo de n estados energéticos ocupados de mais baixa energia é chamada de banda de valência (BV),

e um grupo de n estados energéticos desocupados de mais baixa energia é chamada de banda de condução (BC). E a diferença de energia entre as bandas de condução e valência é chamada de zona proibida ou *bandgap*. Na Figura 9 podemos observar a diferença energética do *bandgap* entre os diferentes materiais. Os materiais isolantes se caracterizam por *bandgap* muito largas. Nos semicondutores o a energia do *bandgap* é menor que nos materiais isolantes, enquanto que nos materiais condutores o valor do *bandgap* é nulo ^[55-57].

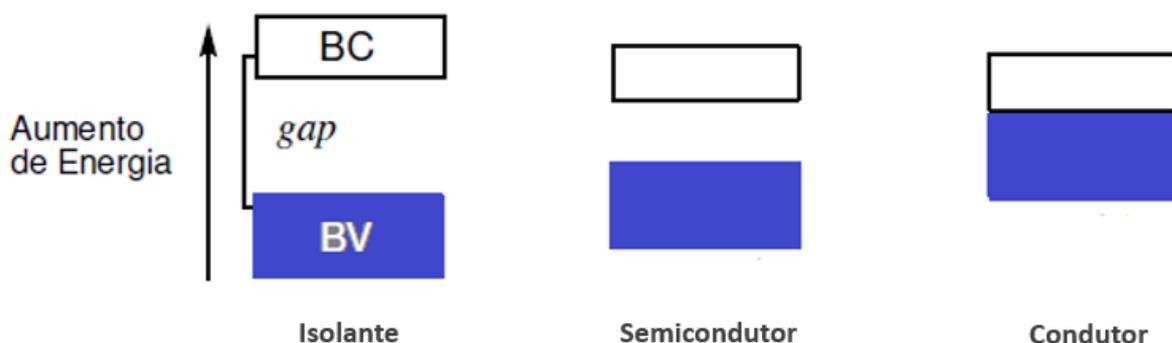


Figura 9. Esquema de condução eletrônica segundo a teoria das bandas.

Quando se remove um elétron da banda de valência de um polímero condutor, cria-se um buraco, ou seja, um radical-cátion que não deslocaliza completamente a carga. Por possuir deslocalização parcial, o nível de energia deste radical cátion será intermediário ao *bandgap*, denominado *polaron*. Onde a carga é contrabalaneada por íons do dopante, a remoção de um segundo elétron pode ocorrer em outro ponto da cadeia, formando outro *polaron*, ou pode ocorrer a saída de dois elétrons, gerando um *bipolaron* ^[52-55].

A partir desse modelo podemos explicar o eletrocromismo observado em alguns polímeros, sendo a mudança de cor por dopagem ou oxidação associada à mudança nas estruturas eletrônicas das bandas. A localização da carga num polímero e a relaxação do retículo ao seu redor geram uma conformação com defeitos que criam novos estados eletrônicos no *bandgap*, permitindo novas transições ^[56,57].

Dentre os polímeros condutores mais estudados estão os polifenilenos, os polipirróis, os politiofenos e as polianilinas [52-57].

Neste trabalho utilizamos o polímero condutor polianilina na confecção dos CEs.

1.8 Polianilina

A polianilina (PANI) é composta por uma família de compostos de anéis de caráter aromático ou quinóide que são conectados entre si por átomos de nitrogênio. Devido ao nitrogênio se apresentar com grau de oxidação diferente quando forma ligações químicas com o carbono permite a formação de compostos estruturalmente semelhantes, mas com o comportamento óptico e eletrônico bastante diversificado [58].

A PANI se destaca entre os polímeros condutores devido a sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e de dopagem, baixo custo, suas propriedades condutoras, reversibilidade de suas reações redox e sua característica electrocromática dependente de seu estado de oxidação e pH [59].

A PANI pode ser sintetizada utilizando-se um oxidante apropriado, ou pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais inertes. A polimerização eletroquímica ocorre pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte como platina ou ouro, vidro condutor ou outros materiais menos comuns como o carbono vítreo. Os métodos de eletropolimerização mais utilizados são os de controle de corrente e potencial, onde o potencial aplicado pode permanecer fixo, entre um valor de 0,7V e 1,5V. O eletrólito é uma solução ácida e influencia as propriedades finais do polímero, como massa molar média, morfologia, condutividade e solubilidade [60].

As polianilinas constituem uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada pela fórmula geral (Figura 10):

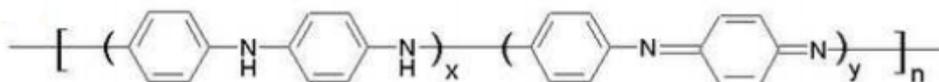


Figura 10. Estrutura da polianilina na forma de base (não dopada) ^[61].

A PANI existe em diferentes estados de oxidação. A cadeia polimérica da PANI pode ser formada por unidades repetitivas de espécies oxidadas e reduzidas. O valor de x varia continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido, denominado leucoesmeraldina; 0,5, para o estado “meio oxidado”, esmeraldina; e 0, para o estado completamente oxidado, denominado pernigranilina.

A pernigranilina é sua forma totalmente oxidada e é isolante, possuindo 50% de anéis quinóides e 50% de anéis benzenóides em sua estrutura molecular e coloração predominantemente púrpura. A leucoesmeraldina é sua forma totalmente reduzida é isolante, possuindo em sua estrutura somente de anéis benzenóides e coloração amarela. A base esmeraldina é a forma mais estável desse polímero, possui cor azul, é isolante e ocorre devido a conversão de 25% dos anéis benzenóides da forma leucoesmeraldina em anéis quinóides ^[62,63].

A base esmeraldina pode se tornar condutor pela adição de um ácido de Arrhenius, que protona os átomos de nitrogênio da cadeia e forma um sal polimérico, o sal de esmeraldina (Figura 11). A protonação forma cátions-radicais, também conhecidos como polarons, que são os portadores de carga responsáveis pela condução elétrica nesse polímero ^[63,64].

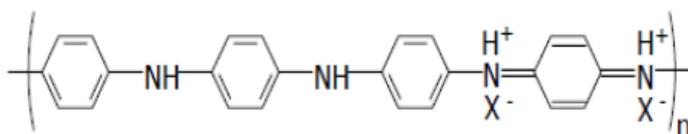


Figura 11. Estrutura da PANI no estado sal esmeraldina. [Adaptado 63]

Na Figura 12 temos resumidos todos os estados de oxidação da polianilina (PANI):

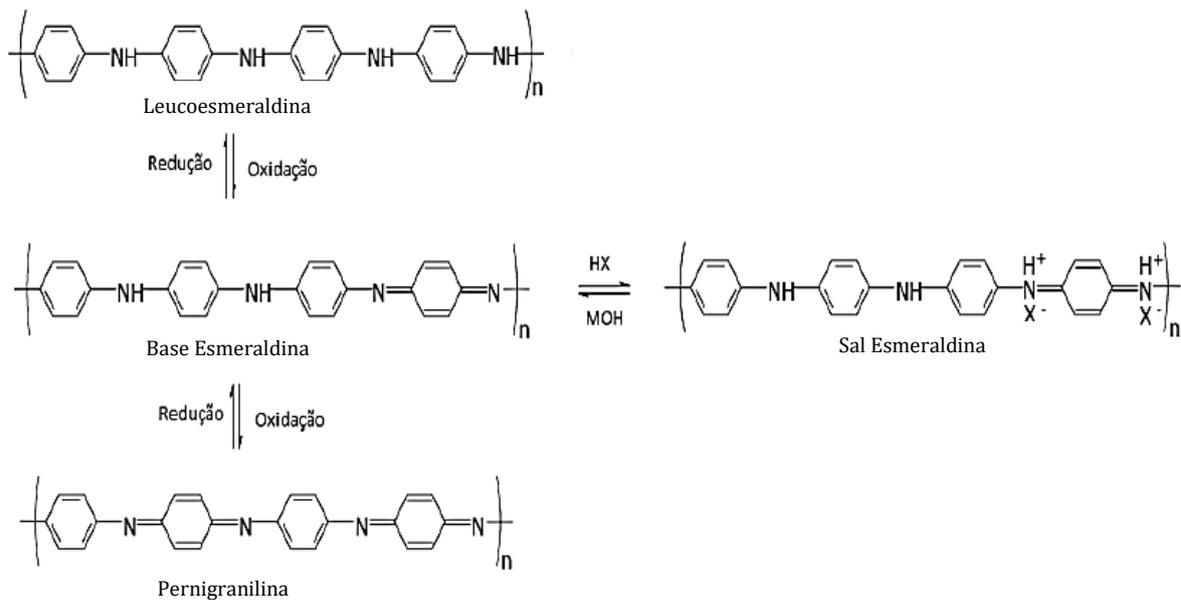


Figura 12. Esquema com os diferentes estados de oxidação da polianilina (PANI).

[Adaptado 64]

Sabe-se que o comportamento como polímero condutor da PANI sal esmeraldina pode ser explicado pelo modelo de “rede polarônica”. Este se baseia na transição em duas etapas dos bipolarons isolados, formados previamente durante o processo de tratamento ácido pela protonação dos nitrogênios de iminas vizinhas aos anéis quinona, para uma rede polarônica. Na Figura 13, é mostrado como ocorre a movimentação de um polaron quando este é submetido a um campo elétrico, percorrendo as formas ressonantes da PANI na forma sal Esmeraldina e, permitindo assim o fluxo de elétrons ^[61-63].

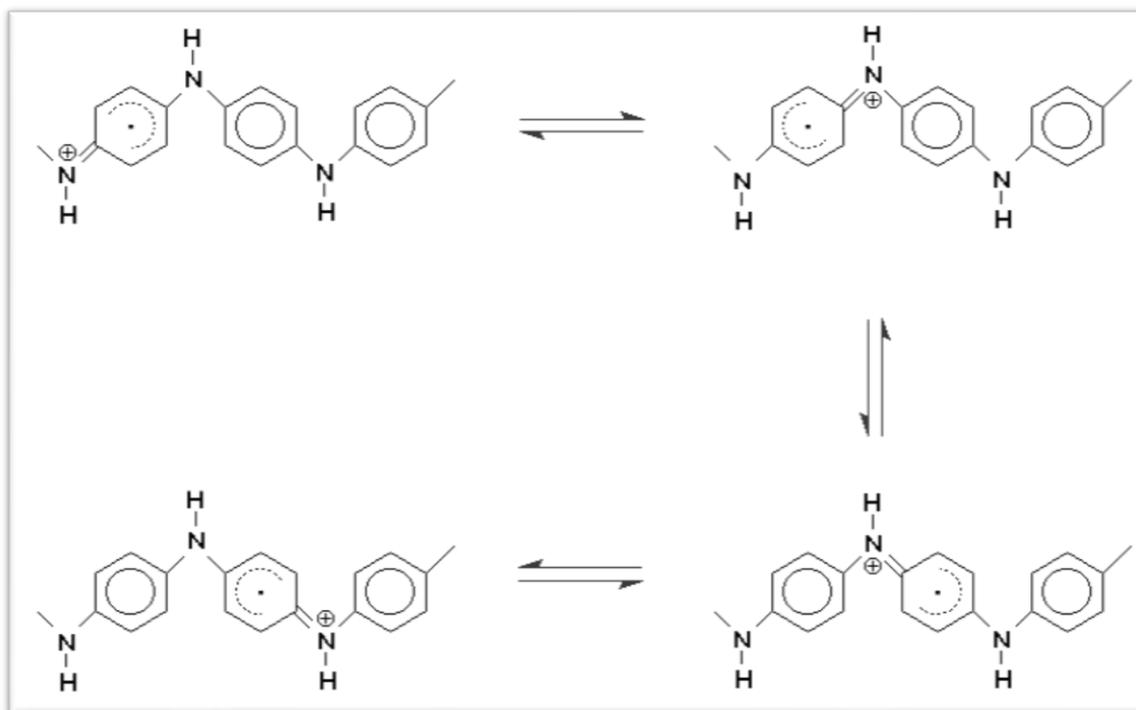


Figura 13. Esquema de como ocorre a movimentação do polaron através do sistema conjugado da PANI Sal Esmeraldina. [Adaptado 61]

Em muitos trabalhos na literatura a PANI é utilizada como material catalisador para construção de CEs em dispositivos fotovoltaicos como, células solares sensibilizadas por corante e até mesmo em células solares sensibilizadas por pontos quânticos. Porém nesses trabalhos é incorporado a PANI materiais carbonáceos como, nanotubos de carbono de paredes múltiplas, para melhorar a capacidade de transferência de cargas da PANI [42-48].

1.9 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono são formados a partir de uma folha de grafite enrolada em forma cilíndrica, com "um átomo de espessura" (Figura 14a). Os nanotubos de carbono podem ser classificados quanto ao número de camadas em duas formas: nanotubos de carbono de parede simples ("single-wall carbon nanotubes - SWCNTs") (Figura 14b) e nanotubos de carbono de múltiplas paredes ("multi-walled carbon nanotubes - MWCNTs") (Figura 14c). Os MWCNTs foram observados pela primeira vez por Iijima, em 1991. Em 1993, em contribuições

independentes, Iijima e colaboradores no Japão e Bethune e colaboradores nos EUA publicaram simultaneamente a síntese dos SWNTs [65,66,67].

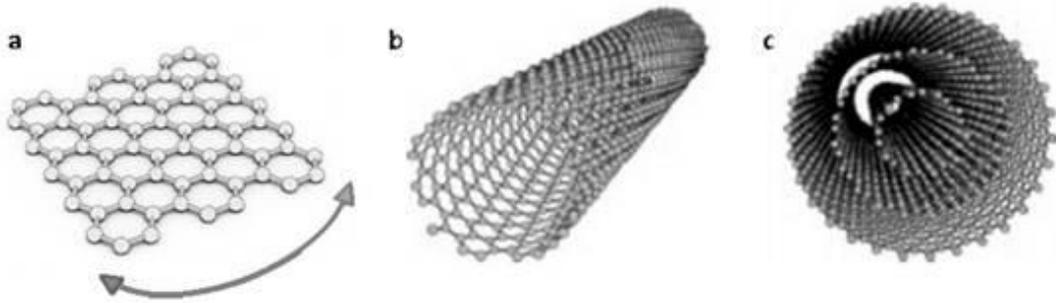


Figura 14. Representação de (a) folha de grafite, (b) nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT) e (c) nanotubo de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) [68].

Sabe-se que as propriedades dos nanotubos de carbono são dependentes de seu diâmetro e ângulo chiral (ângulo de helicidade, θ). Estes parâmetros são conhecidos como índices de Hamada (n,m). O vetor C chamado *chiral*, que define a posição relativa dos dois sítios é definido mediante dois números inteiros (n,m) e pelos vetores unitários da rede hexagonal a_1 e a_2 ($C = na_1 + ma_2$) como mostrado na Figura 15.

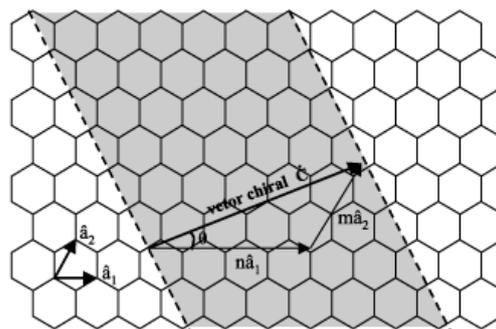


Figura 15. Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite [70].

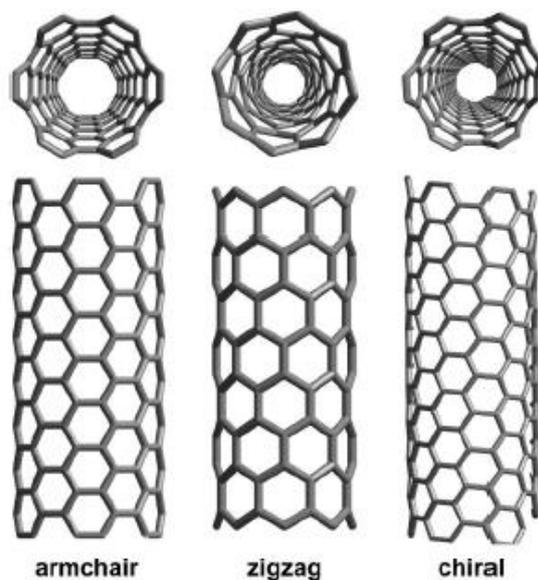


Figura 16. Geometrias dos nanotubos de carbono: (a) *armchair*, (b) *zig-zag*, (c) *chiral*^[70].

As características dos nanotubos de carbono podem mudar de acordo com a configuração em que se encontram. Por exemplo, os nanotubos de carbono do tipo *armchair* apresentam características metálicas enquanto que os nanotubos de carbono do tipo *zig-zag* e *chiral* podem ser considerados semicondutores ou metálicos (Figura 16)^[70-73].

Sabe-se que as propriedades eletrônicas dos MWCNT são semelhantes às propriedades dos SWCNT pois apresentam um fraco acoplamento entre as folhas concêntricas do nanotubo. O transporte eletrônico nos nanotubos de carbono ocorre sem espalhamento, possibilitando a condução de corrente através de grandes dimensões do nanotubo sem mudança de temperatura. Além dessas propriedades, os nanotubos de carbono apresentam excelente condutividade térmica, alta resistência mecânica, alta estabilidade química, baixa densidade, alta porosidade e alta área superficial. Dessa forma, esses materiais são cotados para aplicações em sensores, suporte para catalisadores, capacitores e CEs em células solares^[68,71].

Porém os nanotubos de carbono são hidrofóbicos e insolúveis em muitos solventes orgânicos devido a suas fortes ligações covalentes sp^2 dos seus átomos de carbono. Por isso,

para se utilizar esse material e aplicá-lo é necessário torná-lo estável em soluções aquosas e retirar todas as suas impurezas residuais, como metais e catalisadores, que ficaram após sua síntese. Dessa forma, é necessário fazer a funcionalização dos nanotubos de carbono para serem aplicados nas diversas áreas tecnológicas [68,71].

Uma maneira de funcionalizar os nanotubos de carbono é por meio da oxidação por via de ataque ácido. Nessa técnica os ácidos mais utilizados nesse ataque são H_2SO_4 , HNO_3 e $KMnO_4$. A oxidação via ataque ácido gera principalmente grupos funcionais oxigenados, como OH, C=O, e COOH. Além disso, a presença desses grupos funcionais oxigenados pode facilitar a dispersão dos nanotubos de carbono em soluções aquosas e orgânicas por serem polares. Este método de oxidação utilizando ataque ácido é conhecido como um método eficiente para a purificação dos nanotubos de carbono promovendo também a dispersão e ativação da superfície ao mesmo tempo. Porém ao se realizar este tipo de tratamento, deve-se estar atento a concentração dos ácidos e tempo de exposição a estes, uma vez que este método pode causar a fragmentação dos nanotubos de carbono. Mas, este tratamento é ainda, um dos métodos mais utilizados para oxidação de nanotubos de carbono dada sua versatilidade, eficiência e potencial para produção em larga escala [70-73].

1.10 Pontos de carbono

Nos últimos anos, os nanomateriais de carbono têm representado um papel significativo no desenvolvimento tecnológico dentro da nanotecnologia e na nanociência. A descoberta dos nanotubos de carbono por *Iijima* e, a descoberta dos fulerenos por *Kroto*, *Smalley* e *Curl* em 1985, juntamente com o grafeno, abriram um novo segmento na química e física do carbono. Esses materiais têm sido explorados em várias aplicações, como em dispositivos para conversão de energia, biossensores e bioimagens [74].

A partir de 2004, uma nova classe de nanomateriais de carbono surgiu, os chamados Pontos de Carbono (PCs). Estes materiais foram descobertos por acidente durante a purificação de SWCNT por eletroforese. Os PCs têm sido muito estudados devido a sua fácil rota de síntese, baixo custo, propriedades químicas e propriedades fotoluminescentes [75].

Os PCs são uma importante classe de materiais da família dos nanomateriais de carbono, uma vez que, a sua matéria prima é derivada de materiais de carbono, os quais são abundantes e de baixo custo. Diferente do carbono, os PCs apresentam elevada solubilidade em solventes polares, intensa fluorescência, estabilidade coloidal, possibilidade de funcionalização, resistência à fotodegradação, baixa toxicidade ambiental e biológica e biocompatibilidade. Essas propriedades conferem aos PCs um grande potencial para diversas aplicações como em fotocatalise, biossensores e dispositivos fotovoltaicos. Outra propriedade que destaca os PCs como um novo tipo de nanomaterial fotoluminescente é seu tamanho inferior a 10 nm e sua forte luminescência ser dependente do comprimento de onda de excitação. Todas as suas diferentes propriedades podem ser ajustadas variando suas rotas sintéticas [74,75,76].

Os pontos de carbono apresentam uma estrutura composta basicamente de uma nanopartícula gráfica *quasi-esférica* de uma mistura de carbonos com hibridização sp^2/sp^3 que se encontram confinados em um núcleo funcionalizado por uma variedade de grupos polares como hidroxila, carbonila, alquila e sulfonatos na superfície da nanopartícula (Figura 17) [74].

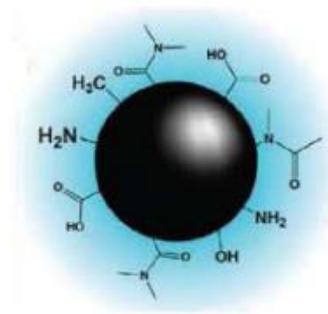


Figura 17. Esquema da estrutura de um ponto de carbono ^[74].

Esses materiais podem ser sintetizados por vias químicas ou físicas. Por via química temos a pirólise térmica, oxidação ácida, reação hidrotérmica, combustão, entre outras. Por via física temos a descarga de arco voltaico, a ablação a laser, entre outras vias de síntese ^[75,76,77].

Além disso, os métodos de síntese podem ser classificados também em métodos *top-down*, onde os PCs são preparados a partir de precursores de carbono maiores, tais como nanotubos de carbono e grafite, e métodos *bottom-up*, onde os PCs são sintetizados a partir de precursores moleculares, como ácido cítrico e ácido tartárico. Sabe-se que o tipo de síntese e os precursores de carbono da síntese vão interferir nas propriedades finais do material ^[77,78].

Neste trabalho os PCs foram sintetizados por via pirólise térmica do ácido tartárico, ácido tartárico/HMTA e ácido tartárico/GSH a 270°C em atmosfera inerte. Além disso, os materiais sintetizados foram incorporados a polianilina para serem utilizados como CEs em células solares sensibilizadas por pontos quânticos.

Alguns trabalhos na literatura têm relatado a utilização de pontos de carbono em células solares. Os PCs podem ser aplicados como sensibilizadores do semicondutor, como CEs e, ainda como material condutor de buracos em células solares de perovskita. No trabalho de Paulo e colaboradores (2016) ^[79], foi relatado o uso de PCs em células solares de perovskita MAPI (iodeto de chumbo de metil-amônio) como uma primeira tentativa de implementar este material em aplicações fotovoltaicas como um *HTM* (*hole transport materials* - material

condutor de buracos). Os PCs foram sintetizados por rota hidrotérmica utilizando ácido cítrico e *p*-fenilenodiamina como precursores da síntese.

Já no trabalho de Joe Briscoe e colaboradores^[80] os PCs foram sintetizados a partir da glicose, da quitina e da quitosana por via rota hidrotérmica. Esses PCs foram utilizados como sensibilizador do semicondutor (ZnO) na célula solar. Neste trabalho foi encontrada uma eficiência de conversão de energia de 0,77%. Um valor de eficiência 2000 vezes maior quando comparado ao ZnO utilizado sozinho.

No trabalho de Wanlu Zhu e colaboradores^[81], os PCs foram depositados sobre um substrato condutor contendo CoSe e utilizados como CEs de uma célula solar sensibilizada por corantes. Os PCs foram sintetizados a partir de Glucose e PEG por via rota hidrotérmica também. Neste trabalho foi obtido uma eficiência de conversão de energia de 9,08% utilizando o CE CoSe/PCs, enquanto que o cCE utilizando apenas CoSe obteve uma eficiência 8,06%.

No trabalho Xiaoli Fang e colaboradores^[82] fez-se a cossensibilização entre o corante N719 e os PCs. O TiO₂ foi previamente sensibilizado pelos PCs e em seguida foi imerso em uma solução de corante N719. O dispositivo preparado com a sensibilização de PCs apresenta resultados superiores aos preparados sem a presença de PCs, a Jsc de 14,07 mA.cm⁻², Voc de 0,66 V, o FF de 0,59 e η de 6,10%. O que mostra que os PCs podem atuar como cossensibilizadores, melhorando a eficiência de conversão fotoelétrica das CSSCs.

Na literatura os trabalhos que mostram a aplicação de pontos de carbono utilizados em células solares ainda são poucos, mas vem crescendo gradualmente.

2 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo:

- Produzir novos materiais de baixo custo e fácil preparo a partir do polímero condutor polianilina para aplicação como CEs.
- Aplicação de um filme de Cu_xS para proteger a polianilina e melhorar a atividade eletrocatalítica dos CEs.
- Comparar qual é o melhor agente ligante: cisteamina, 4-aminotiofenol, ácido tioglicólico ou propilamina (PPA), para a deposição do filme de Cu_xS sobre a polianilina.
- Incorporação de nanomateriais de carbono, como: nanotubos de carbono de múltiplas paredes oxidados e pontos de carbono, na polianilina para produção de diferentes tipos de CEs.
- Caracterizar estes CEs por meio de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, Espectroscopia Raman, Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância.
- Comparar estes novos CEs produzidos com os CEs padrões de Cu e Pt.
- Aplicar estes CEs em células solares sensibilizadas por pontos quânticos CdS/ZnS utilizando o par redox $\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$ como eletrólito.

3 Materiais e métodos

Este trabalho foi dividido em diferentes etapas para melhor entendimento dos materiais e suas propriedades. Inicialmente para desenvolvimento dos CEs PANI/Cu_xS foram estudados os melhores agentes ligantes de superfície entre a PANI e o Cu_xS. Para esta primeira etapa se utilizou quatro diferentes agentes ligantes: PPA, TGA, CTM e 4-AMF para fabricação dos CEs PANI/Cu_xS. Nesta etapa foi feito um breve estudo a partir da aplicação desses CEs nas CSSPQs CdS, observando seus parâmetros fotovoltaicos e os resultados fornecidos por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica.

Na segunda etapa deste trabalho foi estudado os efeitos da incorporação de MWCNT na PANI para fabricação dos CEs. Nesta etapa do trabalho inicialmente temos os resultados da oxidação dos MWCNT por tratamento ácido e da formação do nanocompósito anilina-MWCNT. Em sequência temos a confecção dos CEs, a caracterização morfológica, estrutural, e eletroquímica destes CEs e, por último a aplicação e estudo destes CEs PANI/MWCNT nas CSSPQs CdS. Nesta etapa foi utilizado somente, o agente ligante de superfície CTM para confecção dos CEs.

Na terceira etapa do trabalho foi estudado os efeitos da incorporação de PCs na PANI para fabricação dos CEs. Inicialmente foram sintetizados e caracterizados os PCs a serem utilizados nesta fase. Posteriormente temos a confecção dos CEs, a caracterização morfológica, estrutural, e eletroquímica destes CEs e, por último a aplicação e estudo destes CEs PANI/PCs nas CSSPQs CdS. Nesta etapa foi utilizado somente, o agente ligante de superfície 4-AMF para confecção dos CEs.

3.1 Reagentes e materiais

Anilina P.A. (Vetec), ácido Sulfúrico 99,8% (Synth), ácido nítrico 65% (Vetec), etanol anídrico absoluto 99,8% (Neon), acetona 99% (Vetec), tiouréia 99% (Synth), cisteamina 98% (Sigma-Aldrich), 4-aminitiofenol 98% (Sigma-Aldrich), ácido cloroplátínico (8% em água)

(Sigma-Aldrich), isopropanol 100% (Vetec), substrato de FTO (óxido de estanho dopado com flúor - Aldrich TEC7), Parafilm®, ácido tioglicólico 99% (Synth), propilamina 99% (Sigma-Aldrich), enxofre 99,5% (Sigma-Aldrich), sulfeto de sódio 99,0% (Sigma-Aldrich), nanotubos de carbono de múltiplas paredes (com diâmetro externo de 10 - 40 nm e comprimento de 5 - 20 µm e com pureza de 95% foram obtidos da CNT Co. Ltda, Incheon Coreia), glutathione 98% (Sigma-Aldrich), hexametenotetramina 99% (Sigma-Aldrich) e ácido tartárico 99% (Aldrich).

3.2 Limpeza dos substratos de FTO

Para preparo dos CEs os substratos de FTO foram previamente limpos pelo método descrito a seguir. 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 Tipo I e deixados por mais 15 minutos no ultrassom imersos em água Tipo I também. 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 deixados para secar em temperatura ambiente e em seguida levados ao *Plasma Cleaner* por aproximadamente 5 minutos.

Para preparo dos CEs os substratos de FTO foram cortados nas dimensões de 1,5 por 2,0 cm cada um.

3.3 Destilação da anilina

Para deposição da polianilina (PANI), a anilina, usada como monômero da PANI, deve ser previamente destilada. Esta destilação deve ser feita sob vácuo em uma temperatura de aproximadamente 80° C. Em seguida, a anilina destilada foi guardada no escuro a baixa temperatura. A Figura 18 traz o esquema de montagem do aparato de destilação à vácuo da anilina.

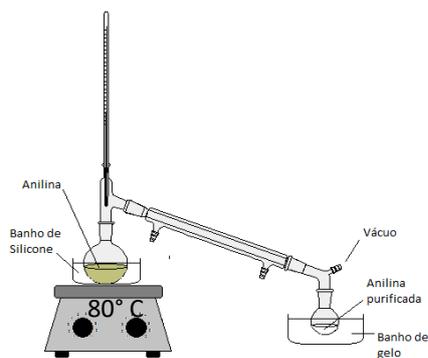


Figura 18. Esquema de montagem de aparelhagem para destilação a vácuo da anilina.

3.4 Oxidação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas

Os MWCNT (Nanotubos de carbono de múltiplas paredes) foram oxidados utilizando uma mistura de H_2SO_4 98% e HNO_3 68,4% na proporção de 3:1, respectivamente. Para tanto, em um balão de duas bocas de 500 mL, cerca de 2,02 de MWCNT foram deixados reagir com 200 mL de solução de H_2SO_4 e HNO_3 3:1, sob refluxo por 8 horas a 80°C sob agitação constante. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas oxidados ($\text{MWCNT}_{\text{oxi}}$) foram lavados com água destilada usando centrifugação até pH neutro. Em seguida, os $\text{MWCNT}_{\text{oxi}}$ foram secos em estufa a vácuo a 80°C . Por último, o material foi macerado com auxílio de almofariz e pistilo para obtenção de um fino pó homogêneo. A Figura 19 apresenta o esquema de montagem de aparelhagem para a oxidação dos MWCNT.

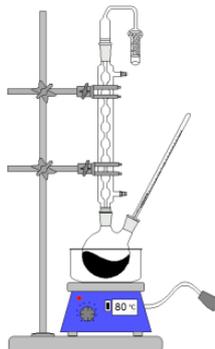


Figura 19. Esquema de montagem de aparelhagem para oxidação dos MWCNT.

3.5 Síntese dos Pontos de carbono

Inicialmente foram pesados 1,5 g do precursor de ácido tartárico e 0,5 g dos incorporadores (hexametenotetramina (HMTA) e glutationa (GSH)). Em seguida a mistura dos sólidos foi levada a um forno tubular de alumina para tratamento térmico. Os precursores foram aquecidos a uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto, e mantidos durante 120 minutos a 270°C. A síntese ocorreu em atmosfera inerte de Argônio. Após a carbonização, o produto foi triturado até a obtenção de um pó finamente dividido. Este pó foi transferido para um béquer e a ele foram adicionados 100 mL de água do tipo I. A solução foi colocada em banho de ultrassom durante 30 minutos, a fim de extrair as nanopartículas, uma vez que, após a pirólise, elas podem estar adsorvidas pelo carvão formado durante a síntese. Em seguida, a mesma foi submetida à agitação e aquecimento por 30 minutos, com temperatura de 100 °C, para auxiliar no processo de extração dos PCs. Por fim, a solução foi centrifugada a 3600 rpm por 15 minutos e filtrada em membrana PVDF com poros de 0,22 µm (Micropore), descartando-se o precipitado.

Os PCs foram obtidos em suspensão aquosa e utilizados sem purificação adicional.

3.6 Preparação dos Contraeletrodos

A Figura 20 traz o esquema de fabricação e síntese dos CE de PANI contendo o filme de Cu_xS de todo o trabalho.

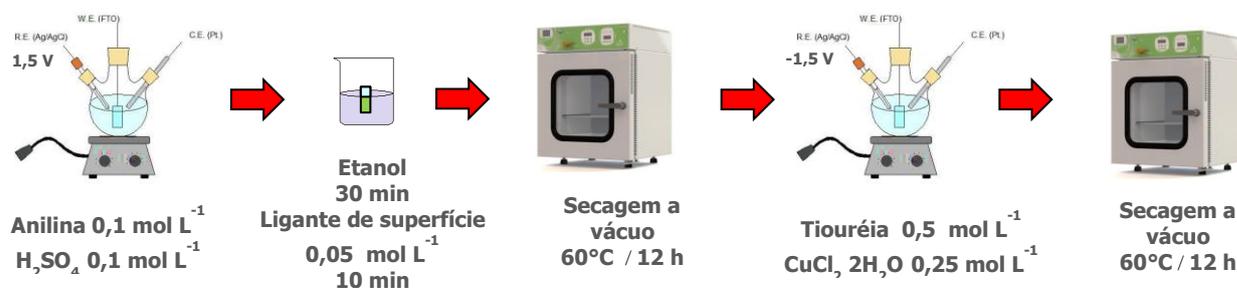


Figura 20. Esquema de fabricação e síntese dos CE contendo PANI e filme de Cu_xS .

3.6.1 Preparação do contraeletrodo PANI (CE PANI)

Para preparo do CE, a PANI foi eletroquimicamente depositada sobre um substrato condutor de FTO. Para isso, foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos (CE(CE): Pt; WE(eletrodo de trabalho): FTO; RE (eletrodo referência): Ag/AgCl). O eletrólito utilizado foi uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Para deposição da PANI foi aplicado um potencial constante de $+1,5\text{V}$ durante 20 minutos. Foi utilizado como monômero a anilina previamente destilada ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Estes parâmetros foram testados previamente para obtenção de um CE mais homogêneo.

Após a deposição o CE PANI foi seco em estufa sob vácuo a 60°C por 24 horas e guardado em dessecador à vácuo para posterior utilização.

3.6.2 Preparação do contraeletrodo PANI/ Cu_xS (CE PANI/ Cu_xS)

Inicialmente para preparo do CE PANI/ Cu_xS , a PANI foi eletroquimicamente depositada conforme descrito anteriormente no item 3.6.1.

Após a deposição os CEs foram imersos em etanol anidro por 30 minutos e, em seguida, imersos em uma solução alcóolica do ligante de superfície (cisteamina, propilamina, ácido tioglicólico ou 4-aminotiofenol) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ por 10 minutos. O CE foi seco em estufa sob vácuo a 60°C por 24 horas. Estes parâmetros foram testados previamente para obtenção de um CE mais homogêneo.

Em seguida foi depositado o filme de Cu_xS eletroquimicamente utilizando também uma célula de três eletrodos (CE: Pt; WE: CE PANI; RE: Ag/AgCl). O eletrólito utilizado foi uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de tiouréia / $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Para deposição do filme Cu_xS foi aplicado um potencial constante de $-1,5\text{V}$ durante 20 minutos. Após a deposição os CEs foram imersos em etanol anidro por 30 minutos.

O CE PANI/Cu_xS foi seco em estufa sob vácuo a 60°C por 24 horas e guardado em dessecador á vácuo para futura utilização.

3.6.3 Preparo de contraeletrodo Cu_xS (CE Cu_xS)

Os substratos de FTO previamente limpos foram imersos em etanol anidro por 30 minutos seguido de secagem em estufa à vácuo a 60°C por 24 horas.

Em seguida foi depositada a camada de Cu_xS conforme descrito no item 3.6.2.

Após a deposição os CEs foram imersos em etanol anidro por 30 minutos. O CE Cu_xS filme foi seco em estufa à vácuo a 60°C por 24 horas e guardado em dessecador á vácuo para posterior utilização.

3.6.4 Preparo de contraeletrodo PANI/MWCNT/Cu_xS (CE PANI/MWCNT/Cu_xS)

Inicialmente para o preparo do CE de PANI/MWCNT é necessário tratar os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). Para isso é feita a oxidação dos MWCNT conforme descrito anteriormente no item 3.4. Em seguida os nanotubos de carbono de paredes múltiplas oxidados (MWCNT_{oxi}) foram lavados com água até pH neutro. Após isso, foram filtrados à vácuo e secos em estufa sob vácuo a temperatura de 60°C por 24 horas.

Para confeccionar os CE PANI/MWCNT é necessário deixar os MWCNT_{oxi} e a anilina, previamente destilada, sob refluxo a 184°C por 6 horas sob atmosfera de Argônio e no escuro. Nesta etapa foi utilizada uma relação 4% m/m de anilina e MWCNT_{oxi} para síntese do nanocompósito. Para caracterizar se houve a formação do nanocompósito anilina-MWCNT_{oxi} foi necessário realizar caracterizações de espectroscopia de absorção no UV-Vis e espectroscopia de fotoluminescência.

Para preparo do CE PANI/MWCNT/Cu_xS, primeiramente foi depositado eletroquimicamente o nanocompósito anilina-MWCNT_{oxi} sobre o substrato de FTO limpo

conforme citado anteriormente no item 3.6.1. Acredita-se que por se tratar de uma deposição eletroquímica e a solução final não apresentar nenhuma coloração ou corpo de fundo, que todo o $\text{MWCNT}_{\text{oxi}}$ foi depositado.

Em seguida foi depositado o filme de Cu_xS eletroquimicamente conforme citado anteriormente no item 3.6.2.

Os CE PANI/MWCNT/ Cu_xS foram secos sob vácuo a 60°C por 12 horas e guardados em dessecador para futura utilização.

3.6.5 Preparo dos contraeletrodos com Pontos de carbono incorporados a PANI (PANI/PCs/ Cu_xS)

Para preparo dos CEs PANI/PCs/ Cu_xS , foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos (CE: Pt; WE: FTO; RE: Ag/AgCl). O eletrólito utilizado foi uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Ao eletrólito foi adicionado o monômero Anilina e os PCs. Para deposição da PANI/PCs foi aplicado um potencial constante de $+1,5\text{V}$ por 20 minutos. Os CEs PANI/PCs foram imersos em etanol anidro por 30 minutos e em seguida foi mergulhado em solução etanólica de 4-aminotiofenol $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ por 10 minutos. Os CEs foram secos a 60°C sob vácuo por 12 horas.

Em seguida foi depositado o filme de Cu_xS eletroquimicamente conforme citado anteriormente no item 3.6.2.

Os CE PANI/PCs/ Cu_xS foram secos sob vácuo a 60°C por 12 horas e guardados em dessecador para futura utilização.

3.6.6 Preparo de contraeletrodo de platina (CE Pt)

Inicialmente foi preparada uma solução em isopropanol de ácido cloroplátinico (H_2PtCl_6) 5 mmol L^{-1} . Esta solução foi gotejada sobre o lado condutor do substrato de FTO. O

CE foi levado para tratamento térmico em mufla a 400°C por 1 hora. O CE Pt foi guardado em dessecador sob vácuo.

3.6.7 Preparo de contraeletrodo de cobre (CE Cu)

Para preparo do CE Cu, o cobre foi depositado sobre o substrato de vidro de FTO com auxílio de uma evaporadora MB-EVAP *system* inserida em uma glovebox MBRAUM utilizando um controlador do tipo SQC/310C *deposition controler* INFICON, disponível no LNES-IQ-UNICAMP. A deposição foi feita a uma taxa de 3.0 angstroms por segundo, formando filmes com espessura de 3000 Å. Em seguida, foi gotejada uma solução aquosa de polissulfeto de Na₂S·9H₂O 2 mol L⁻¹ e enxofre elementar (S) 2 mol L⁻¹ sobre o cobre depositado para deposição do filme de Cu_xS.

3.7 Montagem das células solares sensibilizadas por pontos quânticos CdS/ZnS

3.7.1 Preparo do eletrodo TiO₂

Sobre o substrato de FTO previamente limpo foi depositada a *blocking layer* de TiO₂. O substrato de FTO foi imerso em uma solução de TiCl₄ 40 mmol L⁻¹ por 30 minutos a uma temperatura de 80°C. O substrato de FTO foi lavado com etanol e deixado secar a temperatura ambiente. Em seguida foi depositada a camada de TiO₂ ativa (*Ti-Nanoxide T/SP - Solaronix*) pela técnica de *doctor blade*. Para deposição da camada de TiO₂ ativa, o substrato de FTO foi isolado com uma fita (3M, Scotch Tape) seguindo o modelo apresentado na Figura 21. Os quadrados pretos representam o espaço relativo à camada ativa, enquanto que os brancos à camada dispersiva. O tamanho de cada célula é de aproximadamente 2,0 x 1,5 cm. Posteriormente o eletrodo foi levado a tratamento térmico 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⁻¹. Após isso, sobre a camada de TiO₂ ativa, foi depositada a camada de TiO₂ reflexiva (*Ti-Nanoxide R/SP – Solaronix*) também pela técnica de *doctor blade* e submetida a tratamento térmico 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⁻¹.

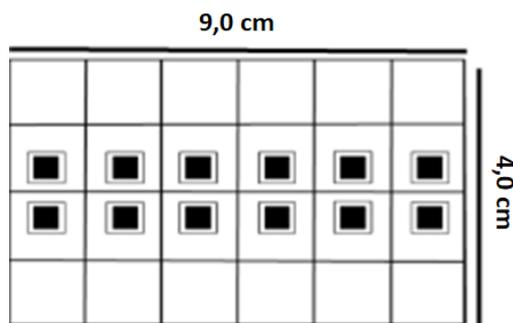


Figura 21. Modelo para deposição das camadas ativa e dispersiva de TiO_2 sobre o FTO.

Importante lembrar que o substrato de FTO não deve ser retirado quente de dentro do forno mufla, pois corre o risco de trincar o FTO com o choque térmico.

A seguir foi depositada novamente a *blocking layer*. O substrato de FTO foi imerso em uma solução aquosa de TiCl_4 40 mmol L^{-1} por 30 minutos a 80°C . O substrato de FTO foi lavado com etanol. E, em seguida, foi levado a tratamento térmico em mufla a 500°C por 30 minutos a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C minutos}^{-1}$.

3.7.2 Deposição pelo método *SILAR* do ponto quântico CdS/ZnS

Para sensibilização do eletrodo de TiO_2 foram depositadas 5 camadas de ponto quântico CdS e duas camadas protetoras de ZnS. A deposição do ponto quântico CdS/ZnS foi feita utilizando o método *SILAR* (*Sucessive ionic layer adsorption and reaction*). Inicialmente foram preparadas soluções metanol/água de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} a partir de cloreto de cádmio monohidratado ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Zn^{2+} a partir de acetato de zinco (ZnCOOH) e S^{2-} a partir de sulfeto de sódio nonahidratado ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). O eletrodo de TiO_2 foi deixado imerso em solução de Cd^{2+} $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 60 segundos. Após isso, foi retirado e lavado com metanol P.A. Em seguida, o eletrodo foi mergulhado em solução de S^{2-} $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e deixado imerso por 60 segundos. O excesso foi lavado com metanol P.A. também. Esse processo foi repetido até que se completasse cinco ciclos de CdS. Sendo que cada ciclo foi composto por uma camada de

Cd^{2+} e uma camada de S^{2-} . Em seguida, foi depositado dois ciclos de ZnS sobre o CdS. A camada de passivação ZnS pode evitar a corrosão causada pelo eletrólito polissulfeto e impedir a recombinação de elétrons no eletrólito. O eletrodo de TiO_2 foi deixado imerso em solução de Zn^{2+} $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 60 segundos. Após isso, foi retirado e lavado com metanol P.A. Em seguida, o eletrodo foi mergulhado em solução de S^{2-} $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e deixado imerso por 60 segundos. O excesso foi lavado com metanol P.A. também. Esse processo foi repetido até que se completasse dois ciclos de ZnS. Sendo que cada ciclo foi composto por uma camada de Zn^{2+} e uma camada de S^{2-} . É importante lembrar-se de sempre começar a deposição pela solução do cátion (Cd^{2+} e/ou Zn^{2+}) como forma de padronizar a deposição. Além disso, o número de ciclos de CdS e ZnS foram padronizados com base em trabalhos realizados anteriormente no grupo de pesquisa. A Figura 22 apresenta o esquema de como é feita a sensibilização do TiO_2 pelo método SILAR com CdS e ZnS.

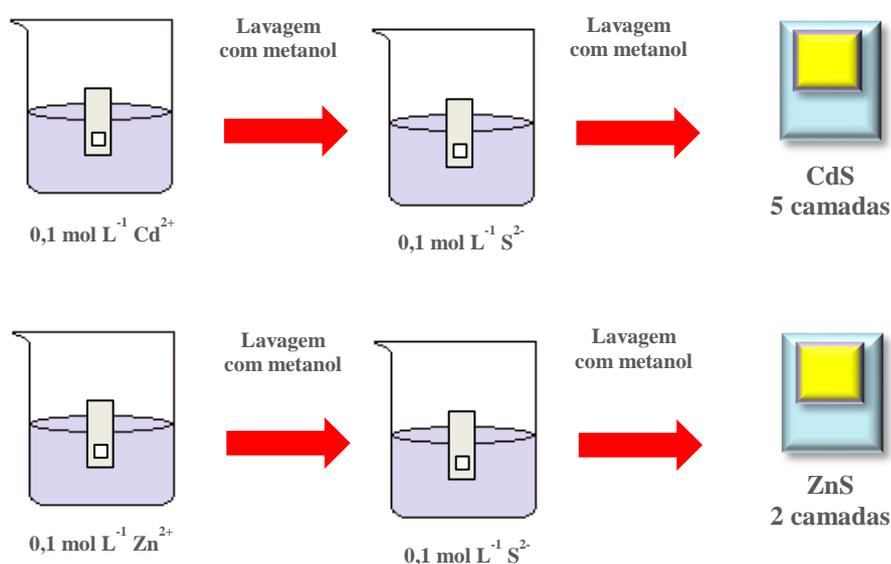


Figura 22. Esquema de sensibilização pelo método SILAR do TiO_2 com CdS/ZnS.

3.7.3 Preparo do eletrólito de polissulfeto S^{2-}/S_n^{2-}

O eletrólito S^{2-}/S_n^{2-} que foi utilizado para montagem da célula solar sensibilizada por pontos quânticos (CSSPQs) foi preparado a partir de uma solução aquosa de $Na_2S \cdot 9H_2O$ 1 mol L^{-1} e enxofre elementar (S) 1 mol L^{-1} .

3.7.4 Montagem do dispositivo fotovoltaico

O dispositivo é constituído por um fotoânodo (FTO/ TiO_2 sensibilizado por CdS/ZnS), um espaçador (Parafilm® - cortado com uma área externa de 2,25 cm^2 e uma área central de 0,49 cm^2), eletrólito (polissulfeto S^{2-}/S_n^{2-}) e um CE. A célula é fechada com auxílio de dois cliques. A Figura 23a exemplifica a montagem de uma CSSPQs e a Figura 23b mostra uma célula real montada em laboratório pronta para ser medida.

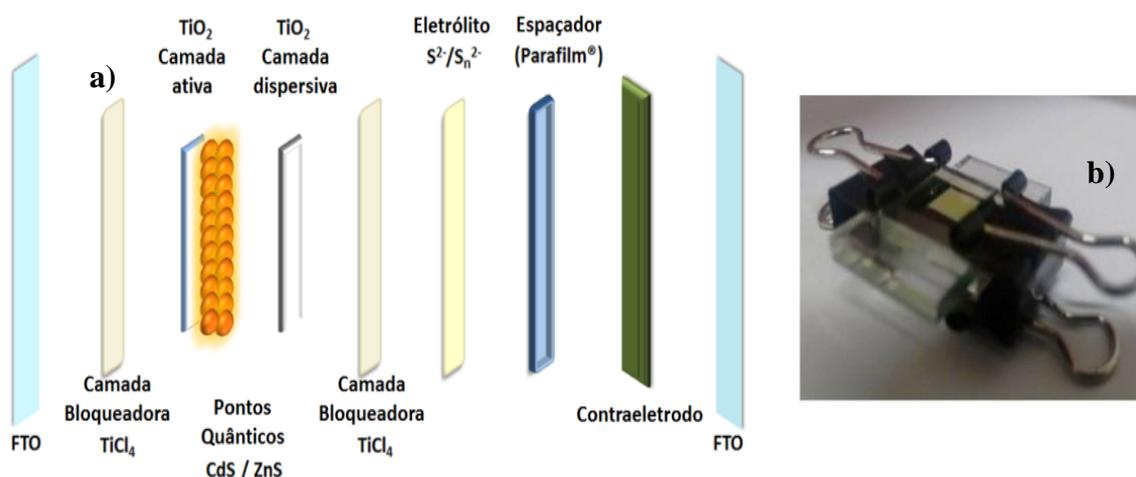


Figura 23. a) Esquema de montagem de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos (CSSPQs) e b) fotografia de uma célula solar pronta para ser medida.

3.8 Caracterização dos materiais

3.8.1 Espectroscopia absorção na região do UV-Vis

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) é uma técnica muito utilizada nos meios laboratoriais no que diz respeito às técnicas de análises

(qualitativas ou quantitativas), por sua confiabilidade e precisão. Ela é aplicada tanto para determinação de compostos orgânicos como para compostos orgânicos. Esta técnica utiliza radiação eletromagnética cujos comprimentos variam entre 200 a 780nm. Quando estimulada com esse tipo radiação, a molécula do composto pode sofrer transições eletrônicas por meio de absorção de energia. A absorção da radiação visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada [83-85].

A lei de Lambert–Beer estabelece uma relação entre a absorbância de uma solução e a sua concentração, quando atravessada por uma radiação luminosa monocromática. A lei de Lambert-Beer pode ser expressada pela equação 3.

$$A = \epsilon bc \quad (\text{Equação 3})$$

Onde “ ϵ ” é constante de absorvidade molar, “ b ” é a distância do caminho óptico e “ c ” é a concentração [84,85].

Esta técnica ainda é muito útil para a identificação de grupos funcionais na molécula. Além de ser extremamente útil para a determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes ou cromóforos [85].

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).

3.8.2 Espectroscopia de Fotoluminescência

A técnica de espectroscopia de fotoluminescência nos permite investigar a estrutura eletrônica dos materiais. Ao se incidir um feixe de luz sob uma amostra, esta absorve energia gerando pares elétron-buracos pelo processo de fotoexcitação, quando a energia incidente é

maior que a energia do *bandgap*. Esse processo permite que os elétrons do material se transfiram para estados excitados. Quando esses elétrons perdem energia e retornam para o seu estado de equilíbrio, seu excesso de energia é liberado, por meio de luz (processo radiativo) ou não (processo não-radiativo). Através então das medidas de Espectroscopia de Fotoluminescência é possível determinar o *bandgap* dos materiais e estudar a física por trás dos mecanismos de recombinação [84,85].

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 3 para emissão e 3 para excitação.

3.8.3 Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica de análise muito utilizada para identificação de materiais. Esta técnica se baseia na medida da energia absorvida nas transições vibracionais de uma amostra. Diferentes grupos funcionais em uma dada amostra absorvem a radiação na região do infravermelho em comprimentos de ondas característicos de cada tipo de ligação química entre os átomos.

A espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR) é uma técnica utilizada para se obter espectros no infravermelho de amostras como filmes finos, pastilhas e polímeros. Esta técnica se baseia no fato de que quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR, geralmente ZnSe, ZnS, Si, Ge ou safira) para um meio menos denso (amostra), ocorre reflexão (Figura 24). A parte de luz refletida aumenta conforme aumenta o ângulo de incidência, e quando excede um determinado ângulo crítico a reflexão é completa.

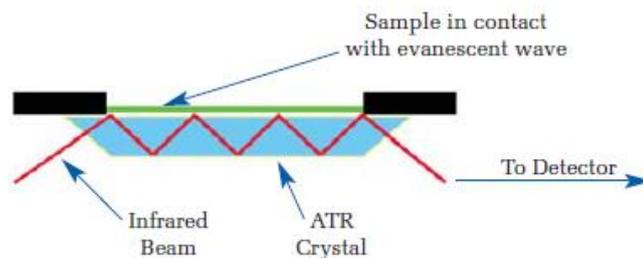


Figura 24. Um sistema FTIR-ATR de múltiplas reflexões ^[86].

A radiação incidente que penetra a amostra é chamada onda evanescente. Se a amostra absorve no mesmo comprimento da onda evanescente, há uma atenuação do feixe a comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção no infravermelho da amostra, originando assim um espectro específico ^[85,86].

Os espectros foram obtidos no modo transmissão em um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier da VARIAN com um acessório de Reflectância Total Atenuada PIKER. Foram registrados espectros na região de 4000 a 400 cm^{-1} , usando resolução de 4 cm^{-1} e acúmulo de 32 espectros. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFLA em Lavras - MG pelo Prof. Dr. Mário Guerreiro.

3.8.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica valiosa para estudo das propriedades dos materiais. A partir dessa técnica é possível investigar os espectros vibracionais e também a estrutura eletrônica dos materiais através do efeito Raman.

Esta técnica utiliza uma fonte monocromática de radiação (laser) que ao incidir sobre a amostra interage com os elétrons mais externos do material e nesse processo pode haver ou não transferência de energia. No primeiro caso (chamado de espalhamento inelástico de luz ou espalhamento Raman), a molécula analisada fica em um estado vibracional excitado quando a radiação é espalhada, o que fará com que a radiação espalhada tenha energia maior que a

incidente. Se não houver a transferência de energia (espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh), a radiação espalhada terá a mesma energia da radiação incidente.

O espalhamento inelástico é descrito a partir da dependência do momento de dipolo elétrico (\vec{P}) induzido no material pelo campo elétrico (\vec{E}) da radiação incidente. O momento de dipolo induzido é dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde “ α ” é a polarizabilidade eletrônica e “ \vec{E} ” o campo elétrico da radiação eletromagnética incidente.

O espalhamento Raman ocorre devido à interação inelástica entre a luz incidente e a matéria, dando lugar a criação ou extinção de um fônon. O fônon vai perder ou ganhar energia resultando em um aumento ou diminuição da frequência do fóton espalhado. Quando a frequência do fóton espalhado é menor que a frequência do fóton incidente isto indica um processo de espalhamento Stokes. Já quando a frequência do fóton espalhado é maior que a frequência do fóton da luz do laser incidente isso indica um processo anti-Stokes. O espalhamento Rayleigh ocorre quando o fóton incidente e o espalhado têm a mesma frequência e é um processo elástico. Na Figura 25, podemos observar a representação desses processos.

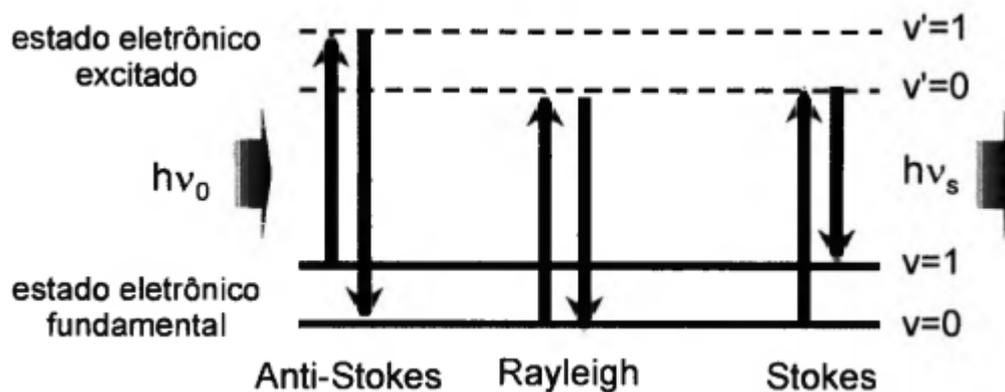


Figura 25. Representação esquemática dos processos de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes [Adaptada 87].

Dessa maneira, o espectro Raman mostra a intensidade da radiação espalhada pela amostra em função da energia dessa radiação que é dada pela diferença (ΔE_v) entre a energia da radiação incidente (E_i) e a espalhada ($E_i - E_e = \Delta E_v$), muitas vezes chamada de deslocamento Raman [85,87,88].

Neste trabalho os espectros Raman foram registrados em um espectrômetro Raman com transformada de Fourier, modelo XploRA da Horiba Scientific e excitação em 632nm. Foram registrados espectros com 512 acumulações. As medidas foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP em Campinas – SP.

3.8.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Em uma Análise termogravimétrica (TGA), a massa de uma amostra em atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura, enquanto que a temperatura da amostra é aumentada. O gráfico de porcentagem de massa em função da temperatura é chamado de Curva de decomposição térmica [83,84].

As análises termogravimétricas (TGA) das amostras de nanotubos de carbono de múltiplas paredes foram obtidas em um analisador termogravimétrico DTG-60H *Shimadzu* no Laboratório de Análises térmicas do Departamento de Ciências Naturais (DCNat) da Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ). As amostras com massa entre 5 e 3 mg foram

colocadas em painéis de alumina e aquecidas a uma taxa de 10°C/min de 25°C a 1000°C sob fluxo de Nitrogênio.

3.8.6 Difratomia de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma das principais técnicas de análise mais utilizada para caracterização estrutural dos materiais.

Os raios X ao atingirem um material podem sofrer espalhamento elástico, ou seja, sem perder energia pelos elétrons do átomo. O fóton de raios X ao colidir com o elétron muda de trajetória, porém mantém sua energia inicial. Dessa maneira, pode se afirmar que a onda eletromagnética é no mesmo instante absorvida e reemitida pelo elétron, assim, cada elétron atua como centro de emissão de raios X.

Ao se considerar um ou mais planos de uma estrutura cristalina, a exigência para que aconteça a difração de raios X vai depender da diferença percorrida pelos raios X e pelo comprimento de onda da radiação incidente. Além disso, esse fenômeno exige que haja uma interferência construtiva ou numa mesma fase para que a difração dos raios X ocorram.

A lei de Bragg expressa todas as condições necessárias para que a difração dos raios X ocorra. Ela é dada pela equação:

$$n \lambda = 2 d \sin\theta \quad (\text{Equação 5})$$

Onde λ indica o comprimento de onda da radiação incidente, n um número inteiro (ordem de difração), d a distância interplanar da estrutura para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ o ângulo de incidência dos raios X. Na Figura 26 podemos observar todos esses parâmetros ^[89,90,91].

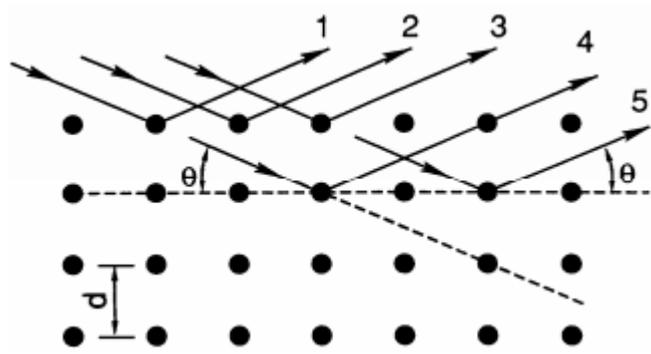


Figura 26. Representação dos parâmetros da lei de Bragg ^[90].

A estrutura cristalina dos materiais obtidos foi analisada por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro SHIMADZU com radiação, $K\alpha$ do Cu, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, monocromador de grafite e varredura de 0,5 graus, entre $2\theta = 5^\circ - 90^\circ$.

3.8.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Conhecer detalhadamente a microestrutura dos materiais permite o entendimento e, em muitos casos, até a previsão das propriedades e do comportamento dos mesmos. Para estudar a morfologia estrutural dos materiais sintetizados foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em usar um feixe de elétrons para investigar a superfície de uma amostra. O feixe que interage com a amostra produz elétrons e fótons que são coletados por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo.

Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra, conforme Figura 27. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas.

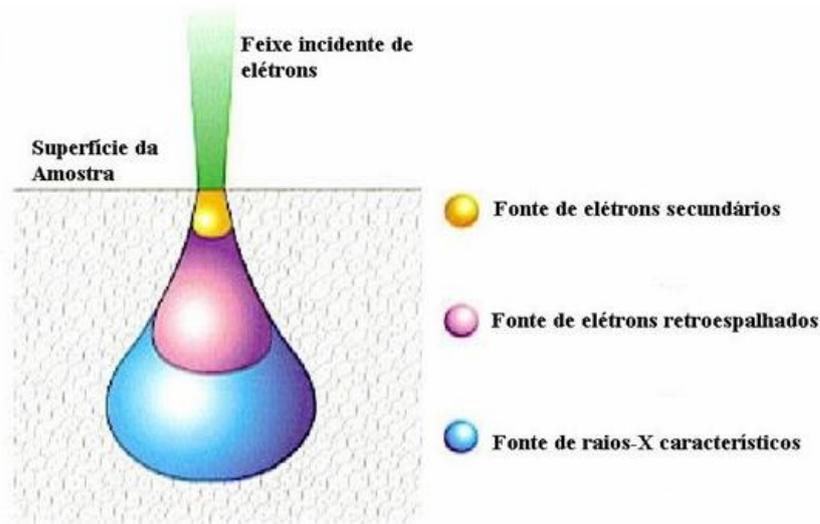


Figura 27. Padrão de incidência do feixe de elétrons em análise de MEV ^[92].

Para a microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários (*secondary electron*) e os retroespalhados (*backscattering electron*). A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição ^[92].

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um Microscópio Quanta FEG 250 da FEI disponível no Instituto de Química da UNICAMP. As amostras foram fraturadas com caneta diamantada e colocadas na lateral do porta-amostra utilizando fita condutora de carbono. Posteriormente, as amostras foram recobertas com uma fina camada de carbono, seguido de uma fina camada de ouro/paládio, que então foram inseridas na câmara de análise.

As últimas imagens de MEV foram obtidas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura FEG – Quanta 200 FEI, que opera com feixe de elétrons que varre a superfície da amostra. As amostras foram fixadas na superfície de um porta-amostra sobre uma fita de

carbono dupla face. As análises foram todas realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFGM).

3.8.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy - XPS*) é uma técnica analítica muito utilizada na caracterização de superfícies e suas composições.

Nesta técnica uma fonte de radiação eletromagnética é utilizada para ejetar os elétrons do material. Cada fotoelétron têm um arranjo de energia cinética que consiste de picos discretos associados aos níveis dos elétrons de cada átomo fotoionizado. A energia de ligação de um elétron é obtida pela medida da sua energia cinética, uma vez que a energia dos fótons incidentes é conhecida. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita pelas energias e ligação dos fotoelétrons. A intensidade (área integrada sob o pico fotoelétrico) é proporcional à quantidade dos átomos no volume detectado, permitindo, assim, a análise quantitativa da composição da superfície do material ^[93].

Para as análises de XPS foi utilizado um espectrômetro Euroscan AS SSI S-Probe, usando uma fonte monocromática Al K α (1486,6 eV). A pressão no interior da câmara de análise foi mantida a 10⁻⁹ mbar ou inferior.

3.9 Caracterização eletroquímica dos contraeletrodos

3.9.1 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que se baseia nos fenômenos que podem ocorrer entre a superfície do eletrodo de trabalho e a solução contendo o analito junto à superfície desse eletrodo. As informações sobre o analito são obtidas por meio da medida da intensidade da corrente elétrica que aparece entre o eletrodo de trabalho e o CE, quando se aplica uma diferença de potencial (*ddp*) entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

A ddp aplicada no eletrodo de trabalho age como força motriz para a oxirredução. O potencial aplicado possibilita que a espécie presente na solução oxide ou reduza na superfície do eletrodo. Um potencial negativo favorece a redução das espécies na interface solução/eletrodo. Já um potencial positivo indica a oxidação das espécies nesta interface. A corrente elétrica, então, surge quando o potencial aplicado atinge um valor determinado que permita a reação de oxirredução do analito. Geralmente, a corrente elétrica gerada é proporcional à quantidade das espécies que reagem, dessa forma, pode-se utilizar esse fenômeno do ponto de vista analítico quantitativo [83,84].

O comportamento eletroquímico dos CEs foi investigado por voltametria cíclica com o auxílio de um potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT204 (Metrohm) numa célula eletroquímica de três eletrodos, a amostra de CE como eletrodo de trabalho, um fio de platina como CE e um eletrodo de referência de Ag/AgCl. A solução eletrolítica de sulfito de sódio 0,1 mol.L⁻¹ foi utilizado como eletrólito de suporte. Os voltamogramas foram registrados em uma janela de potencial de -1,0 V até 1,0 V, 10 scans, em uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

3.9.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento de um sistema quando um número grande de processos eletrônicos ocorre em diferentes velocidades. Esta técnica também fornece dados detalhados das características elétricas da interface eletrodo/solução. Esta técnica é muito utilizada no estudo de célula solares pois permite a análise tanto dos aspectos estruturais da interface sólido/eletrólito como dos aspectos cinéticos dos processos eletroquímicos que envolvem o processo de conversão de luz solar em energia elétrica e/ou química, além disso, permite obter informações a respeito do valor de resistência interna da célula que estão diretamente relacionadas com o seu desempenho [94,95].

Os espectros de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram registrados na faixa de 100 Hz a 100 kHz, com amplitude de potencial de 30 mV, e aplicando o potencial de circuito-aberto para os dispositivos fotovoltaicos CSSPQs CdS/ZnS utilizando cada um dos diferentes CEs.

3.10 Teste fotovoltaico das CSSPQs

O teste fotovoltaico das CSSPQs CdS/ZnS foi realizado através da medição da fotocorrente-fotovoltagem da curva (J-V) e a partir das curvas de fotocronoamperometria (J-t) obtidas por um potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT204 (Metrohm), utilizando um banco óptico constituído de uma lâmpada de xenônio 300 W (Oriol) com lentes de colimação de feixe e filtro AM 1.5 com irradiação de luz policromática de 100 mW cm^{-2} em atmosfera ambiente.

4 Resultados e Discussão

4.1 Estudo da influência dos agentes ligantes de superfície na confecção de CEs PANI/Cu_xS

Inicialmente para produção dos CEs contendo PANI/Cu_xS foram feitos testes utilizando diferentes agentes ligantes de superfície. Estes agentes ligantes permitem uma ligação efetiva entre a PANI e o Cu_xS. Após a deposição eletroquímica da PANI, esta é tratada com o agente ligante para melhor aderência também do filme de Cu_xS. Neste trabalho foram utilizados os seguintes agentes ligantes: cisteamina (CTM), ácido tioglicólico (TGA), propilamina (PPA) e 4-aminotiofenol (4-AMF). Para testar quais desses agentes ligantes de superfície produziram melhores CEs, foram produzidos CE PANI/Cu_xS utilizando os diferentes agentes ligantes de superfície. Em seguida foram realizados estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica e de desempenho fotovoltaico em CSSPQS CdS/ZnS, utilizando cada um dos diferentes CEs. Na Figura 28, são apresentadas as estruturas de cada um dos agentes ligantes de superfície.

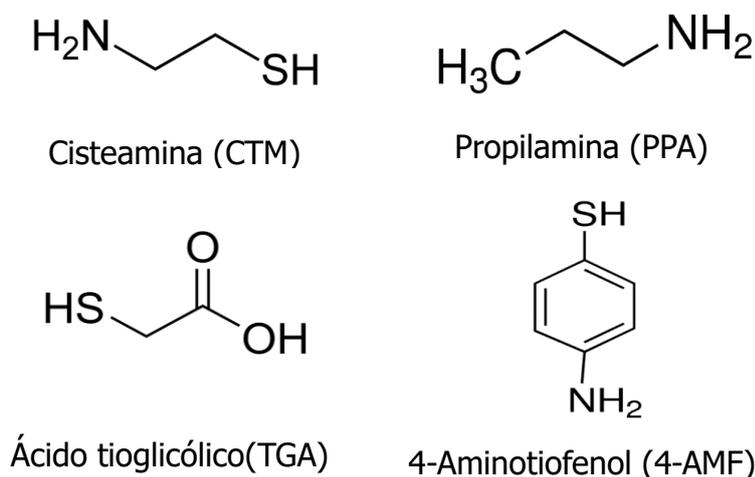


Figura 28. Estruturas químicas dos agentes ligantes de superfície.

4.1.1 Desempenho fotovoltaico das CSSPQs utilizando os diferentes CEs com diferentes agentes ligantes de superfície

Na Figura 29 pode se observar as curvas JxV obtidas para as amostras de CE PANI/Cu_xS utilizando os agentes de ligação entre a PANI e o Cu_xS: CTM, TGA), PPA e 4-AMF.

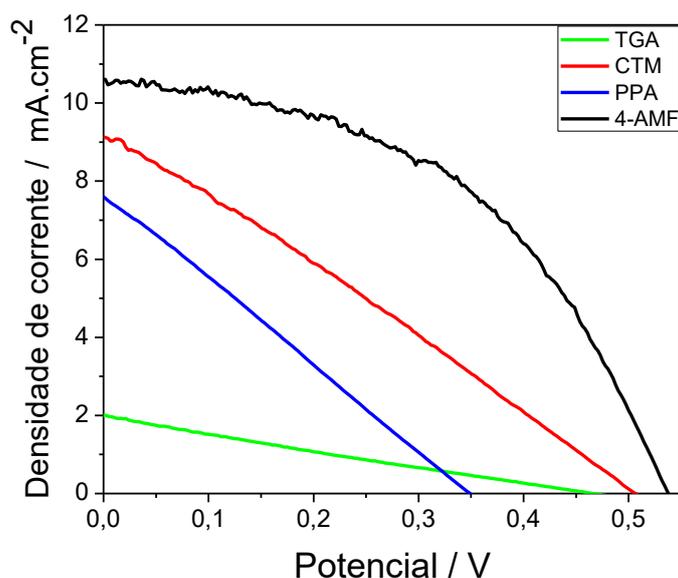


Figura 29. Curvas de JxV obtidas para as amostras de CSSPQs utilizando os CEs de PANI/Cu_xS-TGA, PANI/Cu_xS-CTM, PANI/Cu_xS-PPA e PANI/Cu_xS-4-AMF.

As diferentes amostras de CEs PANI/Cu_xS-TGA, PANI/Cu_xS-PPA, PANI/Cu_xS-CTM e PANI/Cu_xS-4-AMF utilizaram os diferentes agentes ligantes para o tratamento de superfície feito sobre a PANI para posterior deposição do filme de Cu_xS. Esse procedimento foi adotado como forma de entender as ligações e grupos necessários para melhorar a deposição do filme de Cu_xS sobre a polianilina. A CTM e o 4-AMF apresentam um grupo final –SH e um outro –NH₂. Dessa forma, acredita-se que estes ligantes se ligariam a polianilina por meio de ligações de hidrogênio, e se ligaria ao filme de Cu_xS por meio do grupo –SH [49,50]. Dessa forma, esses dois ligantes permitiriam uma ligação efetiva entre a PANI e o Cu_xS agindo como facilitadores

para o transporte de carga entre esses dois compostos, melhorando assim a condutividade da amostra quando comparada apenas a PANI e o Cu_xS sozinhos. Esse mesmo comportamento não seria observado para os demais agentes ligantes, PPA e TGA, uma vez que estes não apresentam o grupo $-\text{NH}_2$ e $-\text{SH}$ em suas estruturas, pois o TGA apresenta apenas o grupo $-\text{SH}$ em sua estrutura enquanto que a PPA apresenta apenas o grupo final $-\text{NH}_2$. Pode se observar então a partir da Tabela 1 que as CSSPQs utilizando os CEs PANI/ Cu_xS -4-AMF e PANI/ Cu_xS -CTM mostraram uma eficiência de conversão de energia e uma densidade de corrente superior as das demais CSSPQs utilizando os outros CEs com os diferentes agentes ligantes. Porém, a CSSPQ utilizando o CE PANI/ Cu_xS -4-AMF apresentou desempenho fotovoltaico muito satisfatório quando comparada as demais amostras. Esta amostra apresentou melhor V_{oc} , FF, J_{sc} e η do que as demais amostras. Isso está relacionado com o fato de que o agente ligante 4-AMF além de apresentar os grupos terminais $-\text{NH}_2$ e $-\text{SH}$ na sua estrutura, apresenta o anel aromático que facilita a deslocalização e transferência dos elétrons ^[50].

Tabela 1. Parâmetros do desempenho fotovoltaico das CSSPQs utilizando os CE de PANI/ Cu_xS -TGA, PANI/ Cu_xS -CTM, PANI/ Cu_xS -4-AMF e PANI/ Cu_xS -PPA.

Amostra	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	η (%)
PANI/Cu_xS-TGA	0,46±0,08	2,01±0,06	22,87±0,10	0,27±0,05
PANI/Cu_xS-CTM	0,50±0,01	9,16±0,05	43,18±0,03	1,99±0,02
PANI/Cu_xS-PPA	0,34±0,07	7,99±0,12	36,96±0,09	1,25±0,06
PANI/Cu_xS-4-AMF	0,54±0,02	10,61±0,04	57,72±0,01	2,71±0,02

A Figura 30 mostra as curvas obtidas de densidade de corrente em função do tempo intercalando ciclos de claro (*light on*) e escuro (*light off*) em intervalos de 30 segundos para as CSSPQs utilizando os CEs de PANI/ Cu_xS -CTM, PANI/ Cu_xS -TGA, PANI/ Cu_xS -PPA e PANI/ Cu_xS -4-AMF.

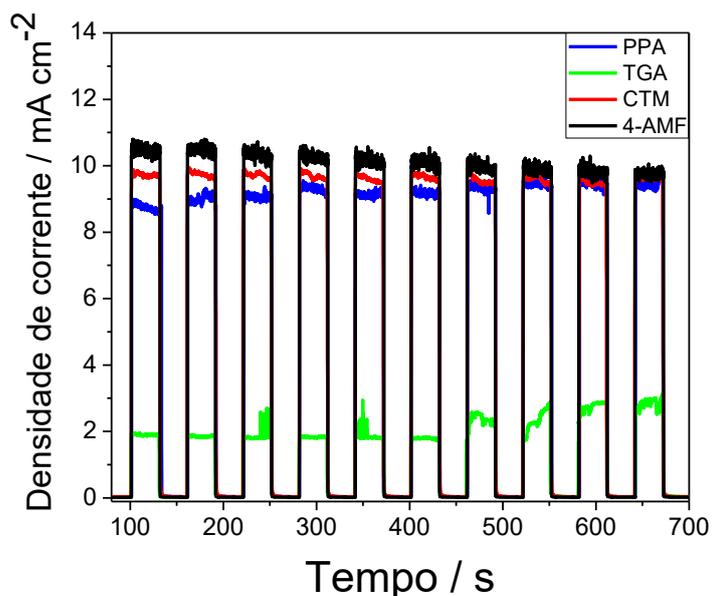


Figura 30. Curvas de Densidade de corrente em função do tempo intercalando ciclos de claro (*light on*) e escuro (*light off*) em intervalos de 30 segundos para as amostras de CSSPQs utilizando os diferentes CEs.

Pode se observar na Figura 30 que para as amostras de CE PANI/Cu_xS utilizando o 4-AMF e a CTM como agente ligante não foi observada nenhuma demora no tempo de resposta da célula solar, o que demonstra que estes CEs são eficientes na coleta dos elétrons e redução das espécies S²⁻. Sob irradiação constante, é observado nos estados ligados (*light on*) uma estabilidade na fotocorrente gerada para esta amostra. Este mesmo comportamento não é observado para a amostra de CE PANI/Cu_xS utilizando como agente ligante o TGA, pois a fotocorrente gerada durante os ciclos ligados (*light on*) não é constante e ainda apresenta muitos ruídos que podem estar relacionados com a dificuldade de transporte de cargas entre as superfícies PANI/Cu_xS [96].

4.1.2 Análise de espectroscopia de impedância eletroquímica das CSSPQs

utilizando os diferentes CEs com diferentes agentes ligantes de superfície

As Figuras 31a e 31b apresentam os dados de EIS adquiridos para as células solares sensibilizadas por pontos quânticos utilizando os diferentes CE produzidos. Os dados foram organizados e apresentados na Tabela 2. Esses dados e simulações foram adquiridos por meio do programa NOVA 1.11.

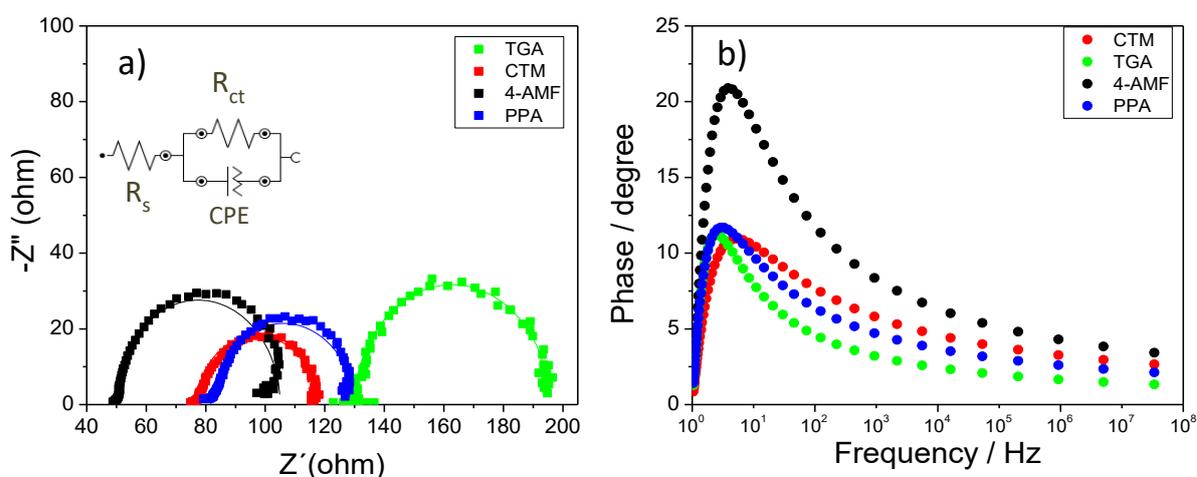


Figura 31. a) Gráfico de Nyquist e b) Gráfico de fase para as CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI/Cu_xS-TGA, PANI/Cu_xS-CTM, PANI/Cu_xS-4-AMF e PANI/Cu_xS-PPA.

Tabela 2. Dados de EIS das CSSPQs utilizando os diferentes CEs com os diferentes agentes ligantes de superfície.

Amostras	R _s (Ω)	R _{ct} (Ω)	CPE	τ _e (ms)
PANI/Cu _x S-4-AMF	49.9	55.1	0.0014	94,2
PANI/Cu _x S-PPA	81.6	48.9	0.0021	62,8
PANI/Cu _x S-CTM	76.6	40.8	0.0016	78,5
PANI/Cu _x S-TGA	129.8	65.8	0.0015	47,1

*R_s – Resistência em série, R_{ct} – Resistência de transferência de carga, CPE – Elemento constante de fase e τ_e – Tempo de vida do elétron.

O semicírculo apresentado no gráfico de Nyquist está na região de frequência média e representa a resistência de transferência de carga (Rct) e o correspondente elemento de ângulo de fase constante (CPE) na interface CE / eletrólito. E o intercepto de alta frequência representa a resistência em série (Rs). A partir desses dados, Tabela 2, podemos observar que as células solares utilizando os CEs PANI/Cu_xS-4-AMF e PANI/Cu_xS-CTM apresentaram baixas resistências. Ao comparar esses dados como os dados de performance das células solares (V_{oc}, FF, J_{sc} e η), podemos observar que menores resistências indicam que o elétron flui com maior facilidade por todo o circuito da célula solar e estes CEs apresentam melhor atividade electrocatalítica, acarretando assim melhores desempenhos dessas células solares [95,97].

Um outro parâmetro que podemos analisar a partir dos dados da Tabela 2 é o CPE. O CPE (elemento constante de fase) indica o acúmulo de carga na superfície do CE na interface CE/eletrólito, rugosidade na superfície e adsorção de íons na superfície de eletrodo. Quanto menor o valor de CPE, menor é o acúmulo de carga na superfície, maior a eficiência da célula solar. O menor CPE também demonstra melhor atividade electrocatalítica do CE. Portanto, o CE PANI/Cu_xS-4-AMF tem melhor atividade electrocatalítica do que outros CEs. E a maior atividade electrocatalítica de CE contribui para maior FF e, finalmente, maior η [98]. Podemos observar também, a partir dos valores apresentados na Tabela 2, que o CE PANI/Cu_xS_4-AMF apresentou menores valores de CPE, indicando melhor atividade electrocatalítica desse CE.

Por último podemos avaliar os valores de tempo de vida do elétron (τ_e). Esse valor é obtido por meio da equação 6:

$$\tau_e = \frac{1}{2} \pi f_{\text{máx}} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde $f_{\text{máx}}$ é a frequência máxima obtida pra cada amostra a partir do gráfico de fases (Bode Plots). Um aumento do tempo de vida dos elétrons indica a redução da taxa de recombinação de elétrons com o eletrólito de polissulfeto [99]. A amostra utilizando o CE

PANI/Cu_xS_4-AMF apresentou maior τ_e e conseqüentemente melhores valores de desempenho fotovoltaico que as outras células solares.

No trabalho de Yue *et al.* [50], também foi utilizado o 4-aminotiofenol (4-AMF) como um agente ligante eficiente entre o substrato de FTO e o filme de NiS por meio do grupo –SH desse agente ligante. Dessa forma, a modificação da superfície do FTO pelo 4-AMF melhorou o arranjo e a rugosidade da superfície do filme fino de nanopartículas de NiS, o que favoreceu a melhor aderência e o contato das nanopartículas de NiS sobre o substrato de FTO, gerando assim um CE com uma superfície mais lisa e estrutura microporosa que fornecem um melhor desempenho e um grande número de caminhos para transporte de carga, ao longo da qual as cargas podem ser transferidas facilmente para a superfície da 4-AMF/NiS. Assim, o CE 4-AMF/NiS proporciona uma melhor atividade catalítica para a redução do par redox S^{2-}/S_n^{2-} e uma fotocorrente gerada estável a longo prazo durante os ciclos de claro (*light on*) e escuro (*light off*).

Outros trabalhos na literatura relatando o uso de diferentes agentes ligantes de superfície não foram encontrados para estes tipos de células solares e CEs.

4.1.3 Conclusões parciais

Com base nos resultados obtidos para as CSSPQs utilizando os diferentes agentes ligantes de superfície para produzir os CEs, pode-se observar que as CSSPQs utilizando os agentes ligantes, cisteamina e 4-aminotiofenol, CEs PANI/Cu_xS_4-AMF e PANI/Cu_xS_CTM obtiveram melhores desempenho fotovoltaico, menores resistência de transferência de carga e maiores tempo de vida do elétron. Dessa forma, essas amostras utilizando os agentes ligantes CTM e 4-AMF foram selecionadas para continuar o estudo da aplicação de CEs contendo PANI/Cu_xS em CSSPQs CdS/ZnS.

4.2 Estudo da incorporação de MWCNT na PANI para produção de CEs para CSSPQs

4.2.1 Oxidação e caracterização dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT_{oxi}) utilizados na confecção dos CE PANI/MWCNT/Cu_xS

Para preparação do CE contendo PANI e MWCNT é necessário primeiro que se faça a oxidação dos MWCNT em meio ácido forte. O processo de oxidação dos MWCNT, além de eliminar possíveis resíduos de metais e catalisadores proveniente da síntese desses materiais, também leva à formação de grupos funcionais superficiais oxigenados, principalmente carboxílicos e hidroxílicos. Estes grupos são necessários para formação da ligação –NH– da polianilina com a ligação –C=, dessa forma os elétrons do circuito externo podem ser facilmente coletados pelo C e transferidos para a estrutura conjugada do polímero condutor (Figura 32). Dessa maneira, há a melhora da capacidade de transferência de elétrons e, portanto, o poder de eficiência de conversão de energia em dispositivos solares [39,97].

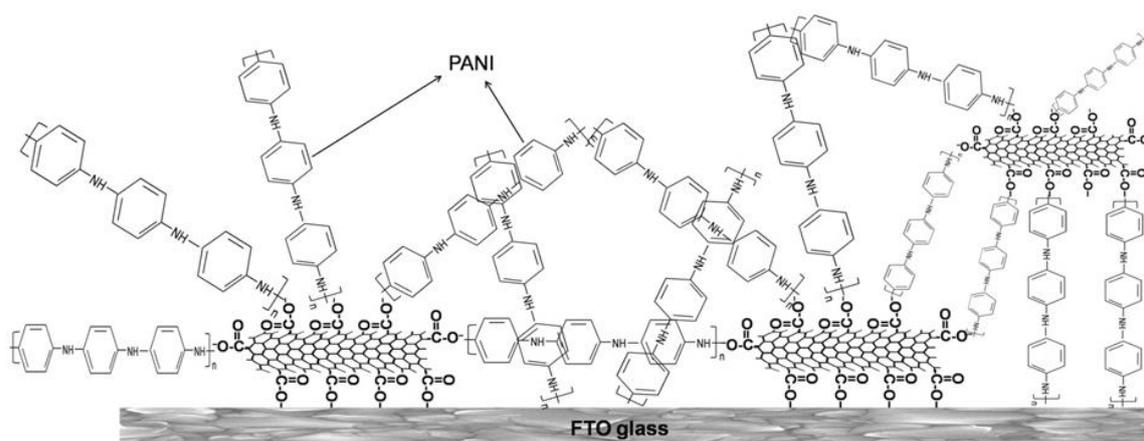


Figura 32. Proposta de ligação entre a PANI e os MWCNT oxidados [100].

Na Figura 33 podemos reparar que após a oxidação dos MWCNT, estes se tornam mais dispersos em água devido a presença dos grupos superficiais que surgem após a oxidação e que tornam os MWCNT mais polares e solúveis em água.

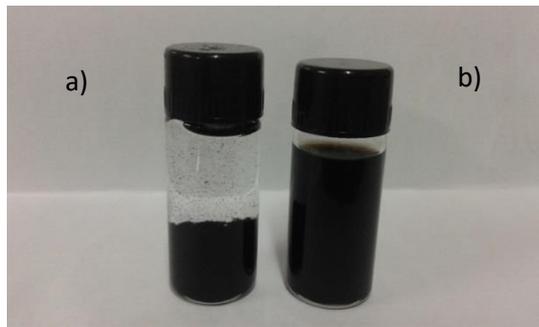


Figura 33. Imagem dos MWCNT a) sem tratamento e b) com tratamento (oxidação).

Como maneira de caracterizar melhor a oxidação dos MWCNT, foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA).

4.2.1.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para os MWCNT oxidados

A Figura 34 apresenta os espectros de FTIR obtidos para os MWCNT antes e depois a oxidação em meio ácido forte.

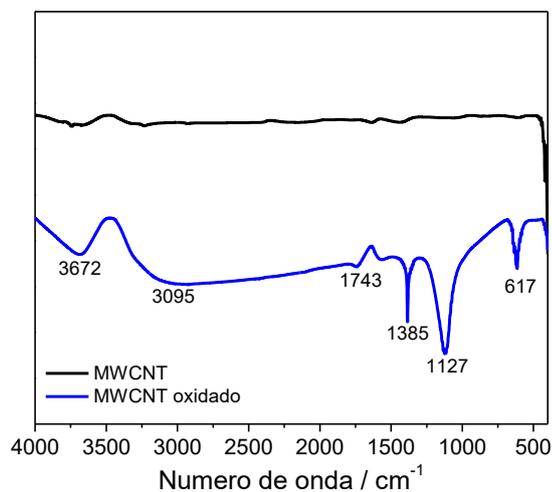


Figura 34. Espectros FTIR para as amostras MWCNT e MWCNT oxidado.

Pode se observar na Figura 34 que espectro de FTIR para a amostra MWCNT não apresenta nenhuma banda de vibração. O espectro de FTIR para a amostra MWCNT oxidado apresenta bandas de vibração em 3696 cm^{-1} , referente a deformação axial da ligação O-H e em 3036 cm^{-1} referente a deformação axial da ligação C-H em aromáticos. Em 1743 cm^{-1} a banda pode ser atribuída a vibração de estiramento de carbonila C=O e em 1385 cm^{-1} a vibração de deformação angular no plano da ligação O-H. Em 1127 cm^{-1} a banda pode ser atribuída a vibração de deformação axial de C-O e já em 617 cm^{-1} a banda pode ser referente a deformação angular fora do plano de O-H em ligação de hidrogênio. Desta forma, a presença dessas bandas identificadas para a amostra MWCNT oxidado confirmam a funcionalização (oxidação) dos MWCNT em meio ácido ^[101,102].

4.2.1.2 Difração de Raios X para os MWCNT oxidados

A Figura 35 apresenta os difratogramas obtidos para os MWCNT antes e após a oxidação em meio ácido.

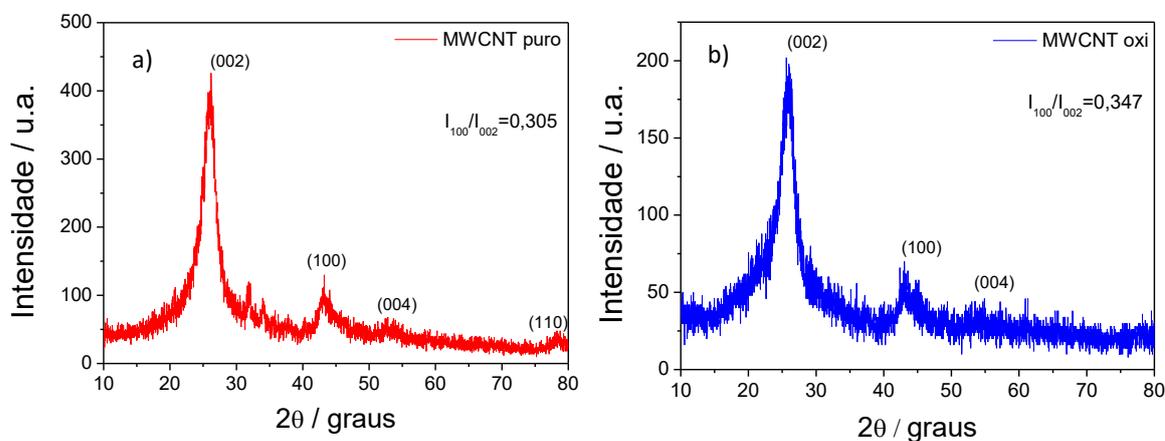


Figura 35. Difratogramas de Raio X das amostras de a) MWCNT e b) MWCNT oxi.

Os nanotubos de carbono de múltiplas paredes podem ser considerados como vários nanotubos de paredes simples concentricamente organizados um dentro do outro. É possível observar nos difratogramas na figura 5 os picos de difração característicos de MWCNT para

regularidades no plano – (1 0 0) e um pico com o máximo em $2\Theta = 43,33^\circ$ - e de difração do espaço entre as camadas – (0 0 2) em $2\Theta = 26,07^\circ$ [102,103].

Além de fornecer informações sobre a pureza dos nanotubos, os difratogramas de raios X permitem inferir sobre a criação de defeitos causados pelos tratamentos oxidativos. PENG *et al.* ao estudarem o tratamento de nanotubos de carbono empregando peróxido de hidrogênio, propuseram a existência de uma relação direta entre a razão das intensidades dos picos (1 0 0) e (0 0 2), I_{100}/I_{002} , e o aumento de defeitos nos nanotubos de carbono [104].

Os valores de I_{100}/I_{002} obtidos são de 0,305 para os MWCNT sem tratamento e de 0,347 para os MWCNT oxi.

A análise dos valores da razão I_{100}/I_{002} mostra que o tratamento com ácido sulfúrico/ácido nítrico levou a um pequeno aumento do valor dessa razão, sugerindo um aumento no número de defeitos e a oxidação dos nanotubos de carbono [103,104].

No trabalho de PENG *et al.* a relação I_{100}/I_{002} obteve valores de 0,05 a 0,2. Neste trabalho foram variados o tempo de reação de oxidação dos nanotubos de carbono. Uma vez que quanto maior foi o tempo de oxidação dos MWCNT, maior o valor obtido de I_{100}/I_{002} , maior o número de defeitos na estrutura [104].

4.2.1.3 Análise termogravimétrica para os MWCNT oxidados

A Figura 36 mostra os termogramas obtidos para as amostras de MWCNT sem tratamento e de MWCNT oxidados.

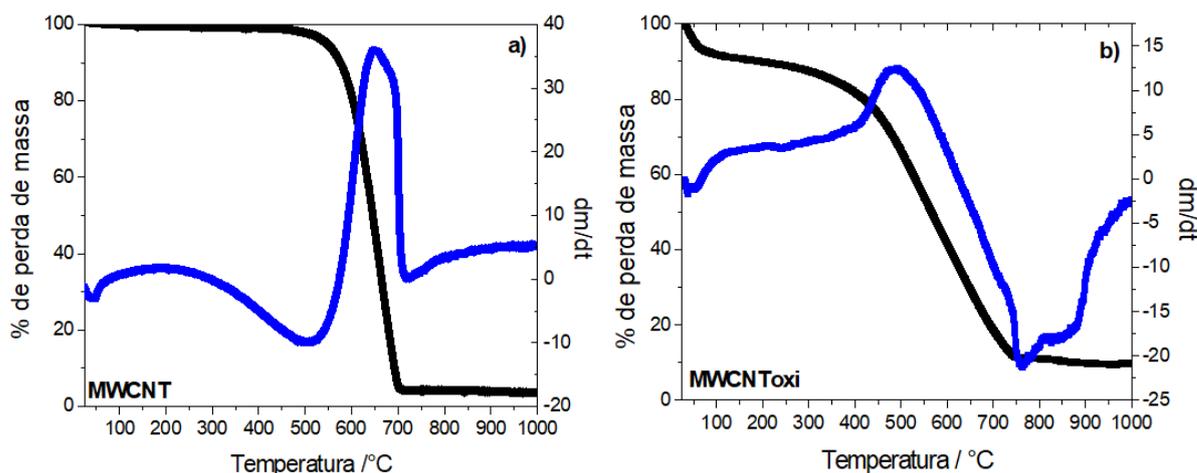


Figura 36. Termogramas das amostras de a) MWCNT e b) MWCNTToxi.

A partir dos termogramas obtidos na Figura 36 podemos observar que há uma queda na temperatura de decomposição dos MWCNT oxidados (360°C) quando comparado ao MWCNT sem tratamento algum (550°C). Isso ocorre, quando os nanotubos de carbono são submetidos a tratamentos químicos para a criação de grupos funcionais em sua superfície (funcionalização), a estabilidade térmica é afetada. Neste caso, geralmente, a inserção de grupos carboxílicos, hidroxílicos, por exemplo, leva a uma decomposição mais prematura do material. Alguns trabalhos mostraram que a utilização de ácidos fortes e peróxido de hidrogênio, na funcionalização de nanotubos promovem a perda de massa a temperaturas inferiores. Além disso, a oxidação dos MWCNT além de levar à formação de grupos funcionais superficiais oxigenados também elimina possíveis resíduos de metais e catalisadores proveniente da síntese desses materiais ^[106].

4.2.2 Caracterização do nanocompósito anilina-MWCNT_{oxi} utilizado na confecção do CE PANI/MWCNT/Cu_xS

Para preparo do CE CE PANI/MWCNT/Cu_xS é necessário primeiro fazer o preparo do nanocompósito anilina-MWCNT_{oxi}. Em seguida é feita a caracterização desse complexo por espectroscopia de absorção no UV-Vis e espectroscopia de fotoluminescência.

4.2.2.1 Espectroscopia de absorção no UV-Vis para o complexo anilina-MWCNT_{oxi}

A Figura 37 apresenta os espectros de absorção no UV-Vis das amostras anilina, MWCNT_{oxi} e anilina-MWCNT_{oxi} em isopropanol.

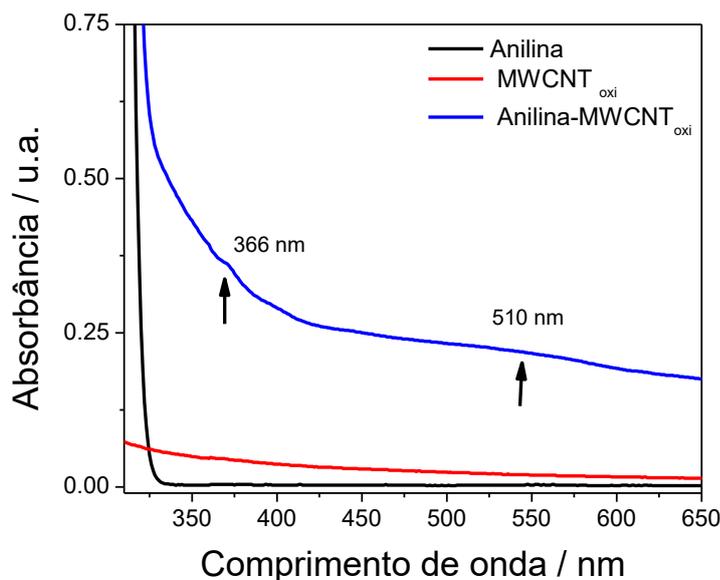


Figura 37. Espectros UV-Vis das amostras anilina, MWCNT_{oxi} e anilina-MWCNT_{oxi} em isopropanol.

Na Figura 37, no espectro de UV-Vis variando 350-700 nm, nenhuma banda é observada para os espectros da anilina e do MWCNT_{oxi} em comparação com o espectro do nanocompósito anilina-MWCNT_{oxi} onde novas bandas de absorção em 366 e 510 são observados. Este resultado sugere a reação bem-sucedida entre a anilina e o MWCNT_{oxi}. A uma temperatura elevada, tal como 184°C, o MWCNT_{oxi} e a anilina são acreditados formarem um composto de transferência de carga no seu estado fundamental pois o grafeno é um bom aceitador de elétrons, ao passo que a anilina é um bom doador de elétrons, como evidenciado pelo aparecimento das novas bandas de absorção. Durante a polimerização eletroquímica da polianilina com o MWCNT_{oxi}, cada grupo imina (-NH-) tem um par solitário de elétrons que

pode partilhar com um átomo de carbono na estrutura de conjugação $\text{MWCNT}_{\text{oxi}}$ ($-\text{C}=\text{}$) para formar uma ligação covalente. Há um consenso de que a ligação química entre a polianilina e o $\text{MWCNT}_{\text{oxi}}$ pode acelerar significativamente a transferência de carga. Além disso, a ligação covalente entre a polianilina com o $\text{MWCNT}_{\text{oxi}}$ pode aumentar o arranjo bem alinhado das cadeias da polianilina, resultando em alta deslocalização de elétrons, transferência de carga de longo alcance e, portanto, bom desempenho eletroquímico [107].

4.2.2.2 Espectroscopia de Fotoluminescência para o nanocompósito anilina- $\text{MWCNT}_{\text{oxi}}$

A Figura 38 apresenta os espectros de fotoluminescência das amostras anilina, $\text{MWCNT}_{\text{oxi}}$ e anilina- $\text{MWCNT}_{\text{oxi}}$ em isopropanol.

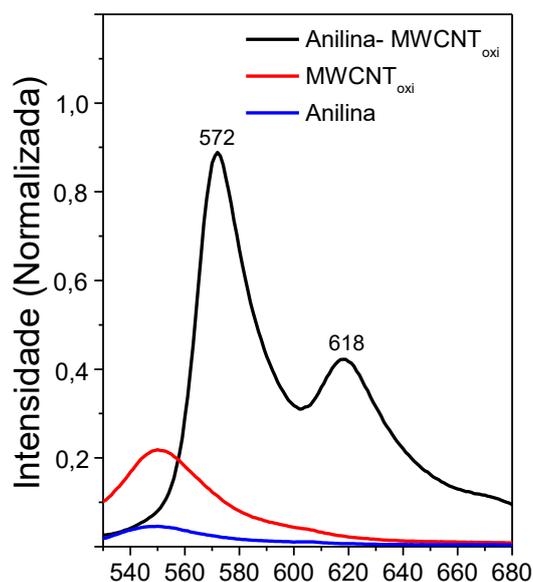


Figura 38. Espectro de fotoluminescência das amostras anilina, $\text{MWCNT}_{\text{oxi}}$ e anilina- $\text{MWCNT}_{\text{oxi}}$ em isopropanol.

A partir dos espectros de fluorescência na Figura 38, pode-se ver que as emissões máximas em isopropanol estão em torno de 572 e 618 nm, enquanto os espectros de fluorescência do $\text{MWCNT}_{\text{oxi}}$ e da anilina pura evidentemente são nulos. O espectro de excitação de fluorescência

do nanocompósito anilina-MWCNT_{oxi} é bastante diferente a partir dos espectros de absorção dos componentes individuais, devido a formação de uma nova espécie absorvedora de luz [196]. A partir então desse nanocompósito anilina-MWCNT_{oxi} foi possível preparar os CE PANI/MWCNT/Cu_xS.

No trabalho de He *et al.*, sintetizou-se um nanocompósito PANI-grafeno, ao invés de usar os MWCNT_{oxi} para se produzir os CEs para aplicação em CSSCs N719. Assim como para os MWCNT, é necessário também produzir um nanocompósito PANI-grafeno que garanta a ligação covalente entre o -N- da PANI e o -C= grafeno para uma transferência de carga mais efetiva entre esses dois compostos, e assim produzir dispositivos fotovoltaicos com melhor desempenho. Porém neste trabalho, para a síntese do CE utilizando o nanocompósito PANI-grafeno, não foi utilizada a eletropolimerização, mas sim foi uma mistura de anilina, grafeno, persulfato de amônio e HCl, onde o FTO ficou imerso por 10h até a total polimerização do nanocompósito PANI-grafeno sob a superfície do substrato condutor [108].

4.2.3 Caracterização dos CEs PANI/Cu_xS/CTM

Para caracterização dos CEs PANI/Cu_xS, utilizando a **Cisteamina (CTM)** como agente ligante de superfície (PANI/Cu_xS-CTM) foram utilizadas as técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Em seguida, os CEs preparados foram aplicados num sistema de células solares sensibilizadas por pontos quânticos e mediu-se a eficiência de conversão de energia dessas células.

4.2.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier por Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR) para os CE PANI/Cu_xS/CTM

Para verificar a presença da PANI e do Cu_xS nos filmes depositados sobre o substrato de FTO para confecção dos CEs foi utilizada a técnica de análise de FTIR-ATR. A Figura 39 apresenta o espectro de FTIR-ATR para a amostra PANI.

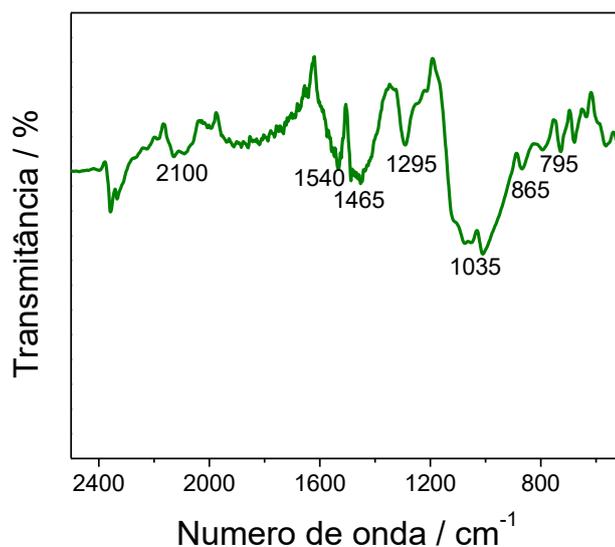


Figura 39. Espectro de FTIR-ATR para a amostra PANI.

Na Figura 39, as bandas observadas em 1540 e 1465 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento do anel quinoide N=Q=N e ao estiramento do anel benzênico N=B=N, respectivamente ^[109,110]. A banda 1295 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento da ligação C-N de amina aromática secundária. A banda observada em 1035 cm⁻¹ é atribuída a deformação da ligação C-H em anel aromático formada durante a protonação. Bandas a 790-900 cm⁻¹ são as vibrações características de para-substituição do anel aromático, que indicando a polimerização através de um mecanismo de cabeça-a-cauda ^[111]. Após a protonação ácida da base esmeraldina, acredita-se que as unidades quinoídes são convertidas em unidades benzenóides por um mecanismo de protonação por desemparelhamento dos spins e isso pode ser justificado pela ausência de bandas em 1380 cm⁻¹ ^[48,49]. Uma banda de absorção em aproximadamente 2100 cm⁻¹ e uma banda larga em cerca

de 1035 cm^{-1} são resultados de alta condutibilidade elétrica e um elevado grau de deslocalização de elétrons na polianilina – sal esmeraldina ^[109]. Dessa maneira, pode-se observar que o material sintetizado foi a polianilina do tipo sal esmeraldina.

Na Figura 40 é observado os espectros de FTIR-ATR para as amostras CE PANI/Cu_xS-CTM, Cu_xS e PANI/MWCNT/Cu_xS-CTM.

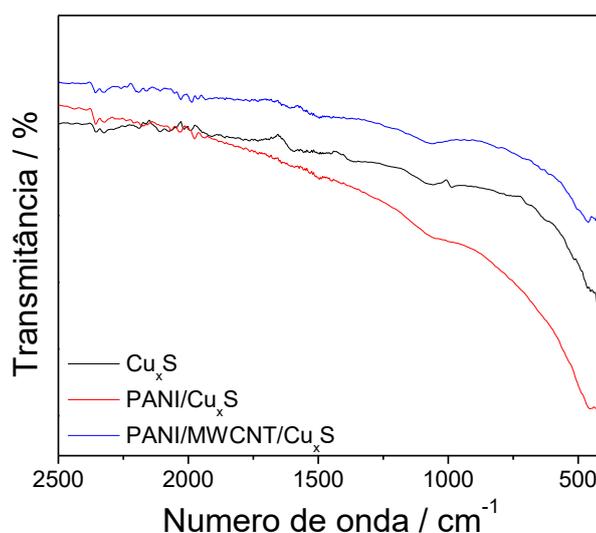


Figura 40. Espectros de FTIR-ATR para as amostras Cu_xS, PANI/Cu_xS e PANI/MWCNT/Cu_xS.

Na Figura 40 não foi observada nos espectros de infravermelho qualquer banda característica de qualquer substância. Isso indica que o filme de sulfeto de cobre não teve nenhuma absorção nos espectros de infravermelho o que é esperado para sulfetos metálicos. Assim, pode concluir-se que o filme sulfeto de cobre mostrou boas propriedades de transmissão óptica na região do infravermelho ^[112,113] e as amostras foram devidamente recobertas pelo filme de sulfeto de cobre.

4.2.3.2 Espectroscopia Raman para os CE PANI/Cu_xS/CTM

De maneira a complementar as informações obtidas pelas análises de FTIR-ATR foram realizadas também análises de espectroscopia Raman para as amostras contendo PANI e

filme de sulfeto de cobre (Cu_xS). A Figura 41 apresenta os espectros Raman para a amostra de CE contendo apenas PANI e para as amostras de CE contendo o filme Cu_xS .

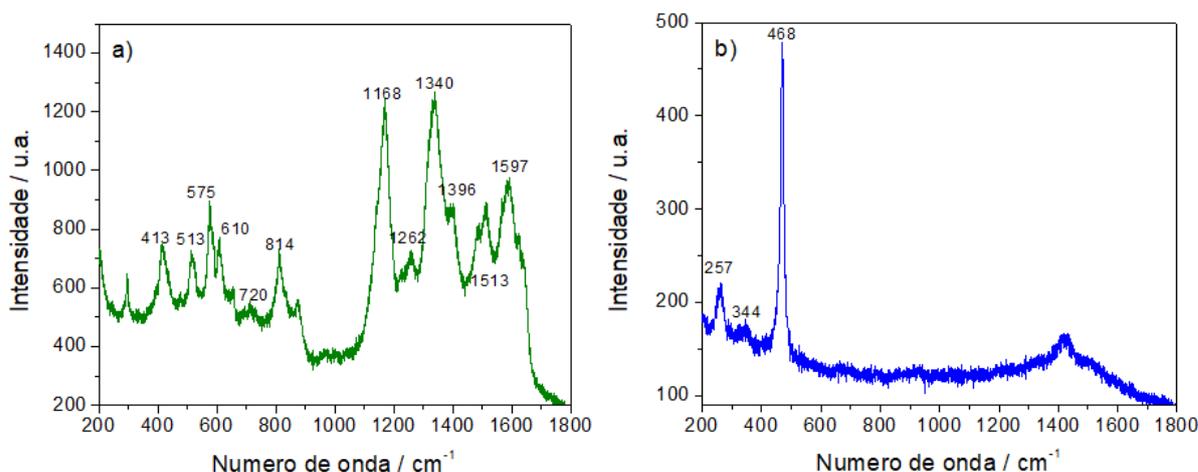


Figura 41. Espectros Raman para as amostras de (a) CE contendo apenas PANI e (b) CE contendo o filme Cu_xS .

O espectro Raman do CE PANI (Figura 41a) exibe uma banda relativamente forte em 1597 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento da ligação C-C do anel quinonóide ^[114-117], que indica a protonação dos produtos poliméricos e a formação do anel semi-quinonóide. O aparecimento de uma banda a 1513 cm^{-1} é atribuído à vibração de deformação da ligação N-H associada com a estrutura semi-quinonóide. Uma banda correspondente à estrutura fenazina é observada em 1392 cm^{-1} ^[118,119]. A banda a 1340 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração C-N⁺ da estrutura polarônica deslocalizada. A banda a 1168 cm^{-1} é atribuída a C-H vibração de flexão de anel semi-quinonóide ^[115,116,118]. As bandas a 814 e 720 cm^{-1} são atribuídos ao anel de benzeno (C-H) deformação e a deformação de amina sob a forma de sal de esmeraldina bipolarônica, respectivamente. As bandas observadas em 610 e 575 cm^{-1} são características de benzeno e deformação do anel benzenóide da PANI, respectivamente. A banda em 610 cm^{-1} é característica da conformação de cadeias de PANI. Este modo é sensível a mudanças no ângulo diedro entre vizinhos anéis de benzeno. As bandas a 513 e 413 cm^{-1} correspondem à deformação para fora do plano do anel ^[118-121]. Estes dados, juntamente com os dados de FTIR-ATR,

confirmam a deposição eletroquímica da PANI na sua forma sal esmeraldina sobre os substratos de FTO para a confecção dos CEs.

A Figura 41b mostra o espectro de Raman do filme de sulfeto de cobre na região da frequência de 200-1800 cm^{-1} . O pico Raman muito agudo em torno de 470 cm^{-1} na região de alta frequência foi identificado como sendo o modo de estiramento da ligação S-S de íons S_2 . A faixa do estiramento da ligação S-S foi a característica dominante do espectro da superfície quando o potencial foi aumentado para a região em que o Cu_xS é formado. O pico agudo revela que os átomos da estrutura estão alinhados na matriz periódica. Este resultado mostra que a espectroscopia Raman pode distinguir entre os sulfetos de cobre, com e sem ligação S-S. Como mostrado na Figura 41b, o espectro Raman revelou outro pico em torno de 257 cm^{-1} , na região de baixa frequência devido à fase Cu_xS [122]. Partículas de tamanho nanométrico mostram em baixo número de onda modos de vibração que podem ser observados por espectroscopia Raman [123,124]. A posição e a intensidade destas bandas Raman que aparecem na região de baixa frequência dependem do tamanho das nanopartículas. Em adição a isto, pico extra a 344 cm^{-1} pode ser atribuído ao modo de fônon Cu_xS . O mesmo perfil de espectro foi observado para as amostras de CE contendo o filme de sulfeto de cobre – PANI/ Cu_xS e PANI/MWCNT/ Cu_xS .

4.2.3.3 Difração de Raios X para os CE PANI/ Cu_xS /CTM

A Figura 42 apresenta os difratogramas obtidos para cada uma das amostras de CEs de PANI, PANI/ Cu_xS -CTM, PANI/MWCNT/ Cu_xS -CTM e Cu_xS .

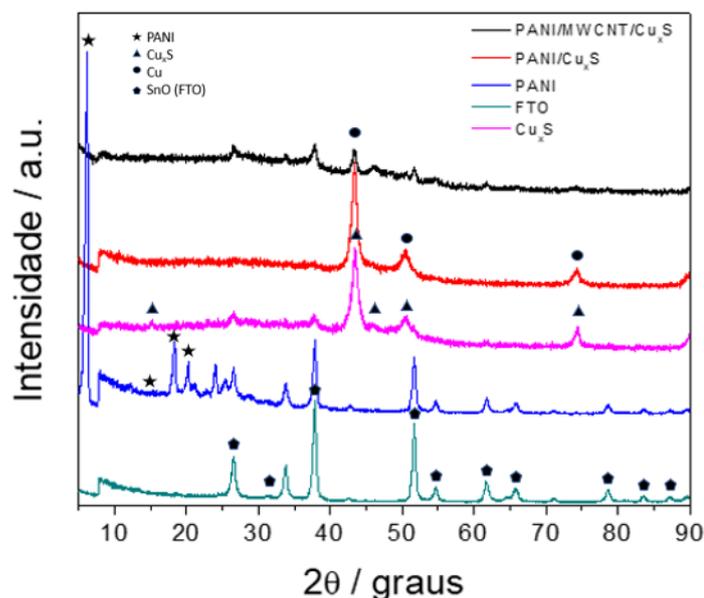


Figura 42. Difratomogramas de Raios X para as amostras de CE de PANI, PANI/Cu_xS, PANI/MWCNT/Cu_xS, Cu_xS e de FTO (branco).

Na Figura 42, os picos encontrados nos difratogramas referentes a polianilina se encontram em $2\Theta = 6,3^\circ, 13,4^\circ, 18,9^\circ$ e $20,3^\circ$. Estes picos identificam a polianilina na forma sal esmeraldina e a existência de estruturas lamelares formadas pelas cadeias poliméricas. Estes picos também podem variar dependendo do tipo de síntese utilizado na produção da polianilina. Alguns autores ainda afirmam que a polianilina apresenta ordem cristalina de curto alcance (menor cristalinidade) quando apresenta picos de difração de Bragg mais alargados e apresenta cristalinidade de longo alcance (maior cristalinidade) quando seus picos de difração de Bragg são mais fechados ou agudos [124-126].

Os picos encontrados nas amostras em $2\Theta = 26,46^\circ, 33,64^\circ, 37,76^\circ, 57,6^\circ, 54,48^\circ, 61,46^\circ, 65,38^\circ, 78,4^\circ, 83,74^\circ$ e $87,22^\circ$ são referentes ao óxido de estanho presente no substrato de FTO (JPCNDS card number 00-021-1250).

Já para as amostras contendo sulfeto de cobre foram encontrados picos de difração em $2\Theta = 16,0^\circ, 43,42^\circ, 46,1^\circ, 48,34^\circ, 50,36^\circ$ e $74,34^\circ$ que indicam que existe uma mistura de compostos de cobre e enxofre e fases presentes no filme de sulfeto de cobre presentes nos CEs.

A composição química cobre-enxofre é complexa, uma vez que existem várias fases de estequiometrias variáveis entre composições ideais de Cu_2S e CuS , indicando com a fórmula Cu_xS neste trabalho ^[128,129]. Os picos de difração encontrados em $2\Theta = 43,42^\circ$, $50,36^\circ$ e $74,34^\circ$ e correspondentes aos planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0) indicam a presença de cobre metálico com estrutura cristalina cúbica (*JPCNDS card number 00-001-1242*) enquanto que os picos de difração apresentados em $2\Theta = 16,0^\circ$, $43,42^\circ$, $46,1^\circ$, $48,34^\circ$, $50,36^\circ$ e $74,34^\circ$ e correspondentes aos planos (0 0 2), (3 1 3), (4 0 1), (4 1 1), (1 4 2) e (2 3 7) indicam a presença de sulfeto de cobre com estrutura cristalina ortorrômbica (*JPCNDS card number 01-072-0617*) ^[121,122,126]. Dessa maneira, há a presença de uma mistura entre fases de Cu metálico e Sulfeto de cobre metálico nos filmes Cu_xS dos CEs.

4.2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura para os CE PANI/ Cu_xS /CTM

Para verificar a morfologia dos compostos dos filmes depositados sobre os substratos de FTO para confecção dos CEs foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura. A Figura 43 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura com a morfologia obtida para as amostras dos CEs contendo os filmes de PANI pura, Cu_xS , PANI/ Cu_xS e PANI/MWCNT/ Cu_xS eletroquimicamente depositados sobre o substrato de FTO.

Podemos observar nas Figuras 43a e 43b a morfologia da PANI pura presente na amostra CE PANI, onde se observa a presença de aglomerados e partículas granulares. O menor tamanho dos aglomerados PANI e partículas granulares podem ser mais vantajosos no melhoramento da capacitância específica, devido á sua maior área superficial. Isso ocorre porque os nanocompósitos com tamanho pequeno podem fornecer altas regiões eletroativas e curto caminho de difusão, o que é necessário para o acesso efetivo do eletrólito ao eletrodo tanto em camada dupla quanto em mecanismo redox ^[97]. Nas Figuras 43c e 43d podemos observar a morfologia obtida para os filmes contendo Cu_xS . Pode se observar um aglomerado de nanopartículas esféricas constituindo o filme Cu_xS . Esta estrutura fortalece o contato com o

substrato de FTO, favorecendo assim a permeação do eletrólito S^{2-}/S_n^{2-} , o que acelera o transporte de carga, que desempenha um papel fundamental no desempenho do CSSPQs^[49]. Nas Figuras 43e e 43f, podemos observar a morfologia obtida para a amostra PANI/Cu_xS. A partir dessas imagens podemos notar que, depois da deposição do Cu_xS sobre a superfície da PANI, o diâmetro das partículas da amostra PANI/Cu_xS aumenta. A amostra PANI/Cu_xS com estrutura de rede proporciona um contato altamente eficaz entre o CE e o eletrólito S^{2-}/S_n^{2-} e, assim, possibilita a melhor penetração do eletrólito S^{2-}/S_n^{2-} sobre o PANI/Cu_xS e, produzindo assim um melhor desempenho também para a CSSPQs^[49]. E a partir das Figuras 43g e 43h é possível observar a morfologia obtida para a amostra PANI/MWCNT/Cu_xS. Nesta imagem pode-se observar uma estrutura de difusão quando a amostra é dopada com MWCNT. Esta estrutura homogênea é um indicativo que o MWCNT está ligado a PANI sem separação interfacial. A ligação covalente entre a PANI e o MWCNT é esperado para melhorar a transferência de carga entre estes compostos^[130].

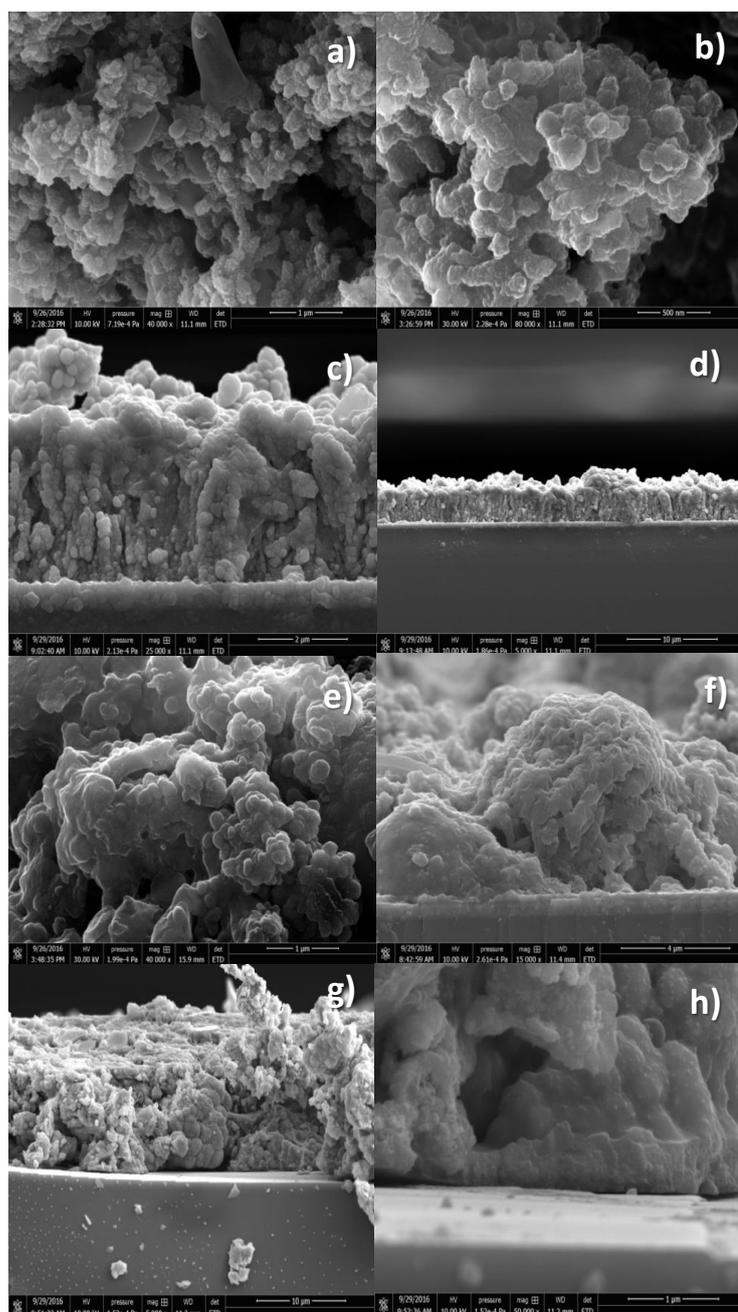


Figura 43. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para os filmes de PANI (a e b), Cu_xS (c e d), PANI/ Cu_xS (e e f) e PANI/MWCNT/ Cu_xS (g e h) depositados sobre o substrato de FTO eletroquimicamente.

4.2.3.5 Voltametria cíclica para os CE PANI/ Cu_xS -CTM

De maneira a entender e verificar a atividade electrocatalítica e capacidade de transferência de elétrons dos diferentes CEs produzidos foram realizadas medidas de Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Electroquímica.

A Figura 44 apresenta as curvas de voltametria cíclica obtidas para os diferentes CEs de PANI, PANI/Cu_xS, PANI/MWCNT/Cu_xS, Cu_xS e Pt.

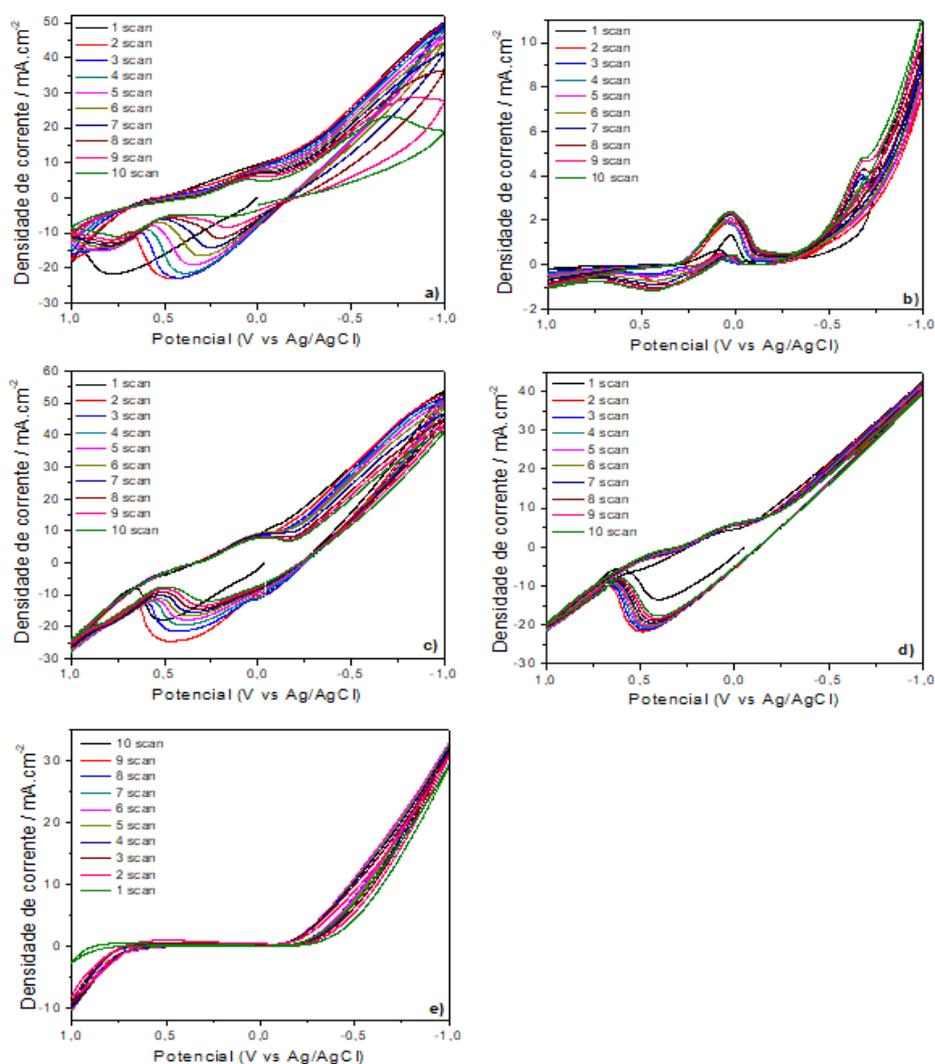


Figura 44. Voltamogramas cíclicos das amostras de CEs, em solução de sulfito de sódio 0,1 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 50mV.s⁻¹: a) PANI/Cu_xS, b) PANI, c) PANI/MWCNT/Cu_xS, d) Cu_xS filme e e) Pt.

A Figura 44 apresenta os voltamogramas cíclicos dos CE de Cu_xS, PANI/Cu_xS, PANI/MWCNT/Cu_xS, PANI e Pt. Na literatura, embora as espécies químicas e mecanismos químicos exatos envolvidos em um eletrólito polissulfeto são complicados e atualmente não muito bem compreendidos, foi relatado que S²⁻ está relacionado com a recuperação do buraco

num sistema fotoeletroquímico^[131]. Os pontos quânticos oxidados são reduzidos de volta por íons S^{2-} no eletrólito, a presença de enxofre reage simultaneamente com S^{2-} , levando à formação de polissulfeto (S_n^{2-} , $n = 2-5$), e os íons S_n^{2-} produzidos são então reduzidos no CE; o S_n^{2-} atua como um receptor de elétrons para receber elétrons do CE. Assim, reações redox tanto no fotoânodo quanto no CE podem ser representados através das seguintes reações: ^[132,133]



Os picos das curvas dos voltamogramas cíclicos podem explicar um pouco a reação catalítica na interface CE/eletrólito. Das curvas de voltametria cíclica podemos determinar a densidade de corrente do pico catódico (J_{pc}) e os potenciais de pico catódico (V_{pc}) que são vitais para o desempenho do CEs e da CSSPQ, em que a J_{pc} é positivamente correlacionada com a velocidade da reação do catalisador e o V_{pc} é inversamente proporcional a atividade electrocatalítica dos CEs. Uma alta J_{pc} indica uma boa capacidade electrocatalítica para o CE no eletrólito S^{2-}/S_n^{2-} . Os dados foram retirados do 2º ciclo da voltametria cíclica. O CE PANI/MWCNT/Cu_xS mostra uma maior J_{pc} (Tabela 3) quando comparado com os demais CE na Figura 5 indicando que o CE PANI/MWCNT/Cu_xS efetivamente agiu como um bom catalisador na reação dos pares redox S^{2-} / S_n^{2-} . Além disso, o J_{pc} do CE de Pt é menor do que a do CE de Cu_xS. Isto indica que o CE Cu_xS tem uma melhor capacidade electrocatalítica do que a do CE Pt por causa da sua seletividade e forte adsorção de compostos de enxofre sobre a superfície do CE da Pt. Os CE Cu_xS, PANI/Cu_xS e PANI/MWCNT/Cu_xS têm um V_{pc} semelhante, mas este é menor do que o do eletrodo de Pt, indicando a excelente capacidade electrocatalítica dos CE Cu_xS, PANI/ Cu_xS e PANI/MWCNT/ Cu_xS eletrólito S^{2-}/S_n^{2-} . Embora o V_{pc} do CE PANI provou ser comparável aos dos demais CEs acima mencionados, a atividade catalítica de PANI ainda é ruim devido a sua baixa J_{pc} ^[37,131,134]. Outra razão possível para o

aumento na atividade catalítica dos CEs inclui a nanoestrutura tendo uma maior área superficial e isto pode aumentar a atividade catalítica dos CE para redução do polissulfeto.

Tabela 3. Valores de V_{pc} e J_{pc} para as diferentes amostras de CEs PANI, PANI/Cu_xS, PANI/MWCNT/Cu_xS, Cu_xS, Pt e Cu.

Amostra	V_{pc} (V)	J_{pc} (mA cm²)
PANI	0,46	-0,56
PANI/Cu_xS	0,47	-23,06
PANI/MWCNT/Cu_xS	0,47	-24,43
Cu_xS	0,48	-21,51
Pt	0,54	-0,02

4.2.3.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para os CE PANI/Cu_xS/CTM

Para investigar a dependência do desempenho das CSSPQs utilizando diferentes CEs com o par redox de polissulfeto, realizou-se uma análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Para comparação, CEs de Pt e Cu foram também medidos nas mesmas condições. A Figura 45 apresenta os gráficos de Nyquist e os gráficos de fase (*Bode Phase*) para as CSSPQs utilizando os diferentes CEs produzidos.

A Figura 45a apresenta os gráficos de Nyquist para as CSSPQs utilizando os diferentes CEs produzidos. Para comparação, CEs de Pt e Cu foram também medidos nas mesmas condições. Os valores correspondentes são dados na Tabela 4, na qual, a resistência em série (R_s) nas CSSPQs, é a intercepção diferente de zero no eixo real do gráfico de impedância, o que indica a resistência entre o do FTO/TiO₂ e o FTO/CE as R_{ct} é a resistência de transferência de elétrons na interface CE/eletrólito. Os dados obtidos de resistência em série (R_s) para as

diferentes amostras de CSSPQs são 39,90; 85,65; 53,33; 54,97; 47,96 e 53,67 $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ para as amostras com os CE de PANI, PANI/Cu_xS, PANI/MWCNT/Cu_xS, Cu_xS, Pt e Cu, respectivamente [49,50,97].

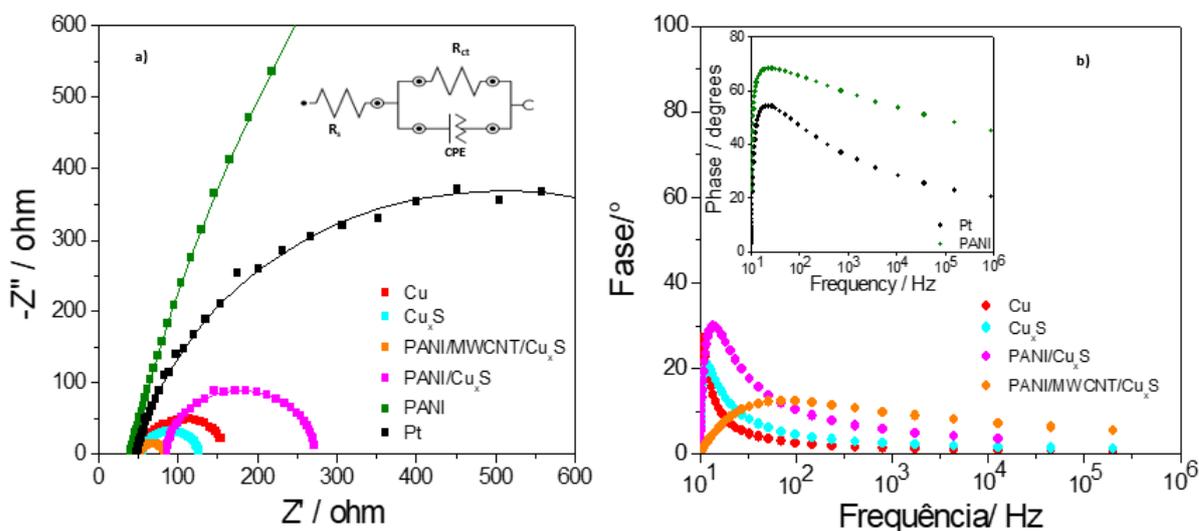


Figura 45. a) Gráfico de Nyquist e b) *Bode plots* para as CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI, PANI/Cu_xS, PANI/MWCNT/Cu_xS, Cu_xS, Pt e Cu.

As amostras de CSSPQs com base nos CEs PANI, PANI/Cu_xS, PANI/MWCNT/Cu_xS, Cu_xS, Pt e Cu exibiram um R_{ct} de 5487,70; 188,16; 31,69; 72,23; 914,48 e 108,91 $\Omega \text{ cm}^{-2}$. Os valores de R_{ct} encontrados para o dispositivo montado com o CE de PANI/MWCNT/Cu_xS mostraram se os menores valores entre as CSSPQs acima mencionadas, devido à sua melhor capacidade eletrocatalítica com o eletrólito S^{2-}/S_n^{2-} . Isso indica que a capacidade eletrocatalítica desse CE é consideravelmente melhor do que os outros. Além disso, um valor mais baixo de R_{ct} geralmente corresponde a uma melhoria na atividade eletrocatalítica do CE, resultando em uma aceleração do processo de transferência de elétrons maior na interface eletrólito/CE [49,50]. Com isso, as CSSPQs contendo esse CE (PANI/MWCNT/Cu_xS) apresentarão provavelmente um melhor desempenho fotovoltaico quando comparado aos demais CEs produzidos neste trabalho.

A Figura 45b mostra o gráfico das fases (*Bode Plots*) para as diferentes amostras. O tempo de vida dos elétrons no fotoanodo pode ser avaliada a partir da equação 6, apresentada anteriormente. Onde $f_{\text{máx}}$ é a frequência máxima obtida pra cada amostra a partir do gráfico de fases (*Bode Plots*). Os dados obtidos para τ_e estão resumidos na Tabela 4, onde podemos observar que a QDSSCS utilizando o CE PANI/MWCNT/Cu_xS apresentou o maior valor de tempo de vida do elétron. Dessa maneira, um aumento do tempo de vida dos elétrons indica a redução da taxa de recombinação de elétrons com o eletrólito de polissulfeto [98].

Tabela 4. Dados de EIS das CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI, PANI/Cu_xS, PANI/MWCNT/Cu_xS, Cu_xS, Pt e Cu.

Amostra	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	τ_e (ms)
PANI	39,90	5487,70	39,25
PANI/Cu_xS	85,65	188,16	31,40
PANI/MWCNT/Cu_xS	53,33	31,69	141,31
Cu_xS	54,97	72,23	23,55
Pt	47,96	914,48	39,28
Cu	53,67	108,91	15,71

4.2.3.7 Medidas fotovoltaicas para as CSSPQs utilizando os CE PANI/Cu_xS/CTM

Em seguida foram montadas as CSSPQs utilizando os diferentes CEs produzidos nesta fase do trabalho.

A Figura 46 apresenta as medidas das curvas de JxV das células solares sensibilizadas por pontos quânticos CdS/ZnS utilizando diferentes CEs.

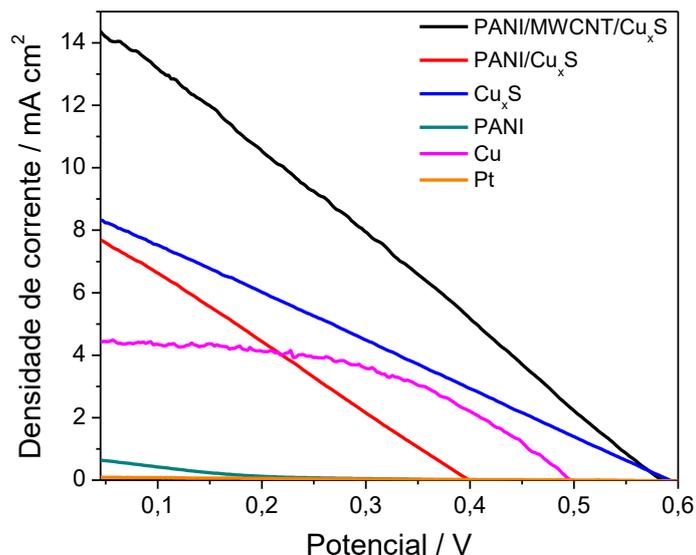


Figura 46. Curvas JxV das CSSPQs fabricadas com diferentes CEs PANI, PANI/Cu_xS, PANI/MWCNT/Cu_xS, Cu_xS, Pt e Cu sob a iluminação padrão.

A Figura 46 mostra as curvas JxV das CSSPQs sensibilizadas por CdS/ZnS com vários CEs diferentes utilizando como eletrólito S^{2-}/S_n^{2-} sob a irradiação de 100 mW cm^{-2} . As eficiências de conversão de energia (η) para as CSSPQs utilizando como CE PANI, PANI/Cu_xS, PANI/MWCNT/Cu_xS, Cu_xS, Pt e Cu são 0,05%, 1,99%, 2,39%, 1,09%, 0,01% e 0,93%, respectivamente. Os seus parâmetros de desempenho fotovoltaicos relacionados estão listados na Tabela 5. As CSSPQs que utilizaram como CE a Pt e a PANI exibiram baixas J_{sc} (densidade de corrente) de 0,104 e 0,697 mA cm^{-2} , devido à forte absorção de S^{2-} na sua superfície, o que reduz a atividade catalítica superficial da Pt e da PANI ^[49,50]. Porém, ainda assim, a PANI mostrou melhor atividade catalítica e menor resistência a transferência de cargas do que a Pt quando utilizado o S^{2-}/S_n^{2-} como eletrólito, o que também pode ser observado nas curvas da voltametria cíclica das amostras. As CSSPQs utilizando como CE Cu_xS e PANI/Cu_xS apresentaram eficiências de conversão de energia (η) de 1,09% e de 1,99%, sendo estes resultados superiores às CSSPQs utilizando a Pt e a PANI como CE. A razão para a melhoria no desempenho para as CSSPQs possivelmente resulta dos CEs contendo Cu_xS funcionarem

melhor com o eletrólito de polissulfeto, melhorando a condutividade do CE e servindo ainda como proteção para a polianilina. Simultaneamente, o polissulfeto adsorvido sobre a superfície dos PQs CdS/ZnS, também desempenha o papel de receptor de elétrons provenientes do CE para se obter uma melhor taxa de recuperação de buracos e, por conseguinte, um maior coeficiente de conversão de energia do dispositivo. Além disso, uma alta atividade electrocatalítica e uma maior condutividade fornecida pelo efeito catalítico sinérgico da PANI e do Cu_xS , também aumentam a velocidade de difusão do par redox $\text{S}^{2-} / \text{S}_n^{2-}$ [49,50].

Ainda na Figura 46 também podemos notar que a eficiência de conversão de energia (η) da CSSPQs utilizando como CE PANI/MWCNT/ Cu_xS mostrou-se superior aos demais dispositivos fotovoltaicos utilizando diferentes CEs. Este apresentou uma eficiência de conversão de energia (η) de 2,39% e uma densidade de corrente (J_{sc}) de 14,82 mA cm^{-2} . Este valor está relacionado com a dopagem com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) da PANI. Pois a dopagem da PANI com MWCNT melhora a capacidade de transferência de elétrons pois apesar da PANI ter um excelente comportamento redox ainda apresenta capacidade de transferência de carga relativamente baixa, tornando necessário a sua dopagem por MWCNT que melhoram a sua condução elétrica. E devido a ligação $-\text{NH}-$ da polianilina com a ligação $-\text{C}=\text{C}-$, os elétrons do circuito externo podem ser facilmente coletados pelo C e transferidos para a estrutura conjugada do polímero condutor, aumentando assim eficiência de conversão de energia pelas CSSPQs [49,50,130].

Tabela 5. Parâmetros do desempenho fotovoltaico das CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI, PANI/Cu_xS, PANI/MWCNT/Cu_xS, Cu_xS, Pt e Cu.

Amostra	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm⁻²)	FF (%)	η(%)
PANI	0,28±0,06	0,64±0,02	27,90±0,02	0,05±0,01
PANI/Cu_xS-CTM	0,50±0,01	9,16±0,05	43,18±0,03	1,99±0,02
PANI/ MWCNT/Cu_xS	0,58±0,03	14,38±0,01	28,65±0,06	2,39±0,04
Cu_xS	0,54±0,02	8,31±0,02	25,18±0,01	1,13±0,03
Pt	0,48±0,08	0,09±0,05	23,25±0,02	0,01±0,01
Cu	0,49±0,01	4,44±0,01	41,93±0,02	0,91±0,02

Além disso, também podemos observar na Tabela 5 para as amostras de CSSPQs utilizando os CE PANI/ MWCNT/Cu_xS e Cu_xS apresentaram valores de V_{oc} mais elevados que as demais amostras, indicando assim também uma melhor separação de cargas nas interfaces da célula, menos efeitos de recombinação de elétrons e menor resistência a transporte de elétrons por parte da interface CE/eletrólito. Porém ainda, podemos observar para todas as CSSPQs nesse trabalho, um baixo valor de fator de preenchimento (FF) para as amostras, indicando assim que melhorias são necessárias para melhorar a eficiência de conversão dessas células, uma vez que baixos valores de FF e o V_{oc}, são indicativos claros que a CSSPQs apresenta problemas de recombinação de portadores, resistência parasítica e/ou outras características elétricas não ideais para o bom funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos [37,135].

Outra característica observada para as CSSPQs neste trabalho, foi que as células solares que apresentaram maiores valores de V_{oc}, também apresentaram menores valores de R_s e R_{ct} (Tabela 5), indicando assim uma transferência de elétrons mais fácil e resistência interna menor entre as interfaces desses dispositivos [35,49,50,97].

A Figura 47 mostra as curvas obtidas de densidade de corrente em função do tempo intercalando ciclos de claro (*light on*) e escuro (*light off*) em intervalos de 30 segundos para as CSSPQs utilizando os CEs de PANI/MWCNT/Cu_xS, PANI/Cu_xS, Cu_xS, PANI, Cu e Pt.

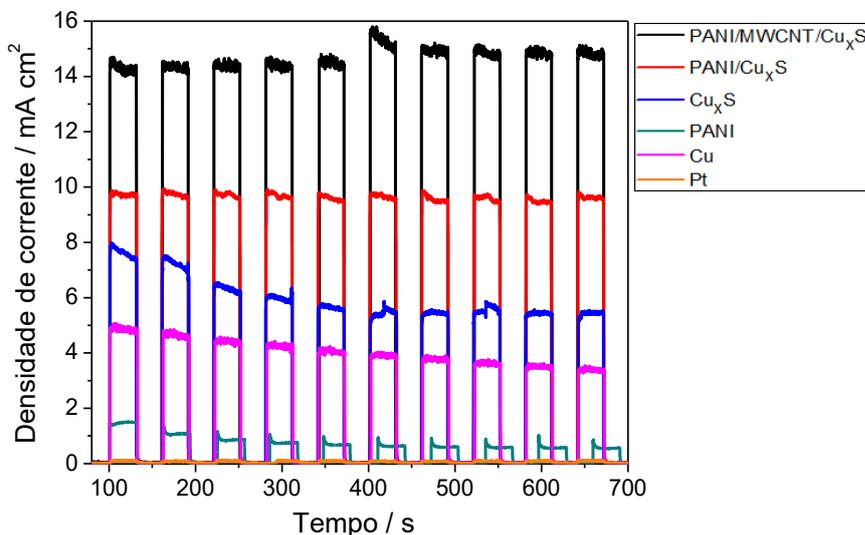


Figura 47. Curvas de Densidade de corrente das CSSPQs utilizando os diferentes CEs em função do tempo em 10 ciclos de claro (*light on*) e escuro (*light off*) em intervalos de 30 segundos

Pode se observar na Figura 47 que para as amostras de CSSPQs utilizando CEs PANI/MWCNT/Cu_xS e PANI/Cu_xS não foi registrado nenhum atraso no tempo de ligar a célula solar, o que demonstra que estes CEs são eficientes na coleta dos elétrons e redução das espécies S²⁻. Sob irradiação constante, é observado nos estados ligados (*light on*) uma ligeira atenuação da densidade de fotocorrente, sugerindo um mecanismo de difusão dos pares redox S²⁻/S_n²⁻. Além disso, os ciclos de claro e escuro (*light on e light off*) podem ser empregados para avaliar a capacidade de “partida” de uma CSSPQs. Após vários ciclos de claro e escuro, o ideal é que a célula permaneça como em seu nível inicial, ou seja, que não exista variação na fotocorrente da célula, sendo isto um pré-requisito essencial para a aplicação das CSSPQs, indicando assim também a estabilidade da célula ao longo das medidas realizadas.^[37,49,50,96,130,135] Embora os testes realizados neste trabalho tiveram apenas a duração de 700 segundos de exposição das

células sob a irradiação de luz, estes resultados preliminares sugerem uma relativamente boa estabilidade para as células empregando PANI/MWCNT/Cu_xS-CTM e PANI/Cu_xS-CTM como CEs nas CSSPQs.

4.2.4 Conclusões parciais

CEs a base de PANI foram preparados por eletrodeposição, por um método de síntese fácil, que se mostrou eficiente na aplicação em CSSPQs. Foi observado, através das espectroscopias de FTIR-ATR e DRX, que a polianilina encontra-se na fase sal esmeraldina. A adição de um filme de Cu_xS confirmado por estas técnicas, possibilitou um aumento da atividade eletrocatalítica desses CEs com consequente melhora da eficiência de conversão de energia quando utilizados nas CSSPQs.

Os resultados fornecidos pela DRX mostraram que existe uma mistura de fases de Cu metálico e Cu_xS para o filme de sulfeto de cobre presente nos CEs contendo o filme de Cu_xS. Através das micrografias verificou-se uma morfologia que favorece a permeação do eletrólito S²⁻/S_n²⁻, acelerando o transporte de carga, e melhorando o desempenho da CSSPQs.

Os resultados de voltametria cíclica mostraram que o CE PANI/MWCNT/Cu_xS apresenta uma melhor atividade eletrocatalítica que os demais materiais pois apresentou um J_{pc} maior que a dos demais CEs. Os dados obtidos pela Espectroscopia de Impedância mostraram que a CSSPQs utilizando o CE PANI/MWCNT/Cu_xS apresentaram menores valores de R_s e R_{ct} o que indica uma melhor atividade eletrocatalítica do CE, resultando em uma aceleração do processo de transferência de elétrons maior na interface eletrólito/CE. Esses resultados são confirmados com o melhor desempenho fotovoltaico ($\eta = 2,39$) apresentado para as CSSPQs com o CE PANI/MWCNT/Cu_xS e relação aos demais CEs produzidos nesta etapa do trabalho.

4.3 Estudo da incorporação de PCs na PANI para produção de CEs para CSSPQs

4.3.1 Síntese e caracterização dos pontos de carbono

Nessa etapa do trabalho, onde pontos carbono são incorporados a PANI, somente foi utilizado o agente ligante de superfície **4-aminotiofenol (4-AMF)**, uma vez que este tem apresentado ao longo de todo o trabalho um melhor desempenho fotovoltaico ao produzir CEs para as CSSPQs CdS/ZnS.

Inicialmente foram sintetizados os pontos de carbono utilizando diferentes precursores. Na Tabela 6 temos resumidos os nomes e precursores de cada um dos PCs sintetizados. Lembrando que todas as amostras foram sintetizadas a 270°C por 120 min. Em atmosfera de argônio.

Tabela 6. Resumo das amostras de pontos de carbono sintetizadas.

Amostra	Precursores
PCs	Ácido tartárico
NPCs	Ácido tartárico e Hexametenotetramina (HMTA)
NSPCs	Ácido tartárico e Glutationa (GSH)

4.3.1.1 Espectroscopia Infravermelho pro Transformada de Fourier e Espectroscopia de fotoelétrons para os pontos de carbono sintetizados

Para investigação da composição e dos grupos funcionais superficiais nos pontos de carbono foram utilizadas de forma conjunta as técnicas de Espectroscopia infravermelho (FTIR) e Espectroscopia de fotoelétrons (XPS). Na Figura 48 temos apresentadas os espectros de FTIR e XPS das amostras de PCs.

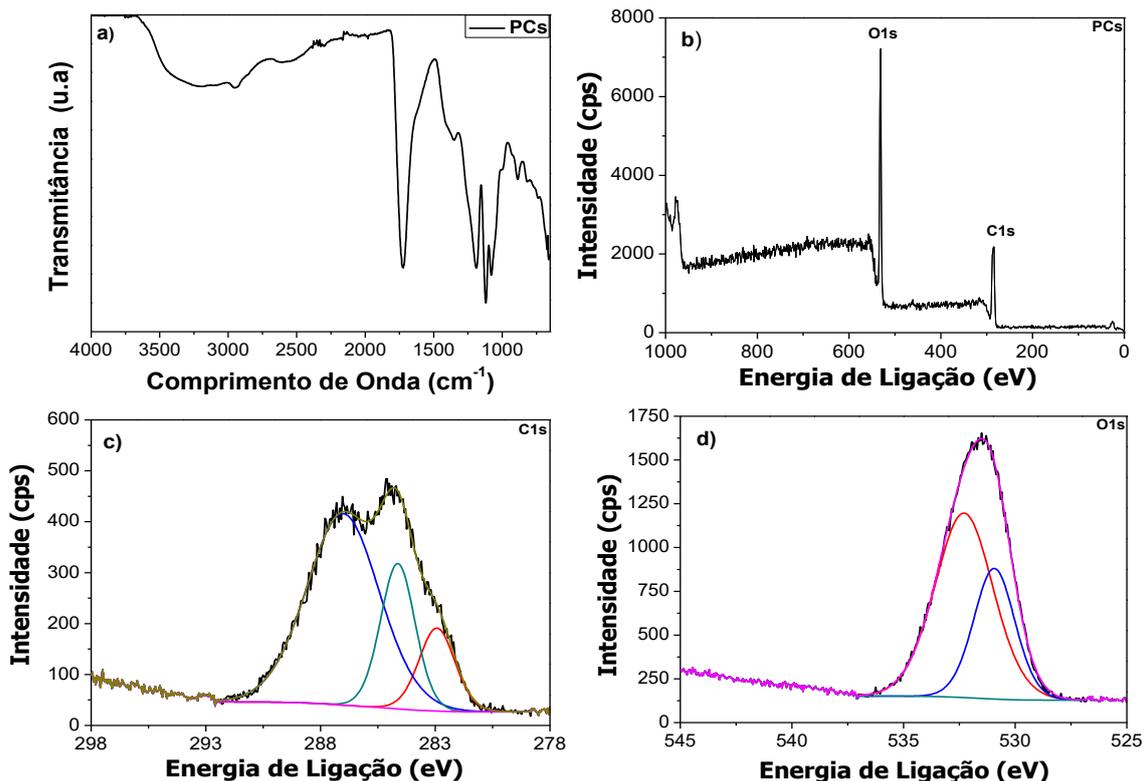


Figura 48. a) Espectro de Infravermelho dos PCs. b) Espectro de XPS exploratório dos PCs. c) e d) Espectro de alta resolução dos PCs.

Na Figura 48a podemos observar as principais vibrações observadas no espectro de infravermelho dos PCs que correspondem a vibrações de grupos funcionais oxigenados, e o que está de acordo também com os dados apresentados no espectro exploratório de XPS dos PCs na Figura 49b que apresenta picos referentes a carbono e oxigênio. Na Figura 48a observamos uma banda larga muito energética entre $3500\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ que podemos atribuir a grupos hidroxilas presentes nos PCs. A banda identificada em 2950 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico referente a C-H de CH_3 e esses dois estiramentos podem ser confirmados nas Figuras 48c e 48d espectros de alta resolução de XPS com picos em $530,95$ e $284,6\text{ eV}$ respectivamente [136-138]. Podemos ainda observar um estiramento intenso em 1710 cm^{-1} atribuído a carbonila que também pode ser confirmado em $532,3\text{ eV}$ no espectro de XPS de alta resolução. A presença de hidroxilas e carbonilas de modo simultâneo sugere a presença de

ácidos carboxílicos na superfície dos PCs assim como de grupos funcionais álcoois o estiramento simétrico referente a grupos ésteres em 1186 cm^{-1} [85,138,139,140].

A Figura 49 apresenta os espectros de XPS e FTIR da amostra NPCs como forma de analisarmos também os grupos funcionais presentes na superfície dessa amostra.

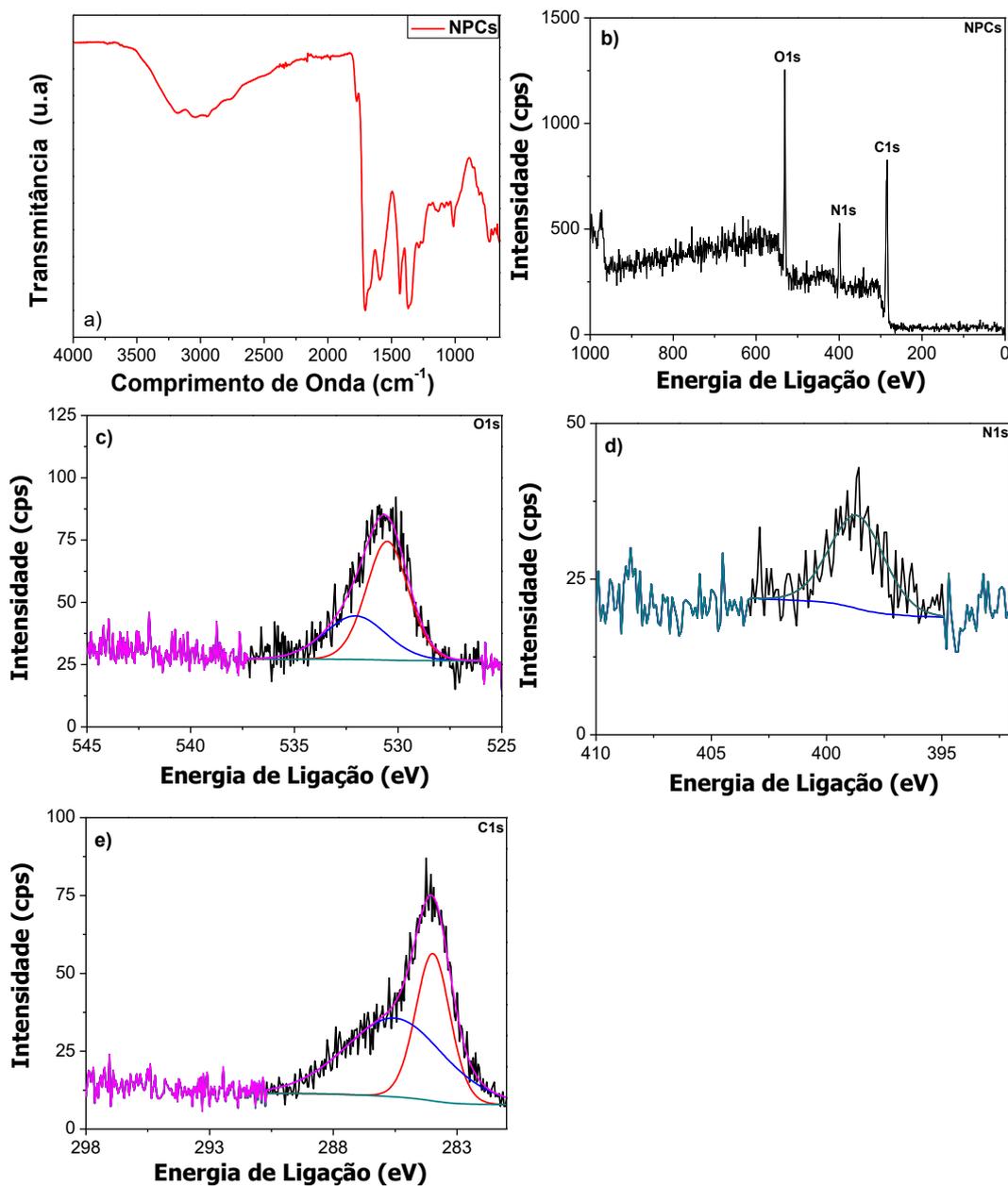


Figura 49. a) Espectro de Infravermelho dos NPCs. b) Espectro de XPS exploratório dos NPCs. c) Espectro de alta resolução de XPS O1s dos NPCs, d) Espectro de alta resolução de XPS N1s dos NPCs e e) Espectro de alta resolução de XPS C1s dos NPCs

Podemos observar na Figura 49 que diferentemente dos PCs os NPCs apresentam no espectro exploratório de XPS um pico referente a nitrogênio. Na Figura 49a os NPCs apresentam estiramento de grupos O-H entre 3500-2900 cm^{-1} e o estiramento intenso em 1710 cm^{-1} referente a carbonila, estes dados podem ser confirmados também com os picos em 530,5 e 532,05 eV presentes no espectro de alta resolução de XPS de oxigênio na figura 49c [85,139,141]. O estiramento N-H pode ser evidenciado pelo afinamento da banda em entre 3300-3000 cm^{-1} indicando a presença de grupos funcionais amina nos NPCs assim como o dobramento de N-H em 1597 cm^{-1} de aminas observados no espectro de XPS de alta resolução N1s na Figura 49d confirmando assim a efetividade da incorporação de grupos nitrogenados na composição dos NPCs [139,142].

Na Figura 50 podemos observar os espectros de FTIR e XPS para a amostra NSPCs e identificar que assim tal qual como nos NPCs observamos no espectro de XPS a presença de grupos nitrogenados, além de observar também, para os NSPCs, uma faixa de menor energia, um pico referente a grupos contendo átomos de enxofre. Na Figura 50a podemos notar no espectro infravermelho a presença de grupos oxigenados como hidroxilas, carbonilas em 3500-3000 e 1708 cm^{-1} o que concorda com o precursor utilizado e com o XPS de alta resolução O1s na Figura 50c que em 531,1 eV exibe o pico referente a C-OH o que confere aos NSPCs grupos ácidos carboxílicos e álcoois em sua estrutura [85,137,140]. Ainda sobre o XPS de alta resolução O1s observa-se a presença do pico atribuído a O-S em 529,8 eV que assim como mostra os picos em 162,3 e 163,4 eV no espectro de alta resolução de enxofre S2p na Figura 50d referentes a $\text{CH}_3\text{-S}$ e C-S mostram que houve a incorporação de enxofre nos NSPCs. A verificação de grupos contendo enxofre é bastante difícil via FTIR, por isso a importância de usar o XPS para verificar a incorporação de enxofre nos pontos de carbono [141,143]. Os grupos nitrogenados foram verificados por meio do estiramento N-H entre 3300-3000 cm^{-1} , do dobramento N-H em 1592 cm^{-1} e do estiramento C-N em 1170 cm^{-1} que indicam a presença de grupos aminas na

superfície dos NSPCs, via XPS de alta resolução de nitrogênio N1s na Figura 50e observamos apenas o pico relativo a C=N em 398,8 eV [85,139,140,142,144].

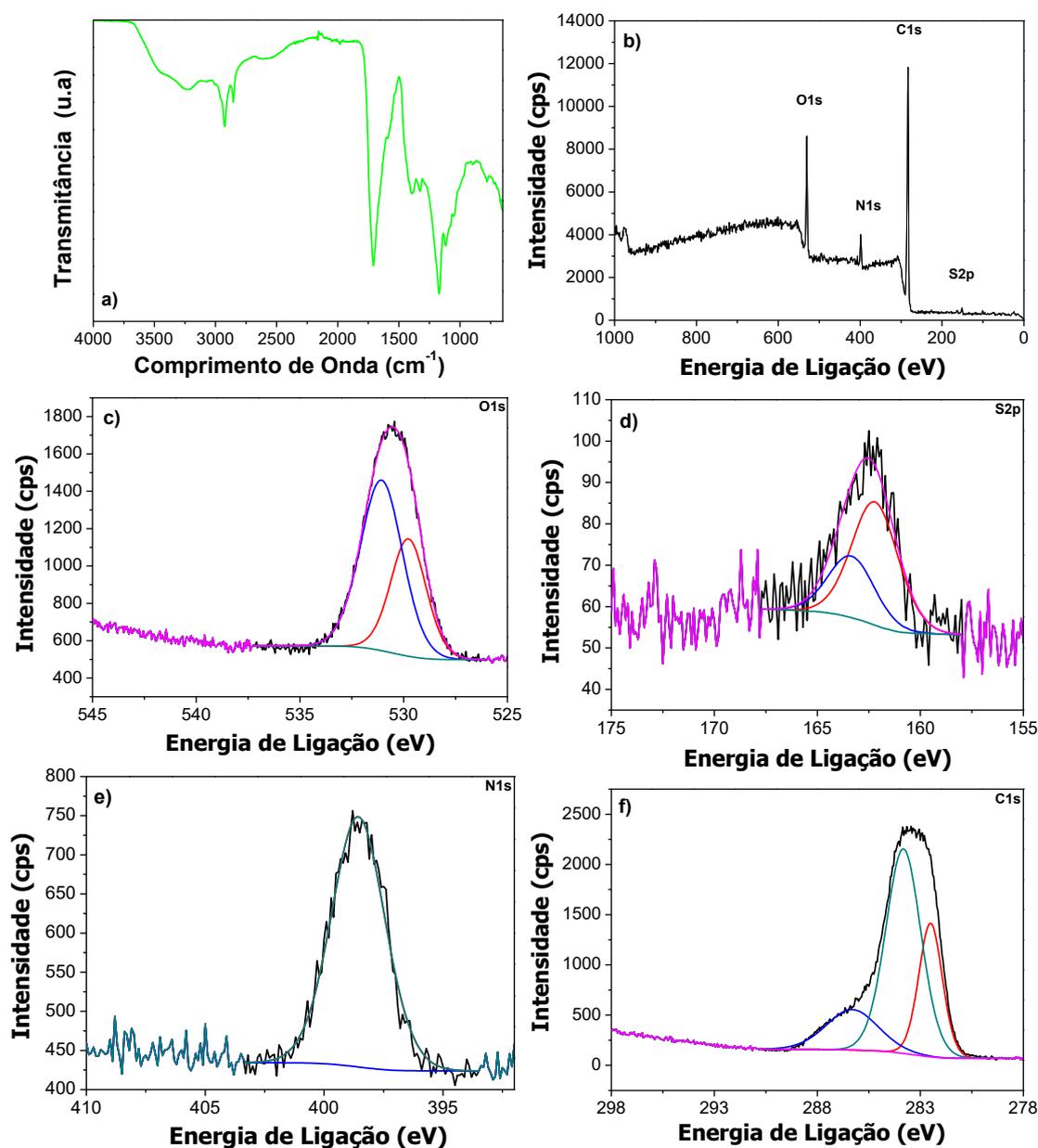


Figura 50. a) Espectro de Infravermelho dos NSPCs. b) Espectro de XPS exploratório dos NSPCs. c) Espectro de alta resolução de XPS O1s dos NSPCs, d) Espectro de alta resolução de XPS S2p dos NSPCs, e) Espectro de alta resolução de XPS N1s dos NSPCs e f) Espectro de alta resolução de XPS C1s dos NSPCs.

Ainda por Espectroscopia de XPS podemos avaliar a composição dos materiais preparados. Na Tabela 7 estão apresentadas as composições percentuais de cada umas das amostras de pontos de carbono.

Tabela 7. Composição percentual por XPS dos pontos de carbono sintetizados.

Amostra	C%	N%	O%	S%
PCs	59,12	0	40,88	0
NPCs	70,47	8,83	20,7	0
NSPCs	81,32	5,17	12,64	0,87

Podemos observar na Tabela 7 que a medida que introduzimos grupos incorporadores na superfície das nanopartículas ocorre uma diminuição da quantidade de oxigênio e um aumento na concentração de carbono simultaneamente a incorporação de grupos nitrogenados e contendo enxofre o que acarreta em mudanças nas propriedades ópticas dos materiais conforme podemos ver posteriormente nos espectros de UV-Vis e PL de cada umas das amostras.

4.3.1.2 Espectroscopia de UV-Vis e Espectroscopia de Fotoluminescência para os pontos de carbono sintetizados

A Figura 51 traz os espectros de UV-Vis e fotoluminescência das amostras PCs, NPCs e NSPCs.

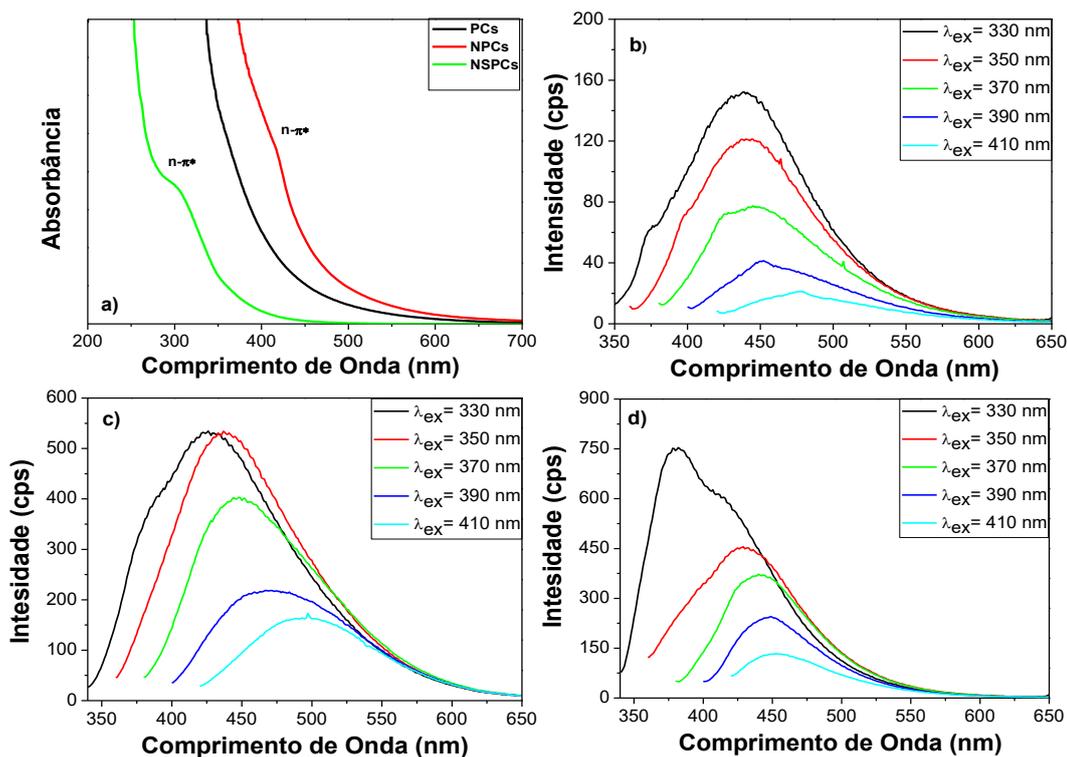


Figura 51. a) Espectros UV-Vis das amostras de pontos de carbono. Espectros de fotoluminescência de b) PCs, c) NPCs e d) NSPCs.

A partir dos espectros de UV-Vis na Figura 51a é possível observar as faixas de absorção e as transições eletrônicas dos PCs podemos observar que a medida que novos elementos são incorporados aos PCs, como o enxofre e o nitrogênio, há um aumento na faixa de absorção desses materiais [77,138,145]. Nas Figuras 51b-51d, nos espectros de fotoluminescência desses materiais podemos observar que as amostras apresentam a banda máxima de emissão na região do azul do espectro eletromagnético, além disso, também é possível observar o deslocamento das bandas para maiores comprimentos de onda no espectro eletromagnético com o aumento do comprimento de onda de excitação. Este deslocamento no comprimento de onda, pode estar relacionado com a presença de diferentes grupos superficiais orgânicos presentes na superfície dos pontos de carbono [145,146]. Estes grupos podem gerar estados intermediários entre os orbitais HOMO e LUMO dos pontos de carbono, provocando emissão em maiores intervalos do espectro eletromagnético. Podemos observar também que a

incorporação dos pontos de carbono com heteroátomos, como nitrogênio e enxofre, mostrou mudanças consideráveis nas propriedades ópticas dos pontos de carbono como dependência do comprimento de onda de excitação na emissão desses materiais.

Na Tabela 8 estão apresentados os valores de rendimento quânticos de cada umas das amostras de pontos de carbono em relação ao padrão (Sulfato de Quinina).

Tabela 8. Valores Φ_f para os pontos de carbono.

Amostra	PLQY (%)
PCs	3,24
NPCs	4,88
NSPCs	17,83
Padrão	54,00

Podemos observar na Tabela 8 que as amostras apresentaram um aumento do rendimento quântico de fotoluminescência (Φ_f) com a incorporação de grupos funcionais na superfície dos pontos de carbono. Esse aumento do Φ_f pode ser atribuído aos estados de superfície intermediários provocados pela por esses novos grupos introduzidos conforme mostramos anteriormente nos dados de Espectroscopia de XPS [77,139,147].

4.3.2 CEs PANI com pontos de carbono incorporados

Em seguida, a partir dos pontos de carbono sintetizados, foram produzidos os CEs PANI/pontos de carbono/ Cu_xS para aplicação na CSSPQs CdS/ZnS. Para esta etapa do trabalho foi utilizado o ligante de superfície 4-Aminotiofenol (4-AMF). Os PCs foram incorporados a PANI como maneira de melhorar as propriedades eletrocatalíticas desses materiais e produzir CEs mais eficientes para dispositivos fotovoltaicos. Como uma boa maneira de verificar a capacidade de transferência de elétrons dos CEs produzidos, foram realizadas análises por meio

das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

4.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura para os CEs PANI com pontos de carbono incorporados

A técnica de MEV foi utilizada como forma de avaliar a influência da incorporação dos pontos de carbono na PANI e verificar a morfologia da PANI após a incorporação desses materiais.

Na Figura 52 podemos observar as imagens de MEV para a PANI com os pontos de carbono incorporados.

Podemos observar na Figura 52a morfologia obtida para cada um dos filmes de PANI. Podemos observar que a incorporação das amostras NPCs e NSPCs na PANI produziu amostras mais homogêneas, com tamanho de partículas menores e com melhor distribuição do que nas demais amostras. O menor tamanho das partículas e dos aglomerados, produz maior áreas superficiais, fornecendo altas regiões eletroativas e curto caminho de difusão, o que melhora a atividade catalítica desses materiais, e facilita a transferência de elétrons do CE para o eletrólito [49,50,97].

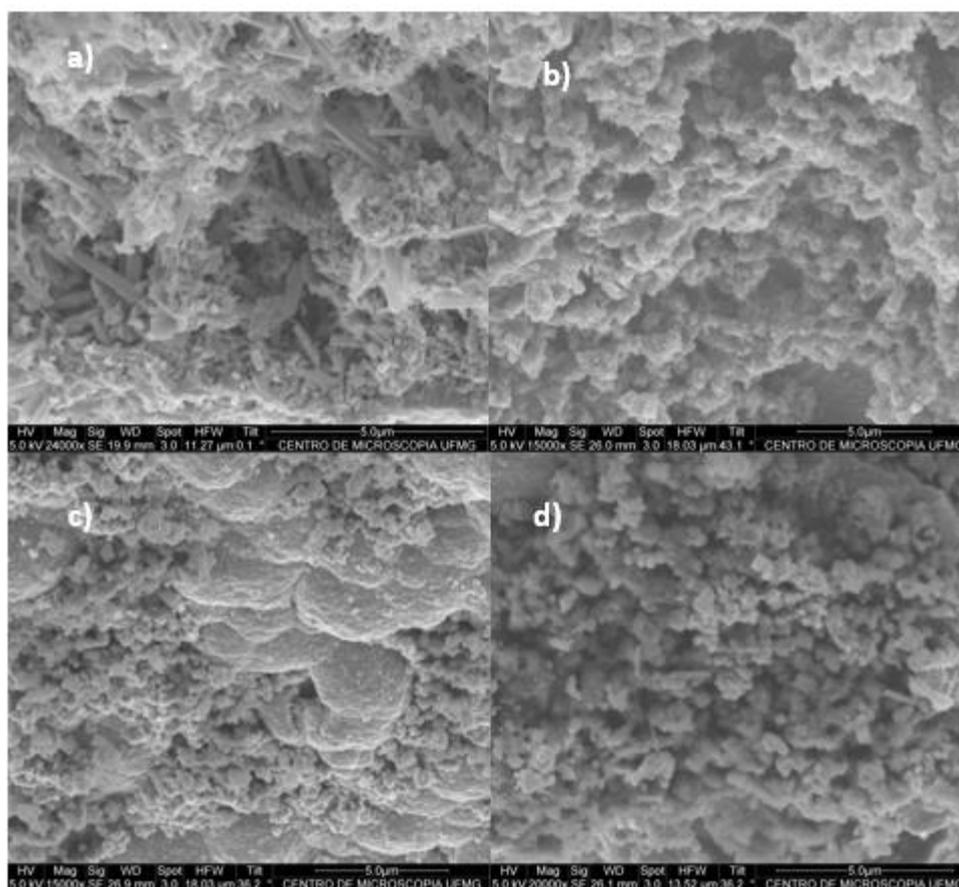


Figura 52. Imagens de MEV para os filmes de a) PANI b) PANI/NPCs, c) PANI/PCs e d) PANI/NSPCs depositados eletroquimicamente sobre o substrato de FTO.

4.3.2.2 Voltametria cíclica dos CEs PANI com pontos de carbono incorporados

A Figura 53 apresenta as voltametrias cíclicas obtidas pra cada um dos CEs PANI/pontos de carbono/ Cu_xS fabricados neste trabalho.

Nesta etapa do trabalho, as voltametrias cíclicas também foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos: RE: Ag/AgCl, WE: amostra depositada no FTO e CE: fio de Pt, utilizando um solução de sulfito de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. Além de avaliar, a transferência de elétrons e atividade eletroquímica dos CEs, a voltametria cíclica com multiciclos sucessivos avalia também a estabilidade eletroquímica dos CEs. A partir das VC observadas pode ser observar então a degradação dos CE ao longo dos ciclos. A partir dos resultados obtidos, podemos observar que os CEs sofreram degradação ao longo de toda a

análise. A partir das curvas de voltametria cíclica podemos determinar a densidade de corrente do pico catódico (J_{pc}) e os potenciais de pico catódico (V_{pc}) retirados da 2 ciclo de varredura de cada umas das amostras de CEs.^[37,131,134]

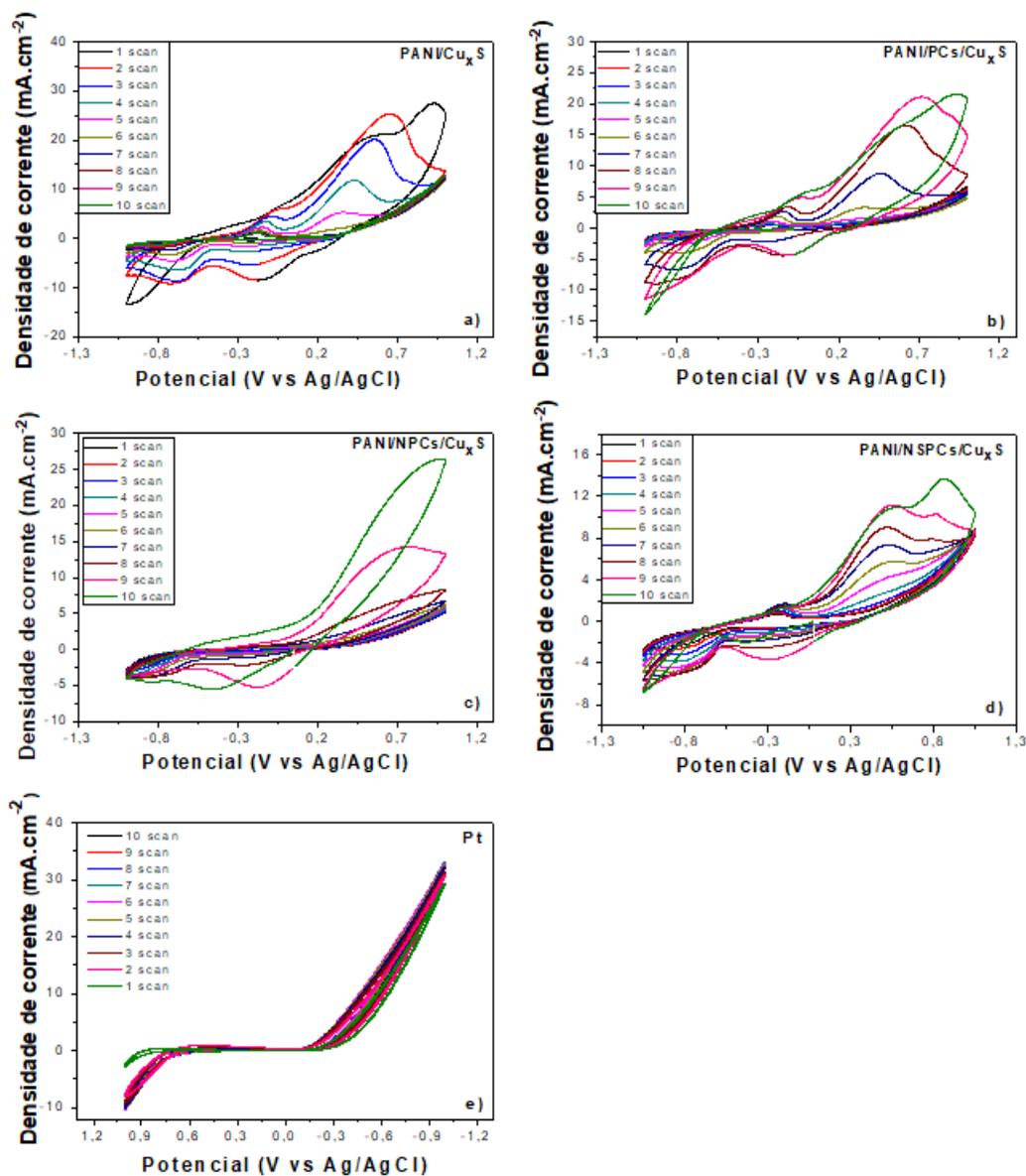


Figura 53. Voltamogramas cíclicos das amostras de CEs, em solução de sulfito de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} : a) PANI/ Cu_xS , b) PANI/PCs/ Cu_xS , c) PANI/NPCs/ Cu_xS , d) PANI/NSPCs/ Cu_xS e e) Pt.

Podemos observar, a partir da Tabela 9, que o CE PANI/NPCs/ Cu_xS apresentou um elevado valor de J_{pc} quando comparado as demais CEs indicando assim que o CE é um bom

catalisador da reação dos pares redox S^{2-} / S_n^{2-} do eletrólito de polissulfeto. Em contrapartida o J_{pc} do CE PANI/PCs/ Cu_xS é menor do que a do CE PANI/ Cu_xS , indicando assim que o CE PANI/ Cu_xS tem uma melhor capacidade eletrocatalítica do que a do CE PANI/PCs/ Cu_xS por causa da sua seletividade, adsorção de compostos de enxofre sobre a superfície do CE e degradação do longo do processo fotoeletroquímico. O CE PANI/NPCs/ Cu_xS apresentou um V_{pc} menor do que de todos os demais CE, indicando uma excelente capacidade eletrocatalítica desse CE. Ou seja, não ocorreu corrosão ou dissolução do CE no eletrólito polissulfeto. Embora o V_{pc} do CE PANI/NSPCs/ Cu_xS apresente também um baixo valor, a atividade catalítica deste CE ainda é ruim devido a sua baixa J_{pc} [37,107,108,131,134].

Tabela 9. Valores de V_{pc} e J_{pc} das amostras de CEs de PANI com pontos de carbono incorporados.

Amostra	V_{pc} (V)	$ J_{pc} $ (mA cm ⁻²)
PANI/NPCs/ Cu_xS	0,09	4,56
PANI/NSPCs/ Cu_xS	0,22	3,67
PANI/PCs/ Cu_xS	0,46	5,63
PANI/ Cu_xS	0,25	1,43
Pt	0,48	0,02

4.3.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos CEs PANI com pontos de carbono incorporados

As medidas de Espectroscopia de Impedância eletroquímica foram realizadas para as CSSPQs utilizando os diferentes CEs produzidos. Os espectros foram registrados na faixa de frequência de 10 Hz a 100 kHz, com amplitude de potencial de 30 mV, aplicando o potencial de circuito aberto da célula, sob irradiação de 100 mW cm⁻² em atmosfera ambiente.

A Figura 54a mostra o gráfico de Nyquist da Espectroscopia de Impedância eletroquímica de cada uma das CSSPQs utilizando os diferentes CEs fabricados.

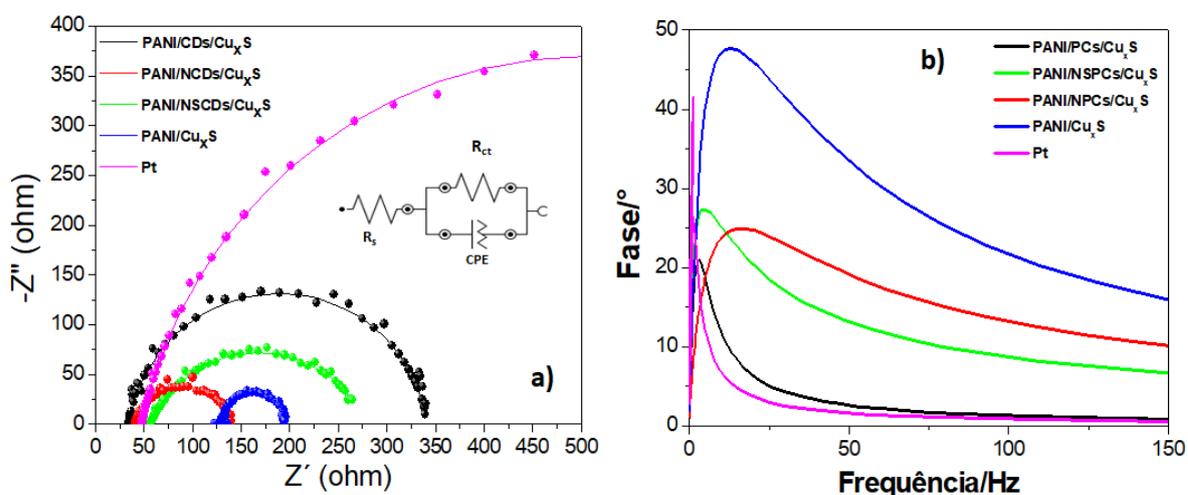


Figura 54. a) Gráfico de Nyquist e **b)** *Bode plot* das CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI/Cu_xS, PANI/PCs/Cu_xS, PANI/NPCs/Cu_xS, PANI/NSPCs/Cu_xS e Pt

Na Tabela 10 temos os valores de resistência obtidos para cada uma das CSSPQs utilizando os diferentes CEs obtidos a partir do gráfico de Nyquist. A partir desses dados podemos observar que os dados de resistência R_{ct} obtidos para os CEs de Pt e PANI/PCs/Cu_xS são muito altos indicando uma alta resistência na transferência de elétrons entre o CE e o eletrólito. O maior valor de R_{ct} para essas amostras pode estar relacionado ao efeito de envenenamento de íons enxofre na superfície dos CEs, resultando então numa baixa transferência de cargas na interface eletrólito/CE e na degradação desses CEs ao longo de todo processo [97,98,129,130,148].

Tabela 10. Dados de EIS das CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI/Cu_xS, PANI/PCs/Cu_xS, PANI/NPCs/Cu_xS, PANI/NSPCs/Cu_xS e Pt.

Amostra	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)
PANI/Cu_xS	129,89	65,83
PANI/PCs/Cu_xS	34,74	307,44
PANI/NPCs/Cu_xS	41,45	99,48
PANI/NSPCs/Cu_xS	57,04	221,83
Pt	47,96	971,48

As R_{ct} obtidas foram de 99,48 Ω para o CE PANI/NPCs/Cu_xS, de 221,83 Ω para o CE PANI/NSPCs/Cu_xS e de 307,44 Ω para o CE PANI/PCs/Cu_xS. Ao se comparar os resultados obtidos para os CE podemos observar que a incorporação dos NPCs melhora significativamente a transferência de carga do CE, diminuindo assim a sua resistência de transferência de elétrons, melhorando assim a sua atividade eletrocatalítica, facilitando a redução dos íons S²⁻ entre o CE e o eletrólito e provavelmente, melhorando assim, a sua eficiência na conversão de energia nas CSSPQs [49,97,98,129,130,148].

Ainda com base nas análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram plotados os gráficos de fase (Figura 54b) referentes a cada uma das CSSPQs utilizando os diferentes contraeletrodos. A partir da equação 6 e com base na frequência máxima (f_{máx}) de cada amostra, foram calculados os valores de tempo de vida do elétron na célula (τ_e).

Os dados obtidos para o tempo de vida do elétron (τ_e) estão resumidos na Tabela 11, onde podemos observar que a CSSPQs utilizando o CE PANI/NPCs/Cu_xS apresentou um maior valor de tempo de vida do elétron (23,86 ms). Dessa maneira, um aumento do tempo de vida

dos elétrons indica uma redução na taxa de recombinação de elétrons com o eletrólito de polissulfeto e um melhor desempenho nas células solares [49,50,129,130,148].

Tabela 11. Dados de tempo de vida do elétron (τ_e) na célula para cada uma das CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI/Cu_xS, PANI/PCs/Cu_xS, PANI/NPCs/Cu_xS, PANI/NSPCs/Cu_xS e Pt.

Amostra	τ_e (ms)
PANI/Cu_xS	20,75
PANI/PCs/Cu_xS	5,13
PANI/NPCs/Cu_xS	23,86
PANI/NSPCs/Cu_xS	6,59
Pt	1,79

4.3.2.3 Medidas fotovoltaicas para as CSSPQs utilizando os CE PANI com os pontos de carbono incorporados

Na Figura 55 podemos observar as curvas JxV das CSSPQs sensibilizadas por CdS/ZnS montadas com os diferentes CEs utilizando como eletrólito S²⁻/S_n²⁻ sob a irradiação de 100 mW cm⁻².

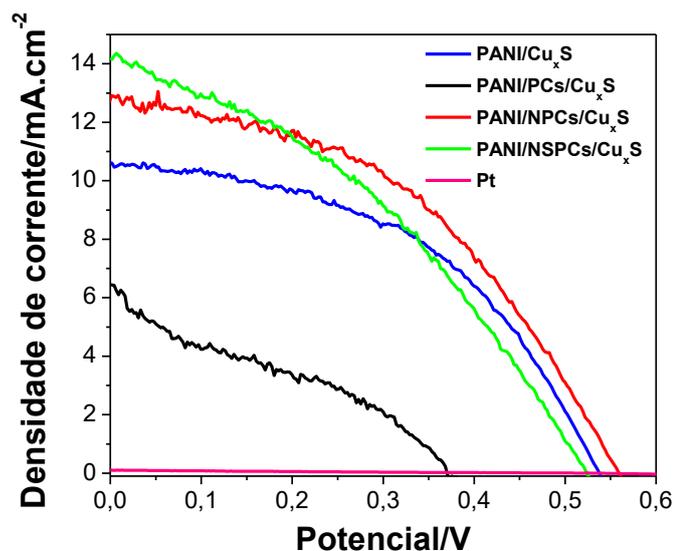


Figura 55. Curvas JxV das CSSPQs fabricadas com diferentes CEs PANI/Cu_xS, PANI/PCs/Cu_xS, PANI/NPCs/Cu_xS, PANI/NSPCs/Cu_xS e Pt, sob iluminação padrão.

As eficiências de conversão de energia (η) obtidas para as CSSPQs utilizando como CE PANI/Cu_xS, PANI/NPCs/Cu_xS, PANI/NSPCs/Cu_xS, PANI/PCs/Cu_xS e Pt são 2,71%, 3,24%, 2,78%, 0,75% e 0,01%, respectivamente, e os seus parâmetros de desempenho fotovoltaicos relacionados estão listados na Tabela 12. A CSSPQs que utilizou como CE a amostra CE Pt exibiu baixa J_{sc} (densidade de corrente) de 0,09 mA cm⁻², devido ao envenenamento de íons S²⁻ na superfície do CE, o que reduz a atividade catalítica superficial da Pt [149]. A CSSPQs utilizando o CE PANI/PCs/Cu_xS também apresentou baixo desempenho fotovoltaico, o que pode estar relacionado com a grande concentração de oxigênio que apresenta a amostra PCs observado nos resultados de XPS. O oxigênio pode estar funcionando como uma armadilha de elétrons, dificultando a transferência dos elétrons entre a PANI e o PCs. Este fenômeno aumenta a resistência elétrica do CE PANI/PCs/Cu_xS, diminuindo assim seu desempenho fotovoltaico.

Podemos notar que a eficiência de conversão de energia (η) da CSSPQs utilizando como CE PANI/NPCs/Cu_xS mostrou-se superior aos demais dispositivos fotovoltaicos

utilizando diferentes CEs. Este apresentou uma eficiência de conversão de energia (η) de 3,24% e uma densidade de corrente (J_{sc}) de 12,91 mA cm⁻². Este valor está relacionado com a incorporação dos NPCs na PANI. Pois a dopagem da PANI com estes pontos de carbono melhora a capacidade de transferência de elétrons pois apesar da PANI ter um excelente comportamento redox ainda apresenta capacidade de transferência de carga relativamente baixa, tornando necessário a incorporação de materiais de carbono que melhoram a sua condução elétrica. Pode-se observar também que este resultado está coerente com os dados obtidos nas análises de EIS e Tempo de vida do elétron na célula. A CSSPQs usando este CE (PANI/NPCs/Cu_xS) apresentou menores valores de R_s e R_{ct} , o que indica uma transferência de elétrons mais fácil e resistência interna menor entre as interfaces desses dispositivos, e onde um maior tempo de vida do elétron na célula, indica uma menor taxa de recombinação dos elétrons na célula e que os elétrons percorrem todo o circuito da célula de forma mais eficiente [49,50,130].

Tabela 12. Parâmetros do desempenho fotovoltaico das CSSPQs utilizando os diferentes CEs: PANI/Cu_xS, PANI/PCs/Cu_xS, PANI/NPCs/Cu_xS, PANI/NSPCs/Cu_xS e Pt.

Amostra	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	η (%)	FF (%)
Pani/Cu_xS-4-AMF	10,61±0,02	0,54±0,04	2,71±0,02	48,0±0,01
PANI/PCs/Cu_xS	06,44±0,07	0,37±0,03	0,75±0,06	32,0±0,04
PANI/NPCs/Cu_xS	12,91±0,02	0,56±0,01	3,24±0,03	45,0±0,05
PANI/NSPCs/Cu_xS	14,17±0,03	0,52±0,05	2,78±0,02	36,0±0,07
Pt	00,09±0,08	0,48±0,05	0,01±0,01	23,0±0,02

Além disso, também podemos observar ainda na Tabela 12 para esta amostra (CE PANI/NPCs/Cu_xS) um valor de V_{oc} mais elevado que as demais amostras, indicando assim também uma melhor separação de cargas nas interfaces da célula, menos efeitos de

recombinação de elétrons e menor resistência a transporte de elétrons por parte da interface CE/eletrólito.

Também devemos considerar que a densidade de corrente de curto-circuito, para um sensibilizador, pode ser influenciada por: (i) sua capacidade de injetar carga no semiconductor; (ii) a velocidade com que é regenerada e (iii) a eficiência com a qual a carga foto gerada é transferida para o eletrodo coletor [96,130,135].

A Figura 56 apresenta as fotocronoamperometrias obtidas para cada uma das CSSPQs utilizando os diferentes CEs.

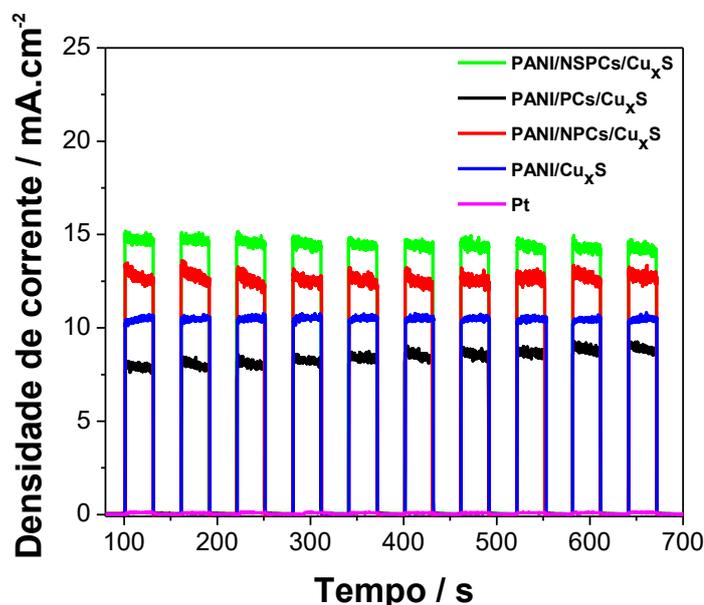


Figura 56. Fotocronoamperometria intercalando ciclos de claro (*light on*) e escuro (*light off*) em intervalos de 30 segundos para CSSPQs utilizando os diferentes CEs PANI/Cu_xS, PANI/PCs/Cu_xS, PANI/NPCs/Cu_xS, PANI/NSPCs/Cu_xS e Pt.

Na Figura 56 podemos observar que os CEs se mostraram eficientes na coleta de elétrons e na redução das espécies S²⁻, uma vez que os dispositivos utilizando estes CE não apresentaram atrasos no seu tempo de resposta ao serem irradiados. Podemos observar também

que a célula se manteve estável (mesmo densidade de corrente) ao longo de toda a análise [50, 97,130].

Como a estabilidade a longo prazo da célula é um fator importante para aplicação desses dispositivos, é necessário que nesta medida inicial a célula se mostre estável ao longo de toda a análise. Embora os testes realizados neste trabalho tiveram apenas a duração de 700 segundos de exposição das células sob a irradiação de luz, estes resultados preliminares sugerem uma relativamente boa estabilidade para as células empregando estes CEs nas CSSPQs [49,50,129].

4.3.3 Conclusões parciais

Nesta etapa do trabalho foi possível sintetizar com sucesso os pontos de carbono com ácido tartárico, ácido tartárico/HMTA e ácido tartárico/GSH.

A partir dos resultados de FTIR e XPS podemos acompanhar a composição e incorporação desses materiais com diferentes heteroátomos. Para a amostra PCs foram identificados apenas C, O e H em sua composição. Para a amostra NPCs foi identificada também a presença de N. E para a amostra NSPCs foi identificada a presença de N e S.

A presença de heteroátomos nos pontos de carbono muda significativamente suas propriedades ópticas, o que podemos observar nos resultados de UV-Vis e fotoluminescência.

A partir das análises de EIS e VC, as amostras PANI/NPCs/Cu_xS e PANI/NSPCs/Cu_xS mostraram menores resistências internas e melhores atividades eletrocatalíticas. Além disso, estas amostras também apresentaram melhores desempenhos fotovoltaicos ao serem utilizadas como CEs nas CSSPQs. Estas apresentaram uma eficiência de conversão de energia de 3,24% e 2,78%, respectivamente.

Dessa forma, a incorporação de pontos de carbono na PANI para confecção de CEs se mostrou eficiente, produzindo bons CEs para aplicação nas CSSPQs.

4.4 Resumo do desempenho fotovoltaico de todas as CSSPQs utilizando os diferentes CEs

Dessa forma, neste trabalho, diferentes CEs foram confeccionados e testados em CSSPQs. Na Tabela 13 a seguir temos um resumo de todos os CEs produzidos neste trabalho e aplicados na CSSPQs CdS/ZnS.

A partir dos dados apresentados na Tabela 13 podemos observar quais foram os melhores resultados obtidos para as CSSPQs. Podemos observar que as células solares utilizando o agente ligante de superfície 4-AMF e incorporados com NPCs e NSPCs - **PANI/Cu_xS-4-AMF**, **PANI/NSPCs/Cu_xS-4-AMF** e **PANI/NPCs/Cu_xS-4-AMF** – apresentaram os melhores desempenhos fotovoltaicos. Estas amostras, além de apresentaram maior η , também apresentaram melhores J_{sc} , V_{oc} e FF do que as demais amostras e padrões apresentados no trabalho. Dessa forma, esses materiais são promissores na confecção de CEs para CSSPQs.

Tabela 13. Resumo do desempenho fotovoltaico de todos as CSSPQs utilizando os diferentes CEs produzidos neste trabalho.

Amostra	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
PANI/Cu _x S-TGA	0,46	2,01	22,87	0,27
PANI/Cu _x S-CTM	0,50	9,16	43,18	1,99
PANI/Cu _x S-PPA	0,34	7,99	36,96	1,25
PANI/Cu _x S-4-AMF	0,54	10,61	57,72	2,71
PANI/ MWCNT/Cu _x S- CTM	0,58	14,38	28,65	2,39
PANI	0,28	0,64	27,90	0,05
Cu _x S	0,54	8,31	25,18	1,13
Pt	0,48	0,09	23,25	0,01
Cu	0,49	4,44	41,93	0,91
PANI/PCs/Cu _x S-4-AMF	0,37	6,44	32,00	0,75
PANI/NPCs/Cu _x S-4-AMF	0,56	12,91	45,00	3,24
PANI/NSPCs/Cu _x S-4-AMF	0,52	14,17	36,00	2,78

5 Conclusões finais

Neste trabalho foi possível utilizar CEs confeccionados com polianilina em células solares sensibilizadas por pontos quânticos (CSSPQs). Estes CEs se mostraram eficientes, de fácil síntese, de baixo custo e bons condutores. Além disso, a adição de um filme de Cu_xS a esses CEs aumentou a atividade eletrocatalítica desses CEs e conseqüentemente melhorou a eficiência de conversão de energia das CSSPQs quando esses materiais foram utilizados como CEs nessas células.

Inicialmente ao se estudar qual seria o melhor agente ligante de superfície entre a PANI e o filme de Cu_xS , pode se determinar então, que os que forneceram melhores CEs foram os agentes 4-aminotiofenol e cisteamina, devido a seus grupos finais -SH e -NH. A partir disso os estudos foram feitos apenas com esses agentes ligantes de superfície.

Os CEs utilizando a CTM como agente ligante, mesmo quando incorporados com nanotubos de carbono oxidados, mostraram uma relativamente boa eficiência de conversão de energia, porém seus FF ainda são baixos, o que prejudica o desempenho fotovoltaico das CSSPQs utilizando esses CEs. Sendo assim, ainda são necessários mais estudos de forma a melhorar e otimizar esses CEs.

Os pontos de carbono se mostraram nanomateriais eficientes e promissores na aplicação como CEs nas CSSPQs. As CSSPQs utilizando esses CEs PANI/Pontos de carbono, apresentaram altos parâmetros fotovoltaicos como η , FF e V_{oc} .

Dessa forma, podemos concluir que a incorporação de nanomateriais de carbono na PANI, como os nanotubos de carbono de múltiplas paredes oxidados e os pontos de carbono, melhora a atividade eletrocatalítica do CE, além de facilitar a transferência de elétrons entre o CE o eletrólito pra redução do S_n^{2-} , produzindo CEs mais eficientes para aplicação nas CSSPQs.

As CSSPQs que utilizaram os CEs utilizando o agente ligante de superfície 4-aminotiofenol e os pontos de carbono incorporados a PANI, se mostraram dispositivos fotovoltaicos com alta eficiência de conversão de energia solar quando comparado aos demais produzidos neste trabalho. Dessa forma, esses CEs PANI/pontos de carbono se mostram eficientes e promissores materiais a serem explorados para aplicação nas CSSPQs.

Neste trabalho os diferentes materiais e configurações de CEs foram explorados para aplicação em CSSPQs de maneira a ampliar o que já foi relatado na literatura acerca de CEs aplicados nas CSSPQs.

6 Referências Bibliográficas

- [1] Ali, N.; Hussain, A.; Ahmed, R.; Wang, M.K.; Zhao, C.; Ulhaq, B.; FU, Y.Q. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59,726–737, 2016.
- [2] Twidell, J.; Weir, T.; *Renewable Energy Resources*. Routledge, 2015.
- [3] Goldschmidt, J.C.; Fischer, S. *Adv Opt.Mater.*,3,510–35,2015.
- [4] International Renewable Energy Agency (IRENA), <https://www.iaea.org/about/partnerships/irena> - acessado em: Maio/2018.
- [5] Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) - <http://www.aneel.gov.br/> - acessado em Maio/2018).
- [6] 10º Boletim Mensal de Energia - Outubro 2016, fornecido pela Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético do Ministério de Minas e Energia (MME). Disponível em <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/publicacoes-e-indicadores/boletins-mensais-de-energia>.
- [7] MaterNatura – Instituto de Estudos Ambientais – acessado em Maio/2018.
- [8] Dias, C. L. d. A.; Castelo Branco, D. A.; Arouca, M. C.; Loureiro Legey, L. F. *Renewable Energy* **2017**, 114, 367.
- [9] NeoSolar - <https://www.neosolar.com.br/aprenda/saiba-mais/energia-solar-fotovoltaica/> - acessado em Maio/2018.
- [10] Tang, Q.; Duan, J.; Duan, Y.; He, B.; Yu, L. *Electrochimica Acta*, 178, 886–899, 2015.

- [11] Guo, Q.; Ford, G.M.; Yang, W.C.; Walker, B.C.; Stach, E.A.; Hillhouse, H.W.; AGRAWal, R. *Journal of the American Chemical Society*, 132(49),17384–6, 2012.
- [12] Rühle, S.; Shalom, M.; Zaban, A. *ChemPhysChem*, 11, 2290 – 2304, 2010.
- [13] Green, M.A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Prog. Photovoltaics*, 17, 320–326, 2009.
- [14] Green, M. *Third Generation Photovoltaics*; 1 ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [15] NREL (National Renewable Energy Laboratory) <https://www.nrel.gov/solar/> - acessado em Maio/2018.
- [16] Jun, H. K.; Careem, M. A.; Arof, A. K. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 148, 2013.
- [17] Rogach, A. L.; *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Application*, Springer Wien: New York, cap. 1, 2008.
- [18] Anta, J. A.; Guillén, E.; Tena-Zaera, R. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 11413-11425, 2012.
- [19] Lin, Y.; Yu, L.; Meng, Y.; Tu, Y.; Zhang, X. *Optics Communications*, 346, 64-68, 2015.
- [20] Zheng, H.; Tachibana, Y.; Zadeh, K. K. *Langmuir*, 26 (24), 19148-19152, 2010.
- [21] Gong, J.; Liang, J.; Sumathy, K. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 5848, 2012.

- [22] Ye, M.; Wen, X.; Wang, M.; Iocozzia, J.; Zhang, N.; Lin, C.; Lin, Z. *Materials Today*, 18 (3), 155-162, 2015.
- [23] Viol, L.C.S.; Silva, F.O.; Ferreira, D.L.; Alves, J.L.A.; Schiavon, M.A. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 4, 595-600, 2011.
- [24] Kim, M.R. and Ma, D. J. *Phys. Chem. Lett.* 6, 85–99, 2015.
- [25] Sharma, S.; Siwach, B.; Ghoshal, S. K.; Mohan, D. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 529, 2017.
- [26] Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. C* , 112, 18737–18753, 2008.
- [27] Kamat, P.V. *Acc. Chem. Res.*, 45 (11), 1906–1915, 2012.
- [28] Vogel, R.; Pohl, K.; Weller, H.; *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 174, 241.
- [29] Kouhnavard, M.; Ikeda, S.; Ludin, N. A.; Khairudin, N. B. A.; Ghaffari, B. V.; Mat-Teridi, M. A.; Ibrahim, M. A.; Sopian, K.; *Sustainable Energy Rev.*, 37, 397, 2014.
- [30] Kamat, P. V.; *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 908, 2013.
- [31] Vitoretì A.B.F.; Corrêa, L.B.; Raphael E.; Patrocínio A.O.T.; Nogueira, A.F.; Schiavon, M.A. *Quim. Nova*, Vol. 40, No. 4, 436-446, 2017.
- [32] Hwang, I. And Yong, K. *ChemElectroChem.*, 2, 634-653, 2015.
- [33] Li, L.; Yang, X.; Gao, J.; Tian, H.; Zhao, J.; HAgfeldt, A.; Sun, L. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 8458 –8460, 2011.
- [34] Lee, H.; Wang, M.; Chen, P.; Gamelin, D. R.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Nano Lett.* 9, 4221 – 4227, 2009. 41

- [35] Jovanovski, V.; Gonzalez-Pedro, V.; Gimenez, S.; Azaceta, E.; Cabanero, G.; Grande, H.; Tena-Zaera, R.; Mora-Seró, I.; Bisquert, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 20156–20159, 2011.
- [36] Kamat, P.V. *Acc. Chem. Res.*, 45 (11), 1906–1915, 2012.
- [37] Bagher, A.M.; Vahid, M.M.A.; Mohsen, M. *American Journal of Optics and Photonics*, 3(5): 94-113, 2015.
- [38] Lee, Y.S.; Gopi, C.V.V.N.; Haritha, M.V.; S. Rao, S.; Kim, H.J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 332, 200–207, 2017.
- [39] Tu, Y.G.; Wu, J.H.; Lan, Z.; Lin, Y.B.; Liu, Q.; Lin, B.C.; Liu, G. Z.; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 225, 3016–3022, 2014.
- [40] Youn, D. H. ; M. Seol, J. Y. Kim, J.-W. Jang, Y. Choi, K. Yong, J. S. Lee, *ChemSusChem* 2013, 6, 261–267.
- [41] Abdulmohsin, S.; Armstrong, J.; Cui, J. B. *J. Renewable Sustainable Energy* , 4, 043108, 2012.
- [42] Yohannes, T.; Inganäs, O. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 51, 193, 1998.
- [43] Wu, J.H.; Li, Q.H.; Fan, L.Q.; Lan, Z.; Li, P.J.; Lin, J.M.; Hao, S.C. *J. Power Sources* 181, 172, 2008.
- [44] Li, Q.H.; Wu, J.H.; Tang, Q.W.; Lan, Z.; Li, P.J.; Lin, J.M.; Fan, L.Q. *Electrochem. Commun.* 10, 1299, 2008.
- [45] Ameen, S.; Akhtar, M.S.; Kim, Y.S.; Yang, O.B.; Shin, H.S. *J. Phys. Chem. C*, 114, 4760, 2010.

- [46] Jeon, S.S.; Kim, C.; Lee, T.H.; Lee, Y.W.; Do, K.; Ko, J.; Im, S.S. *J. Phys. Chem. C*, 116, 22743, 2012.
- [47] Abdulmohsin, S.; Li, Z.; Mohammed, M.; Wu, K.; CUI, J. *Synthetic Metals*, 162, 931–935, 2012.
- [48] Hwang D.K.; Song, D.; Jeon, S.S.; Han, T.H.; Kang, Y.S.; IM, S.S. *J. Mater. Chem. A*, 2,859, 2014.
- [49] Yue, G.; Li, F.; Tan, F.; Li, G.; Chena, C.; Wub, J. *RSC Adv.*, 4, 64068, 2014.
- [50] Yue, G.; Ma, X.; Zhang, W.; Li, F.; Wu, J.; Li, G. *Nanoscale Research Letters*, 10,1, 2015.
- [51] Sonai, G.G.; Melo Jr., M.A.; Nunes, J.H.B.; Megiatto Jr., J.D.; Nogueira, A.F. *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 10, 1357-1365, 2015.
- [52] Heeger, A.J.; Macdiarmid, A.G.; Shirakawa, H. The Nobel Prize in Chemistry: conductive Polymers. *The Royal Swedish Academy of Sciences*, 62, 2000.
- [53] Haidar, Z.S. *Polymers*, 2, 323–352, 2010.
- [54] Gong, B.X.; Peng, S.; Wen, W.; Sheng, P.; LI, W. *Adv. Funct. Mater.*, 18, 1–6, 2008.
- [55] Heeger, A. J. *The Journal of Physical Chemistry*, 105, 8475-8491, 2001.
- [56] Chiang, C.K.; Fincher, C.R.Jr.; Park, Y.W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Gau, S.C.; Macdiarmid, A.G. *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098, 1977 - *Erratum Phys. Rev. Lett.* 40, 1472, 1978.
- [57] Vasiliu, S.; Bunia, I.; Neagu, V. *Ion Exch. Lett.*, 2, 27–30, 2009.

- [58] Xia, C.; Xie, Y.; Wang, W.; Du, H. *Synth. Met.*, 192, 93-100, 2014.
- [59] Xia, C.; Xie, Y.; Wang, W.; Du, H.; Tian, F. *J. Appl. Electrochem.* 43, 1225-1233, 2013.
- [60] Zhang, H.; Cao, G.; Wang, Z.; Yang, Y.; Shi, Z.; GU, Z. *Electrochem. Commun.*, 10, 1056-1059, 2008.
- [61] Engert, C.; Umapathy S.; Kiefer, W.; Hamaguchi, H.; *Chem. Phys. Lett.*; 218, 87, 1994.
- [62] Macdiarmid, A. G.; *Angew. Chem. Int. ed.* , 40, 2581, 2001.
- [63] Mattoso, L.H.C. *Química Nova*, v.19,n.4, 388-399, 1996.
- [64] Bhattacharya, D. A. *Progress in Solid State Chemistry*, V. 24, n. 3, p. 141-181, 1996.
- [65] Filho, A.G.D.S.; Fagan, S.B. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 7, 1695-1703, 2007.
- [66] Iijima, S.; Ichihashi, T.; *Nature*, 363, 603, 1993.
- [67] Monthieux, M.; Kuznetsov, V. L.; *Carbon*, 44, 1621, 2006.
- [68] Neto, J.E.B.; Chagas, E.A.; Sanches, J.; Pio, R.; Antoniali, S.; CIA, P. *Ciência Rural*, v.44, n.10, 2014.
- [69] Liu, J.; Fan, S.; Dai, H. *Mater. Res. Bull.*, 224, 2004.
- [70] Herbst, M.H.; Macêdo, M.I.F.; Rocco, A.M. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 6, 986-992, 2004.
- [71] Hamada, N.; Sawada, S.; *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1579, 1992.

- [72] Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; De Heer, W. A.; *Science*, 297, 787, 2002.
- [73] Xu, P.; Tang, Q.; Chen, H.; He, B. *Electrochimica Acta*, 125, 163–169, 2014.
- [74] Vaz, R.; Vieira, K.O.; Machado, C.E.; Ferrari, J.L.; Schiavon, M.A. *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 10, 1366-1373, 2015
- [75] Machado, C. E.; Vieira, K. O.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A. *Rev. Virtual Quim.*, 7 (4), 1306-1346, 2015.
- [76] Prashant, K. S., Michael, L. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 27642-27652, 2015.
- [77] Vaz, R.; Bettini, J.; Júnior, J.G.F.; Lima, E.D.S.; Botero, W.C.; Santos, J.C.C.; Schiavon, M.A. *J. Photochem. Photobiol A*, 346, 502-511, 2017.
- [78] Yang, J.; Tang, Q.; Meng, Q.; Zhang, Z.; Li, J.; He, B.; Yang, P. *J. Mater. Chem. A*, 5, 2143-2150, 2017.
- [79] Paulo, S.; Stoica, G.; Cambarau, W.; Martinez-Ferrero, E.; PALOMARES, E. *Synthetic Metals*, 222, 17–22, 2016.
- [80] Briscoe, J.; Marinovic, A.; Sevilla, M.; Dunn, S.; Titirici, M. *Angew. Chem. Int.*, 54, 1–7, 2015.
- [81] Zhu, W.; Zhao, Y.; Duan, J.; Duan, Y.; Tang, Q.; He, B. *Chem. Commun.*, 53, 9894-9897, 2017.
- [82] Fang, X.; Li, M.; Guo, K.; Li, J.; Pan, M.; Bai, L.; Luoshan, M.; Zhao, X. *Electrochimica Acta*, 137, 634-638, 2014.
- [83] Harris, Daniel C. *Análise química quantitativa*. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

[84] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Princípios de análise instrumental. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

[85] Pavia, D. L.; et al. Introdução à espectroscopia. São Paulo: Cengage Learning, 2010

[86] FT-IR Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance (ATR). Disponível em: https://shop.perkinelmer.com/Content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf, acessado em Maio/2018.

[87] Clark, R.J.H.; Dines, T.J. Resonance Raman-Spectroscopy, and its Application to Inorganic-Chemistry, Ang. Chem. Int. Ed. English 25 ,131,1986.

[88] Rodrigues, A.D.G.; Galzerani, J.C. Revista Brasileira de Ensino de Física, 34, 4, 4309, 2012.

[89] Callister Jr.; W. D. Materials science and engineering: an introduction. 5.ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

[90] Introdução a difração de raios-X em cristais. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>, acessado em Maio/2018.

[91] The Principles of X-ray diffractions. International Union of Crystallography. Disponível em: <https://www.iucr.org/publ/50yearsofxraydiffraction/full-text/principles>, acessado em Maio/2018.

[92] Goldstein, J.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Romig, A. D.; Lyman, C. E.; Fiori, C.; Lifshin, E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*; Springer US, 2012.

- [93] Magalhães, F.; Oliveira, M.; Castro, L. *Introdução à espectroscopia fotoeletrônica por Raios X*. Synergia Editora, 1º Edição, 2015.
- [94] Bisquert, J. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, p. 325, 2002.
- [95] J. Halme, P. Vahermaa, K. Miettunen, and P. Lund. *Advanced Materials*, 22, 35, 210, 2010.
- [96] Zhang, H.; He, B.; Tang, Q.; Yu, L. *J. Power Sources*, 275, 489-497, 2015.
- [97] Wu, W.; Li, Y.; Yang, L.; Ma, Y.; Yan, X. *Synthetic Metals*, 193, 48–57, 2014.
- [98] Muthalif, M.P.A.; Lee, Y.S.; Sunesh, C.D.; Kim, H.J.; Choe, Y. *Applied Surface Science*, 396, 582–589, 2017.
- [99] Xi, F.; Liu, H.; Li, W.; Zhu, L.; Geng, H.; Quan, L.; Liang, W. *Electrochimica Acta*, 178, 329–335, 2015.
- [100] Xiao, Y.; Lin, J.Y.; Wu, J.; Tai, S. Y.; Yue, G. Lin, T.W. *Journal of Power Sources*, 233, 320-325, 2013.
- [101] Chen, J.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Chen, Y.; Rao, M. A.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C.; *Science*. 282, 95, 1998.
- [102] Jiang, L.; Gao, L.; Sun, J.; *Journal of Colloid and Interface Science*. 260, 89–94, 2003.
- [103] Xu, J.B.; Zhao, T.S. *J. Power Sources*, 195, 1071–1075, 2010.
- [104] Peng, Y.; Liu, H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 6483-6488, 2006.
- [105] Reznik, D.; Olk, C. H.; Neumann, D. A.; Copley, J. R. D. *Phys. Rev.*, 52, 116, 1995.

- [106] Sheibe, B., Borowiak-Palen, E., Kalenczuk, R., *Materials Characterization*, 61, 185 – 191, 2010.
- [107] He, B.; Tang, Q.; Wang, M.; Ma, C.; Yuan, S. *J. Power Sources*, 256, 8-13, 2014.
- [108] He, B.; Tang, Q.; Wang, M.; Chen, H.; Yuan, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 8230–8236, 2014.
- [109] Xu, P.; Tang, Q.; Chen, H.; He, B. *Electrochimica Acta*, 125, 163–169, 2014.
- [110] Tang, Q.W.; Wu, J.H.; Sun, X.M.; Li, Q.H.; Lin, J.M.; Huang, M.L. *Chem. Commun.*, 2166–2167, 2009.
- [111] Wu, J.H.; Tang, Q.W.; Li, Q.H.; Lin, J.M. *Polymer*, 49, 5262–5267, 2008.
- [112] Liu, J.; Xue, D.F. *Journal of Crystal Growth*, 311, 500, 2009.
- [113] Qi, H.; Huang, J.F.; Cao, L.Y.; Wu, J.P.; Li, J.Y. *Ceramics International*, 38, 6659, 2012.
- [114] Mazeikiene, R.; Niaura, G.; Malinauskas, A. *Electrochem. Commun.*, 7 (10), 1021–1026, 2005.
- [115] Da Silva, J.E.P.; De Torresi, S.I.C.; Temperini, M.L.A. *J. Braz. Chem. Soc.*, 11 (1), 91–94, 2000.
- [116] Bernard, M.C.; Hugot-Le Goff, A. *Electrochim. Acta*, 52 (2), 595–603, 2006.
- [117] Bernard, M.C.; Hugot-Le Goff, A. *Electrochim. Acta*, 52 (2), 728–735, 2006.
- [118] Do nascimento, G.M.; Constantino, V.R.L.; Landers, R.; TEMPERINI, M.L.A. *Macro-molecules*, 37, 9373–9385, 2004.

- [119] Sedenkova, I.; Trchova M, M.; Stejskal, J. *Polym. Degrad. Stab.* 93, 2147–2157, 2008.
- [120] Do Nascimento, G.M.; Silva, C.H.B.; Izumi, C.M.S.; Temperini, M.L.A. *Spectrochim. Acta A* 71,869–875,2008.
- [121] Cingil, H.E.; BALMer, J.A.; Armes, S.P.; Bain, P.S. *Polym. Chem.*, 1, 1323–1331, 2010.
- [122] Yeryukov, N.A.; Milekhin, A.G.; Sveshnikova, L.L.; Duda, T.A.; Pokrovsky, L.D.; Gutakovskii, A.K.; Batsanov, S.A.; Rodyakina, E.E.; Latyshev, A.V.; Zahn, D.R.T. *J. Phys. Chem. C*, 118, 23409–23414, 2014.
- [123] Ivanda, M.; Furic, K.; Music, S.; M Ristic, M.; Gotic, M.; Ristic, D.; Tonejc, A.M.; Djerdj, I.; Mattarelli, M.; Montagna, M.; Rossi, F.; Ferrari, M.; Chiasera, A.; Jestin, Y.; Righini, G.C.; Kiefer, W.; Gonçalves, R.R. *J. Raman Spec.*, 38, 647–659, 2007.
- [124] Ishii, M.; Shibata, K.; Nozaki, H.J. *Solid State Chem.*105, 504–511, 1993.
- [125] Hopkins, A.R.; Lipeles, R.A.; Hwang, S.J. *Synthetic Metals*, 158 (14), 594-601, 2008.
- [126] Chen, C.H. *J. Applied Polymer Science*, 89, 2142 – 2148, 2003.
- [127] Syed, A.A.; Dinesan, M.K. *Talanta*, 38 (8), 815-837, 1991.
- [128] Wang, Y.; Liu, F.; Ji, Y.; Yang, M.; Liu, W.; Wang, W.; Sun, Q.; Zhang, Z.; Zhao, X.; Liu, X. *Dalton Trans.*, 44, 10431, 2015.
- [129] Wang, Y.; Zhang, Q.; Li, Y.; Wang, H. *J. Power Sources*, 318, 128-135, 2016.

- [130] Yang, P.; Duan, J.; Liu, D.; Tang, Q.; He, B. *Electrochimica Acta*, 173, 331–337, 2015.
- [131] Lincht, S. *Nature* 330, 148 – 151, 1987.
- [132] Lee, Y. L.; Chang, C.H. *J. Power Sources*, 185, 584–588, 2008.
- [133] Lee, H.J.; Chen, P.; Moon, S.J.; Sauvage, F.; Sivula, K.; Bessho, T.; Gamelin, D.R.; Comte, P.; Zakeeruddin, S.M.; Seok, S. Gratzel, M.; Nazeeruddin, M.K. *Langmuir*, 25(13), 7602–7608, 2009.
- [134] Zhu, G.; Pan, L.; Xu, T.; Sun, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 3146–3151, 2011.
- [135] Polman, A.; Knight, M.; Garnett, E.C.; Ehrler, B.; Sinke, W.C. *Science*, 352(6283), 4424, 2016.
- [136] Li, X.; Lau, S.P.; Tang, L.; Ji, R.; Yang, P. *Nanoscale*, 6, 5323–5328, 2014.
- [137] Gogoi, N.; Agarwal, D.S.; Sehgal, A.; Chowdhury, D.; Sakhuja, R. *ACS Omega*, 2(7), 3816–3827, 2017.
- [138] Machado, C.E.; Tartuci, L.G.; Gorgulho H.D.F.; De Oliveira, L.F.; Bettini, J.; Dos Santos D.P.; Ferrari, J.L.; Schiavon, M.A. *Chem. Eur. J.*, 22, 4556 – 4563, 2016.
- [139] Qu, D.; Zheng, M.; Zhang, L.; Zhao, H.; Xie, Z.; Jing, X.; Haddad, R.E.; Fan, H.; Sun, Z. *Scientific Reports*, 4, 5294, 2014.
- [140] Silverstein, R. M. et al. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 7ª ed., LTC Editora: Rio de Janeiro, 2012.

- [141] Liu, T.; Cui, Z.W.; Zhou, J.; Wang, Y.; Zou, Z.G. *Nanoscale Res Lett.*, 12, 375, 2017.
- [142] Zhang, J.; Zhang, X.; Dong, S.; Zhou, X.; Dong, S. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 325, 104–110, 2016.
- [143] Das, R.K.; Mohapatra, S. *J. Mater. Chem. B*, 5, 2190–2197, 2017.
- [144] Kwon, W.; Do, S.; Kim, J.H.; Rhee, S.W. *Scientific Reports*, 5, 12604, 2015.
- [145] Li, X.; Zhang, S.; Kulinich, S.A.; Liu, Y.; Zeng, H. *Nature*, v. 4, 05, 2014.
- [146] Jelinek, R. *Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications*. Editora Springer, 130 p. 2016.
- [147] Schneider, J.; Reckmeier, C.J.; Xiong, Y.; Seckendorff, M.V.; Susha, A.S.; Kasák, P.; Rogach, A.L. *J. Phys. Chem. C*. v.121, 2014–2022, 2017.
- [148] Pitarch-tena, D.; Ngo, T.T.; Vallés-Pelarda, M.; Pauporté, T.; Mora-Seró, I. *ACS Energy Lett.*, 3, 1044–1048, 2018.
- [149] Ye, M.; Chen, C.; Zhang, N.; Wen, X.; Guo, W.; Lin, C. *Adv. Energy Mater.*, 4, 1, 2014.