

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Instituto de Física e Matemática
Programa de Pós-Graduação em Física



Dissertação

Inserção de óxido de grafeno em fotoeletrodos de ZnS crescidos sobre ZnO

Thiago Kurz Pedra

Pelotas, 2024

Thiago Kurz Pedra

Inserção de óxido de grafeno em fotoeletrodos de ZnS crescidos sobre ZnO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Mário Lúcio Moreira

Pelotas, 2024

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

P371i Pedra, Thiago Kurz

Inserção de óxido de grafeno em fotoeletrodos de ZnS crescidos sobre ZnO [recurso eletrônico] / Thiago Kurz Pedra ; Mário Lúcio Moreira, orientador. — Pelotas, 2024.
71 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

1. ZnO/ZnS. 2. DSSC. 3. Óxido de grafeno. I. Moreira, Mário Lúcio, orient. II. Título.

CDD 539

Thiago Kurz Pedra

Inserção de óxido de grafeno em fotoeletrodos de ZnS crescidos sobre ZnO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 30/10/2024

Banca examinadora:

Prof. Dr. Mario Lucio Moreira (Orientador)
Doutor em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. José Rafael Bordin
Doutor em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Carolina Ferreira de Matos Jauris
Doutora em Química pela Universidade Federal do Paraná

Prof. Dr. Mauricio Roberto Bomio Delmonte
Doutor em Química pela Universidade Estadual Paulista

Agradecimentos

Agradeço a Universidade Federal de Pelotas e aos professores do Programa de Pós-Graduação em Física pelo ensino de qualidade fornecido durante este período.

Ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa durante o mestrado.

A Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) pela realização de medidas de Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho e Espectroscopia de Fotoluminescência.

Ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) pela realização de medidas de Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia no UV-Visível.

Ao Grupo de Química de Materiais (GQMate) da Universidade Federal de Santa Maria pelo fornecimento do óxido de grafeno utilizado nesse trabalho.

Aos professores e demais colegas pesquisadores do grupo Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF), pelas ajudas e contribuições. Em especial aos colegas Cristian Dias Fernandes e Ramon Dadalto Carvalho.

Ao professor e orientador, Prof. Dr. Mario Lucio Moreia, expresse minha gratidão por sua valiosa orientação durante o desenvolvimento deste trabalho. Seus ensinamentos vão muito além da pesquisa.

Às amigas de longa data, por sempre estarem presentes e compartilharem momentos importantes durante esta jornada.

À minha irmã, Ana Carolina, por toda ajuda e motivação para me fazer “correr” atrás dos meus objetivos.

À minha namorada, Cinthia, minha gratidão por todo apoio nessa etapa. Obrigado pela paciência e companheirismo, por esta ao meu lado em momentos difíceis e por ser uma verdadeira inspiração, tanto como namorada quanto como pesquisadora.

Aos meus pais, Alessandra e Quesler, pelo incentivo e motivação durante este período. Obrigado por sempre me oferecerem as melhores oportunidades, tornando possível esse sonho.

Muito obrigado!

*“O mais importante é não parar de questionar,
a curiosidade tem uma razão para existir.”*

(Albert Einstein)

Resumo

PEDRA, Thiago Kurz. **Inserção de óxido de grafeno em fotoeletrodos de ZnS crescidos sobre ZnO**. 2024. 71f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

Os impactos ambientais causados por fontes não renováveis de energia são muitos, e para um desenvolvimento do planeta de modo saudável e sustentável se faz necessário o uso de energia renováveis. A energia solar é uma energia limpa que vem se destacando e obtendo cada vez mais espaço, principalmente em virtude da sua fácil aplicabilidade e das novas tecnologias que estão surgindo. Desse modo, este trabalho objetiva realizar estudos sistemáticos de células solares sensibilizadas por corante (*DSSC*) com fotoeletrodos de ZnO/ZnS através da incorporação de óxido de grafeno reduzido na matriz estrutural, buscando melhorar a condutividade de elétrons e a adsorção do corante na superfície do material, de forma a minimizar os processos de recombinação eletrônica. Para isso, o ZnO/ZnS foi sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, sendo o óxido de grafeno fornecido pelo grupo GQMate (UFSM), o qual foi inserido na matriz durante o processo de recobrimento do ZnO com ZnS, onde o óxido de grafeno será reduzido pela ação da radiação eletromagnética durante o processo. A *DSSC* foi montada utilizando a técnica *doctor-blade* para a confecção dos foto-eletrodos, os contra-eletrodos foram constituídos de platina. As células estudadas neste trabalho foram montadas tanto com o corante N3, como também com o N719, com o intuito de comparar a eficiência fotovoltaica. Para as caracterizações, foram realizadas, Difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho, Espectroscopia no UV-Visível, Espectroscopia de Fotoluminescência, Medidas Elétrica J x V e Impedância Eletroquímica. Os resultados estruturais e morfológicos indicaram a presença da matriz estrutural proposta, ZnO/ZnS:rGO, com a presença dos modos vibracionais presentes no composto, e sem modos adicionais. Nas medidas ópticas foi identificado a diminuição do *bandgap* do material de 3,14 eV para 2,3 eV relativos a amostra pura e a amostra com maior quantidade de rGO (4%). Os resultados referentes a medidas elétricas demonstram o potencial do uso do óxido de grafeno reduzido no âmbito fotovoltaico, apresentando melhoras significativas nos valores de densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) e na eficiência da célula solar. A *DSSC* que apresentou melhor resposta fotovoltaica foi com 1% de rGO, com fator de preenchimento de 57% e eficiência 0,24%.

Palavras-chave: ZnO/ZnS; Grafeno; Óxido de Grafeno; *DSSC*.

Abstract

Pedra, Thiago Kurz. **Insertion of Graphene Oxide in ZnS grown on ZnO photoelectrodes**. 2024. 71p. Dissertation (Master degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

The use of non-renewable energy sources has caused several impacts on the environment, and for the world to develop healthily and sustainably, the use of renewable energy is necessary. Solar energy is a clean energy that has been standing out and getting more space, mainly due to its easy applicability and the new technologies that are emerging. Thus, the objective of this study is improve the efficiency of a dye-sensitized solar cell (DSSC) of the ZnO/ZnS through the incorporation of graphene oxide in the structural matrix, improving electron conductivity and dye adsorption on the surface of the material, to minimize the recombination process. For this, ZnO/ZnS was synthesized by the micro-wave assisted hydrothermal method, and graphene oxide, supplied by the GQMate research group (UFPM), was inserted into the matrix during the ZnO coating process, interacting with electromagnetic waves during the process. A DSSC was assembled using the doctor-blade method for the preparation of photo-electrodes, the counter-electrodes were made of platinum, and cells were assembled with both the N3 dye and N719 to evaluate the photovoltaic efficiency values. For the characterizations, X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy, Raman spectroscopy, Infrared spectroscopy, UV-visible spectroscopy, Photoluminescence spectroscopy, $J \times V$ electrical measurements, and electrochemical impedance were carried out. The structural and morphological results indicated the presence of the proposed structural matrix, ZnO/ZnS + OG, with the presence of vibrational modes related to the compounds, as the presence of functional groups specific to graphene oxide. In optical measurements a decrease in the materials bandgap from 3.14 eV to 2,3 eV was identified from the sample without graphene oxide and to the sample with the highest amount (4%). The results about electrical measurements demonstrate the potential of using reduced graphene oxide in the photovoltaic field, presenting significant improvements in short-circuit current density (J_{sc}) and solar cell efficiency.

Keywords: ZnO/ZnS; Graphene; Graphene Oxide; DSSC.

Lista de Figuras

Figura 1	Mapa de irradiação solar horizontal mundial no ano de 2020.....	15
Figura 2	Geração de energia solar no mundo nos ano de 2020, 2021 e 2022..	15
Figura 3	Gerações e modelos de células solares e suas eficiências.....	20
Figura 4	Representação de uma DSSC.....	22
Figura 5	Curva J x V para uma célula solar e seus parâmetros.....	24
Figura 6	Modelo de circuito com um diodo para uma célula fotovoltaica real.	25
Figura 7	Estrutura Wurtzita do ZnO (Amarelo – Zn ²⁺ , Branco – O ²⁻).....	27
Figura 8	Estruturas do ZnS: (a): Wurtzita e (b): Blenda de Zinco.....	28
Figura 9	Alinhamento de banda do ZnO/ZnS.....	29
Figura 10	Diferenças nas estruturas do Grafeno, Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido.....	31
Figura 11	Diferença entre a distribuição de temperatura para (a) Aquecimento Convencional e (b) Aquecimento por Micro-Ondas.....	34
Figura 12	Micro-ondas utilizado para as sínteses.....	36
Figura 13	Esquema para a metodologia de síntese do ZnO.....	36
Figura 14	Esquema para a metodologia de síntese do ZnO/ZnS.....	37
Figura 15	Esquema para a metodologia de síntese do ZnO/ZnS:rGO.....	39
Figura 16	Técnica de <i>Doctor Blade</i> utilizada para elaboração dos filmes foto-eletrodos.....	40
Figura 17	Foto-eletrodos confeccionados por Doctor Blade.....	41
Figura 18	Esquema de montagem da DSSC.....	42
Figura 19	Pós obtidos via método HAM (a) ZnO/ZnS; (b) ZnO/ZnS: 0,5% rGO; (c) ZnO/ZnS: 1% rGO; (d) ZnO/ZnS: 2% rGO; (e) ZnO/ZnS: 4% rGO.....	46
Figura 20	MEV da amostra ZnO/ZnS.....	47
Figura 21	MEVs das amostras: (a) ZnO/ZnS: 0,5% rGO; (b) ZnO/ZnS: 1% rGO	48
Figura 22	MEVs das amostras: (a) ZnO/ZnS: 2% rGO; (b) ZnO/ZnS: 4% rGO.....	48
Figura 23	Difratograma do óxido de grafeno.....	49

Figura 24	Difratograma das amostras: (a) ZnO/ZnS; (b) ZnO/ZnS: 0,5% rGO; (c) ZnO/ZnS: 1% rGO; (d) ZnO/ZnS: 2% rGO; (e) ZnO/ZnS: 4% rGO.....	50
Figura 25	Espectroscopia Raman das amostras: (a) ZnO/ZnS; (b) ZnO/ZnS: 0,5% rGO; (c) ZnO/ZnS: 1% rGO; (d) ZnO/ZnS: 2% rGO; (e) ZnO/ZnS: 4% rGO.....	51
Figura 26	Espectroscopia FTIR das amostras (A) GO; (B) ZnO/ZnS e ZnO/ZnS:rGO.....	52
Figura 27	Espectro de absorbância das amostras.....	53
Figura 28	Espectro de Fotoluminescência das amostras.....	54
Figura 29	Zoom Box dos espectros de Fotoluminescência das amostras.....	55
Figura 30	Curvas densidade de corrente-diferença de potencial (J-V) das células <i>DSSC</i> com corante Rutênio N-719 no escuro.....	56
Figura 31	Curvas densidade de corrente-diferença de potencial (J-V) das células <i>DSSC</i> com corante Rutênio N-719 sob iluminação.....	57
Figura 32	Mecanismo de transporte de carga para o foto-eletrodo ZnO/ZnS+GO.....	59
Figura 33	Impedância Eletroquímica realizada no escuro para as <i>DSSC</i> 's.....	60
Figura 34	Gráfico de fase para estimativa do tempo de vida dos elétrons para as diferentes <i>DSSC</i> 's.....	61

Lista de Tabelas

Tabela 1	Resultados obtidos na literatura para TiO ₂ e ZnO com grafeno.....	32
Tabela 2	Reagentes utilizados para obter o ZnO/ZnS:rGO.....	35
Tabela 3	Proporções entre Óxido de Grafeno e os precursores de ZnS utilizados.....	38
Tabela 4	Reagentes utilizados para a construção da <i>DSSC</i>	39
Tabela 5	Resultados fotovoltaicos das <i>DSSC</i> com rutênio N-719.....	59
Tabela 6	Parâmetros eletroquímicos obtidos para os diferentes foto-eletrodos	61

Lista de Siglas e Abreviaturas

CCAF	Crescimentos de Cristais Avançados e Fotônica -UFPeI
BEN	Balanço Energético Nacional
ESMAP	Programa de Assistência à Gestão do Setor Energético (do inglês, <i>Energy Sector Management Assistance Program</i>)
IRENA	Agência Internacional de Energias Renováveis (do inglês, <i>International Renewable Energy Agency</i>)
DSSC	Célula solar Sensibilizada por Corante (do inglês, <i>Dye-sensitized solar cell</i>)
CIGS	Cobre-Índio-Gálio-Estanho
CdTe	Telureto de Cádmio
ZnO	Óxido de Zinco
ZnS	Sulfeto de Zinco
GO	Óxido de Grafeno
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
TiO ₂	Dióxido de Titânio
Ru	Rutênio
CFC	Cúbico de face centrada
HC	Hexagonal Compacta
J _{sc}	Densidade de Corrente de Curto-Circuito
V _{oc}	Voltagem de Circuito-Aberto
FF	Fator de preenchimento
η	Eficiência fotovoltaica
P _{MÁX}	Potência máxima fornecida pela DSSC
P _{INC}	Potência Incidente
GQMate	Grupo de Química de Materiais – UFSM
HAM	Hidrotérmico assistido por micro-ondas
FTO	Óxido de estanho dopado com Flúor
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de Varredura por emissão de campo
DRX	Difração de raios-X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared</i>)
FL	Fotoluminescência
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica

Sumário

1 Introdução	14
2 Objetivos	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3 Revisão da Literatura	19
3.1 O efeito fotovoltaico e as gerações de células solares	19
3.2 Células solares sensibilizadas por corante	21
3.3 Parâmetros fotovoltaicos	23
3.4 Circuito equivalente de uma célula fotovoltaica real.....	25
3.4 Sistema ZnO/ZnS	27
3.5 Grafeno e seus derivados	29
3.6 Foto-eletrodos com grafeno e seus derivados	31
3.7 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	33
4 Metodologia	35
4.1 Síntese do ZnO	35
4.2 Recobrimento ZnO/ZnS	36
4.3 Inserção do óxido de grafeno ZnO/ZnS:rGO	38
4.4 Dispositivo Fotovoltaico	39
4.4.1 Foto-eletrodo	39
4.4.2 Contra-eletrodo	41
4.4.3 Montagem da célula	41
4.5 Técnicas de caracterizações	42
4.5.1 Difração de raios-X (DRX)	43
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)	43
4.5.3 Espectroscopia Raman	43
4.5.4 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	44
4.5.5 Espectroscopia na UV-Visível	44
4.5.6 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)	45
4.5.7 Medidas elétricas J-V	45
4.5.8Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	45

5 Resultados e Discussão	47
5.1 Caracterizações morfológicas e estruturais	47
5.2 Medidas ópticas	54
5.3 Medidas elétricas	57
6 Conclusões	64
Referências	65

1 Introdução

A busca por fontes alternativas de energia limpa é amplamente discutida entre líderes mundiais em virtude dos impactos que as formas mais tradicionais de energia como combustíveis fósseis e a energia nuclear podem causar ao meio ambiente e a vida da população de um modo geral [1]. Segundo a 73ª edição do *Statistical Review of World Energy* (Análise Estatística da Energia Mundial) que utiliza como base os dados referentes ao ano de 2023, por mais que seja presenciado um avanço no uso de fontes renováveis de energia, o método de energia predominante no mundo ainda são os combustíveis fósseis com uma porcentagem de 84% como forma primária de energia [2].

O Brasil se destaca frente aos demais países quando o assunto é energia renovável, em nosso país, segundo dados do Balanço Energético Nacional de 2024 [3], no ano de 2023 a participação de fontes renováveis de energia na matriz elétrica ficou em 89%, com maior contribuição da energia hidrelétrica, entretanto com destaque para a geração solar fotovoltaica com um crescimento de 79% em relação ao último ano [3]. Sendo assim, o nosso país possui uma matriz energética com alta participação das formas renováveis de energia, porém a energia hidrelétrica representa 58,9% da produção energética do país, e por mais que seja renovável, não possui perspectivas no seu desenvolvimento em razão dos impactos ambientais ocasionados em sua implementação [4].

Nesse contexto, o uso e desenvolvimento de novas tecnologias relacionadas com o aumento da eficiência energética de outras formas renováveis de energia, como energia eólica e energia solar se mostram necessárias, favorecendo o desenvolvimento econômico do país [5, 6]. Por vez, a energia fotovoltaica destaca-se em nosso território, visto que o nosso país tem um grande potencial para o uso dessa forma de energia por conta de sua localização geográfica em uma região intertropical que proporciona um bom aproveitamento da mesma [6]. De acordo com a Figura 1, pode-se observar um mapa de irradiação solar horizontal mundial de 2020, o qual indica a vantagem geográfica que o Brasil possui para o uso do sol como uma fonte de energia [7].

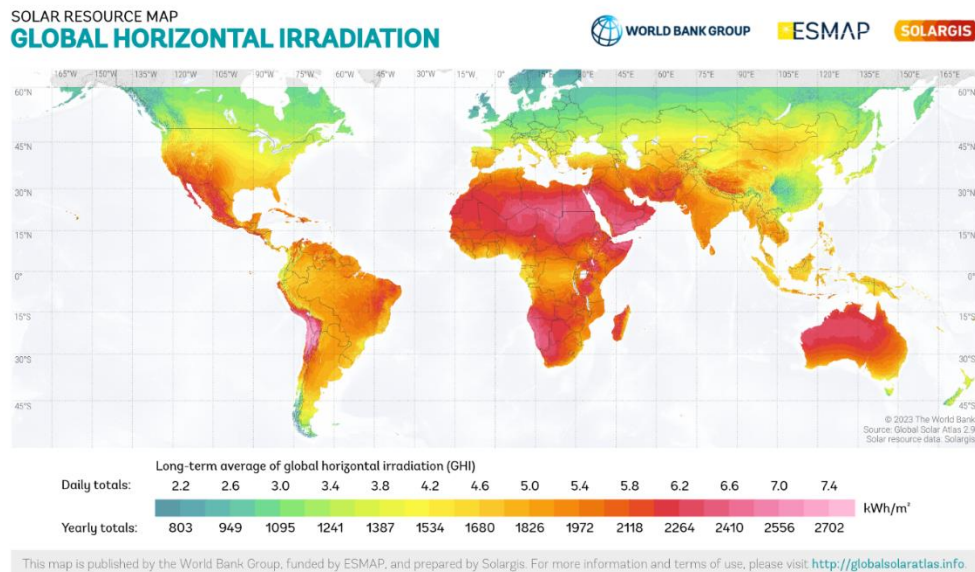


Figura 1: Mapa de irradiação solar horizontal mundial no ano de 2020.

Fonte: (ESMAP, 2020)

Ademais, na Figura 2 é possível observar a geração de energia solar em TWh por continentes nos anos de 2020, 2021 e 2022. Dessa forma, podemos estabelecer uma comparação entre irradiação solar e geração de energia solar, ficando evidente que a América do Sul ainda precisa expandir e aprimorar a energia fotovoltaica em seu território, já que, continentes com menor ou igual irradiação solar possuem uma maior produção de energia, como Europa, Ásia e América do Norte [8]. Entretanto, é observado que ao passar dos anos a América do Sul e o Brasil apresentam desenvolvimento.

Geração em 2020 (TWh)	Solar	Geração em 2021 (TWh)	Solar	Geração em 2022 (TWh)	Solar
Africa	17	Africa	21	Africa	22
Asia	442	Asia	551	Asia	687
Central America + Caribbean	4	Central America + Caribbean	6	Central America + Caribbean	6
Eurasia	12	Eurasia	16	Eurasia	19
Europe	168	Europe	186	Europe	235
Middle East	15	Middle East	19	Middle East	23
North America	132	North America	169	North America	213
Oceania	21	Oceania	28	Oceania	35
South America	22	South America	31	South America	51
Mundo	833	Mundo	1027	Mundo	1291
Brasil	11	Brasil	16	Brasil	30

Figura 2: Geração de energia solar por continentes nos anos de 2020, 2021 e 2022 (IRENA, 2024).

Fonte: Próprio Autor.

Ainda que a localização territorial do nosso país seja uma grande vantagem para a utilização da energia fotovoltaica, essa fonte de energia além de possuir todas as vantagens que uma fonte renovável oferece como, sustentabilidade, redução das emissões de gases do efeito estufa e um menor impacto ambiental, ela ainda pode ser aplicada tanto em grandes usinas, bem como em sistemas menores, simplificando e barateando a eletrificação em zonas rurais mais afastadas [5]. Pensando nas grandes usinas de energia solar, é possível ser apontado como um desafio o impacto ambiental que seria causado devido a implementação desses centros. Entretanto, uma alternativa seria o desenvolvimento de usinas solares flutuantes, como já foi realizado na usina hidrelétrica de Balbina, onde são aproveitados os lagos referentes a usinas hidrelétricas para estabelecer usinas solares flutuantes, dessa forma minimizando os danos ambientais que poderiam ser causados [9, 10].

Alguns fatores devem ser atendidos para o desenvolvimento e produção de células fotovoltaicas, entre eles a eficiência energética, custo, toxicidade, e a descoberta de novos materiais ou a aprimoração de materiais já existentes [11]. Sendo assim, esse estudo tem como ponto de partida o trabalho realizado por Fernandes (2020) o qual desenvolveu células fotovoltaicas com o sistema ZnO/ZnS, utilizando diferentes precursores de zinco e enxofre para a formação do composto, avaliando a respostas fotovoltaica em uma DSSC para cada um desses materiais, demonstrando a potencialidade dos mesmos [12].

Ainda que os resultados obtidos sejam promissores, eles ainda não são comparáveis as células solares sensibilizadas por corante (*DSSC's*) mais estabelecidas como a de dióxido de titânio (TiO_2) [13]. Desse modo, o aprimoramento desse composto decorado visando uma maior eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica é necessária, e isso pode ser realizado com a incorporação de outro material na matriz estrutural do ZnO/ZnS com o intuito de contribuir com uma maior absorção óptica, melhor condutividade eletrônica e uma menor taxa de recombinação [12, 14].

O grafeno e seus derivados são materiais que com o passar dos tempos vem cada vez mais gerando interesse na área de energia solar por possuir propriedades únicas que quando combinadas com um outro material semicondutor acaba contribuindo para a eficiência de *DSSC's* [15, 16]. Uma vez que o grafeno é inserido na composição do ZnO/ZnS, ele vai ser capaz de contribuir positivamente, agregando melhorias estruturais, ópticas e conseqüentemente elétricas, devido suas

propriedades, como, (a) alta condutividade, permitindo uma transferência de elétrons mais rápida evitando processos de recombinação, (b) alta transparência favorecendo que a luz do sol atinja a camada ativa do material sem ser bloqueada durante o caminho, (c) e uma boa estabilidade, sendo estável em condições adversas contribuindo para a durabilidade da célula solar [17].

Nesse sentido, este estudo tem o intuito de aprimorar foto-eletrodos de ZnO/ZnS através da inserção de óxido de grafeno na estrutura do composto e realizar a sua redução durante o processo de recobrimento (hidrotérmico assistido por micro-ondas), com o objetivo de compreender de forma mais precisa o seu impacto no foto-eletrodo da *DSSC*, permitindo definir as circunstâncias que influenciam na eficiência do dispositivo.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Esse estudo tem como objetivo o aprimoramento de foto-eletrodos de ZnO/ZnS a partir da incorporação e redução de óxido de grafeno na composição estrutural do compósito via método hidrotérmico assistido por micro-ondas, avaliando o impacto do óxido de grafeno reduzido nas propriedades morfológicas, estruturais, ópticas e elétricas.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os compostos ZnO/ZnS e ZnO/ZnS:rGO e elaboração dos foto-eletrodos;
- Caracterizar as amostras morfológicamente, opticamente e eletricamente;
- Montar uma célula *DSSC* utilizando os pós obtidos como foto-eletrodo;
- Determinar os parâmetros fotovoltaicos da *DSSC*;
- Investigar a proporção de óxido de grafeno que obtém melhor resposta fotovoltaica;
- Produzir uma célula fotovoltaica ZnO/ZnS:rGO que possua uma resposta fotovoltaica superior ao ZnO/ZnS puro.

3 Revisão da Literatura

3.1 O efeito fotovoltaico e as gerações de células solares

O efeito fotovoltaico foi observado por Bequerel no século XIX devido a seus trabalhos com células eletrolíticas, verificando que elementos diferentes conseguiriam gerar corrente elétrica distintas quando submetidos à luz [18, 19, 20]. Entretanto, esse efeito foi apenas associado a existência de uma barreira de potencial elétrico em 1914 [20].

De maneira geral, o efeito fotovoltaico é capaz de produzir uma fotovoltagem no interior dos materiais semicondutores de modo que possa conduzir uma corrente elétrica através do circuito [21]. Especificamente, o processo inicia-se na absorção da luz solar pelo material semicondutor, a energia proveniente dos fótons da radiação solar é capaz de fornecer energia para os elétrons presente na banda de valência do semicondutor de forma a ceder energia suficiente para esses elétrons vencerem o gap de energia necessário para transitar para a banda de condução, gerando uma fotocorrente [22]. Sendo assim, diferente do efeito fotoelétrico o qual representa um efeito externo ao material, onde os elétrons da superfície são ejetados do material quando exposto a uma radiação com energia necessária, o efeito fotovoltaico é um processo que acontece no interior dos materiais utilizando a energia para transferir os elétrons entre as bandas de energia [22].

A célula solar, é um dispositivo capaz de converter a energia da luz solar em energia elétrica através do efeito fotovoltaico [22, 23]. Por mais que o princípio de funcionamento de todas as células solares se baseie no efeito fotovoltaico, existem quatro gerações de células solares que se diferenciam quanto a sua estrutura, materiais utilizados e aplicações de novas tecnologias. A Figura 3, representa os modelos de células solares existentes, suas gerações e respectivas eficiências.

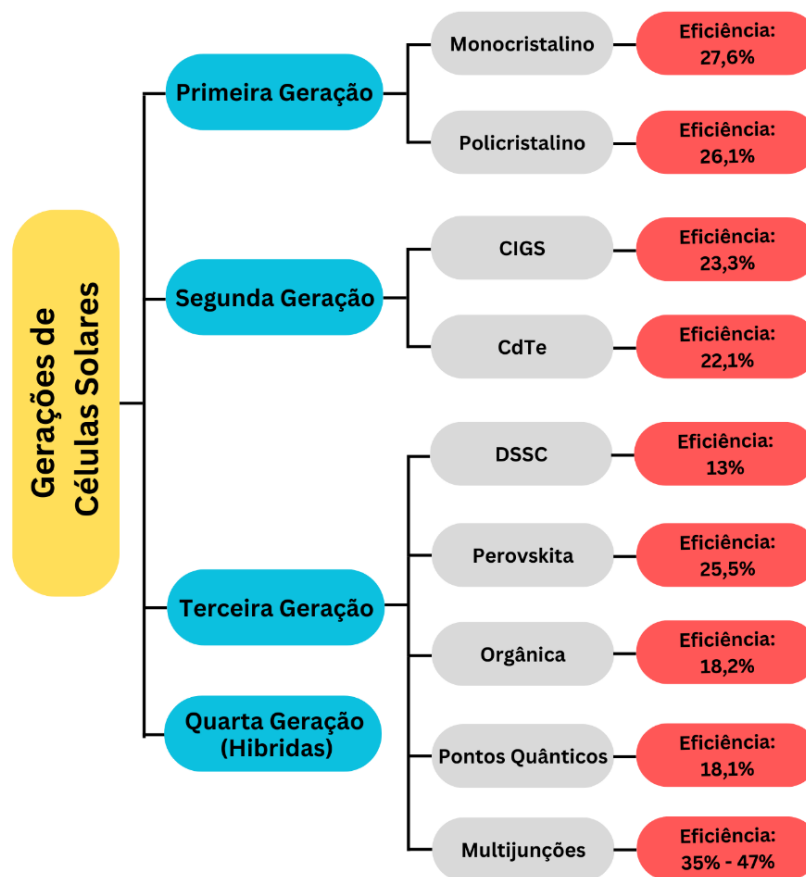


Figura 3: Gerações e modelos de células solares e suas eficiências [23].

Fonte: Próprio Autor.

As células solares, a base de silício cristalino, representam a primeira geração de células solares e ainda são as mais comuns no mercado atual, sendo constituídas por uma junção p-n com o silício em sua forma cristalina ou policristalina [23]. São constituídas através da dopagem do silício com outros elementos, gerando defeitos na estrutura do material que irá causar um acúmulo de cargas em uma das interfaces da junção p-n, ocasionando uma diferença de [23]. Entretanto, o processo de confecção desse modelo de célula solar resulta em custos elevados, principalmente devido aos processos de purificação do Silício e da reprodutibilidade em larga escala.

Com o intuito de diminuir o valor de custo das células solares, surgiu a segunda geração, onde as células são constituídas por um filme fino depositado em camadas sobre um substrato, esses filmes eram formados por materiais semicondutores. Entretanto, mesmo com um custo reduzido em relação a primeira geração, em virtude da utilização de materiais mais baratos e em menor quantidade devido a constituição de filmes finos, elas acabaram não superando as pioneiras do mercado em relação a sua inferioridade de eficiência fotovoltaica.

Objetivando superar as limitações e aprimorar a eficiência das células solares a um baixo custo de produção, as células de terceira geração, ou células de multicamadas foram desenvolvidas [24, 25, 26]. Com esse propósito, essa geração engloba células solares orgânicas, de corantes, de heterojunções, de pontos quânticos, entre outros modelos, onde essas tecnologias estão em diferentes estágios de desenvolvimento. Portanto, embora ainda não sejam competitivas comercialmente esse modelo de célula solar possui um enorme potencial levando em conta não só suas vantagens de custo, mas também em virtude de conseguir superar o limite de Shockley-Queisser por ser constituída de várias camadas, e não possuírem uma única junção p-n como as células de gerações anteriores [27].

Ainda, nos últimos anos vêm surgindo com alguns autores, a denominação de quarta geração de células solares, as quais estão relacionadas com a hibridização das células solares já conhecidas com materiais orgânicos ou materiais avançados, como nanotubos de carbono, grafeno, e seus derivados para o desenvolvimento de células solares mais eficientes [28]. Essa geração se mostra muito promissora em virtude da combinação do baixo custo com a estabilidade dos materiais utilizados [28].

3.2 Células solares sensibilizadas por corante

Como comentado na seção anterior, as células solares sensibilizadas por corantes (DSSC's), também conhecidas como células de Gratzel, fazem parte da terceira geração de células solares [24, 25, 26]. O princípio de funcionamento de uma DSSC é semelhante ao processo de fotossíntese realizado pelas plantas, onde o foto-eletrodo corado terá o papel de absorver os fótons e excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução do material semiconductor, gerando uma corrente elétrica na célula, o corante oxidado absorve os elétrons do eletrólito (I^-/I_3^-) se regenerando, e os elétrons passam pelo circuito externo e retornam ao contra-eletrodo, reduzindo os íons I_3^- para I^- . A Figura 4 ilustra os componentes de uma DSSC e o processo descrito [25].

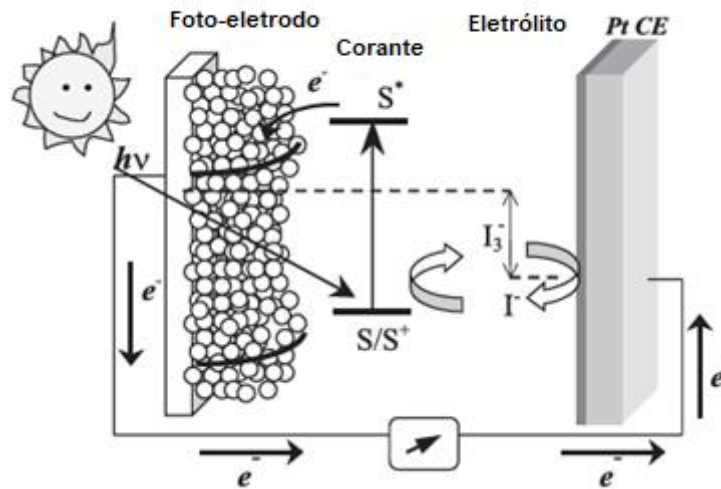


Figura 4: Representação de uma DSSC.
 Fonte: Adaptado de (LONGO; PAOLI, 2023)

As pesquisas relacionadas a DSSC's são mais intensas em relação ao Dióxido de Titânio (TiO_2), sua utilização como fotoanodo da célula se destaca em virtude dos estudos realizados por Michael Gratzel demonstrando seu potencial por possuir excelentes propriedades, como uma grande área superficial e boa mobilidade eletrônica [29].

Como alternativa mais promissora ao TiO_2 os cientistas apontam o ZnO devido sua grande similaridade ao TiO_2 [30]. Além disso, não é necessário apenas um material semicondutor para a fabricação de uma DSSC, a morfologia desse semicondutor é de extrema importância para um bom resultado em termos de eficiência, visto que o filme semicondutor deve ser mesoporoso, essa superfície porosa atua como suporte para o corante sensibilizador contribuindo para o funcionamento da célula [31].

O responsável por absorver a luz incidente na DSSC é o corante, e por conta disso ele deve possuir algumas propriedades específicas. Desse modo, o espectro de absorção de um corante eficiente deve cobrir desde o ultravioleta-visível até regiões próxima do infravermelho, as quais são as regiões de emissão da luz solar. Além disso ele deve possuir uma boa estabilidade [31]. Em geral, os complexos de Rutênio (Ru) são os mais adequados para essa utilização, por serem complexos bipyridínicos que absorvem intensamente a região visível do espectro e possuem a estabilidade química desejada [32].

O par redox do eletrólito é de extrema importância para o funcionamento de uma *DSSC*, comumente são utilizados os pares I^-/I_3^- , $Co(II)/Co(III)$ que trabalham como agente redutor e oxidante. Além disso, os eletrólitos de modo geral não devem possuir nenhuma absorção significativa no visível e o filme mesoporoso contribui para o aumento da eficiência desse componente, garantindo a regeneração do corante [25].

Por outro lado, o contra-eletrodo tem o papel de regenerar o par redox transferindo os elétrons do circuito externo para o eletrólito. Para realizar esse processo ele precisa possuir uma baixa resistência e uma alta estabilidade [33]. O material mais utilizado como contra-eletrodo é a Platina (Pt), visto que possui as propriedades já citadas, além de uma alta condutividade. Entretanto, possui a desvantagem de possuir um custo elevado abrindo oportunidades para outros materiais como o carbono e seus derivados [33].

O principal desafio a ser enfrentado ao desenvolver uma *DSSC* é a tentativa de diminuir os efeitos de recombinação que acontecem na célula. Após o processo de excitação dos elétrons, para garantir que a separação de cargas seja eficiente, é necessário que a velocidade que o corante transfere os elétrons para material semicondutor seja superior a velocidade de decaimento do corante para seu estado fundamental [34]. Além disso, também ocorrem processos de recombinação entre os elétrons do semicondutor e o eletrólito, entretanto essa reação pode ser minimizada através da utilização de uma camada de bloqueio entre o substrato de FTO (do inglês, *Fluorine doped Tin Oxide*) e o filme do foto-eletrodo [34].

3.3 Parâmetros Fotovoltaicos

A principal forma para caracterizar eletricamente uma célula fotovoltaica é a partir da medida da curva de densidade de corrente versus tensão (J-V). Essa, pode ser estabelecida sob uma fonte de luz, obtendo os parâmetros de densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), tensão de circuito-aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e a eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica (η). Já, medidas J-V realizadas no escuro, fornecem informações a respeito do caráter semicondutor do foto-eletrodo. A Figura 5 ilustra as curvas J-V sob iluminação e no escuro.

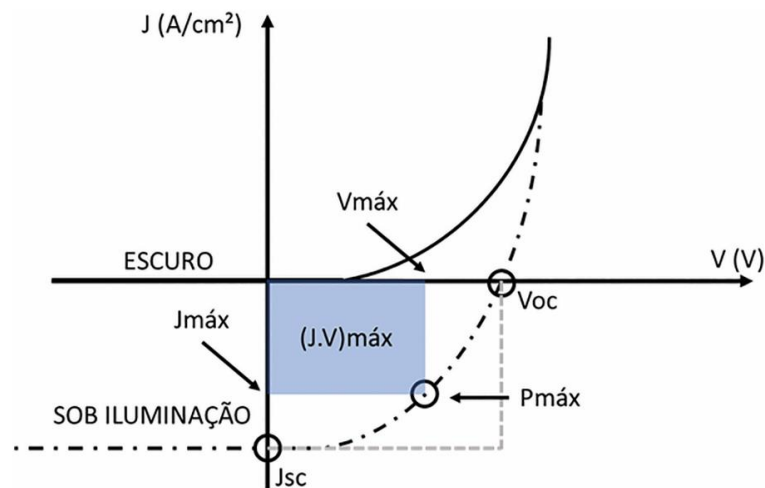


Figura 5: Curva J - V para uma célula solar e seus parâmetros.

Fonte: (ROSA; TOLEDO, 2021) [35]

Utilizando a curva J-V, é possível obtermos os parâmetros citados acima, nos fornecendo informações necessárias para um melhor entendimento dos processos que estão decorrendo no processo de geração de energia elétrica.

- Densidade de Corrente de Curto-Circuito (J_{sc}): Indica a corrente gerada, por unidade de área, pela célula solar através da absorção dos fótons incidentes sem nenhuma tensão aplicada, ou seja, para uma resistência elétrica nula [36].
- Tensão de Circuito-Aberto (V_{oc}): Está relacionada com a diferença de potencial entre os eletrodos de uma célula solar, fornecendo a diferença de potencial quando a resistência tende a infinito. O termo técnico é diferença de potencial de circuito-aberto, entretanto o termo tensão é utilizado pela área de energias renováveis.
- Fator de Preenchimento (FF): É uma medida de idealidade da célula solar, obtida através da razão entre a potência máxima, calculada através do produto de $V_{máx}$ por $J_{máx}$ medido na curva J x V e a potência ideal que seria o produto entre V_{oc} e J_{sc} . Por se tratar de uma razão entre duas grandezas iguais, quanto mais próximo de 1 for o fator de forma mais perto estaremos de obter a célula solar ideal.

$$FF = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_{ideal}} = \frac{V_{m\acute{a}x} J_{m\acute{a}x}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (1)$$

- Eficiência de conversão de energia (η): Indica a efetividade da célula solar em converter energia solar em energia elétrica com uma potência incidente ($P_{inc} = 0,1 \text{ W.cm}^{-2}$).

$$\eta = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{0,1} \quad (2)$$

3.4 Circuito equivalente de uma célula fotovoltaica real

A eficiência de uma célula solar é diretamente associada com sua capacidade de conversão de energia solar em energia elétrica, dependendo de fatores externos a suas propriedades, como intensidade da luz solar incidente, e também de fatores internos através dos processos resistivos presente no dispositivo [37]. A Figura 6 demonstra o comportamento de uma célula fotovoltaica ideal e de uma célula fotovoltaica real com a presença dos elementos resistivos R_s e R_p .

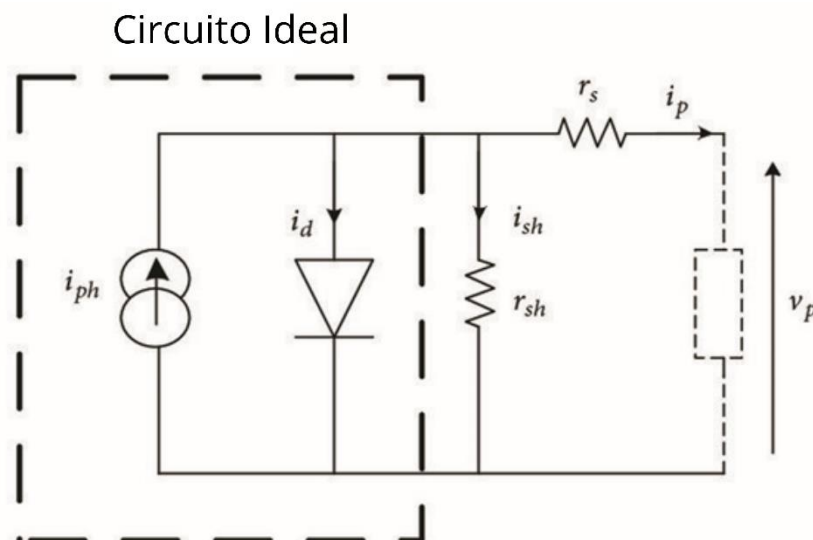


Figura 6: Modelo de circuito com um diodo para uma célula fotovoltaica real.

Fonte: Adaptada de (Brahmi, 2019) [38]

Observando no circuito ideal representado na Figura 6, não temos a participação dos processos resistivos, ou seja ($R_p \rightarrow \infty$) e ($R_s \rightarrow 0$). Dessa forma, a

corrente elétrica (I) de uma célula fotovoltaica real pode ser representada através da equação abaixo:

$$I = I_{luz} - I_{diodo} \quad (3)$$

Sendo:

I_{luz} a corrente fotogerada pela célula fotovoltaica sob iluminação

I_{diodo} a corrente da célula fotovoltaica no escuro.

Uma célula fotovoltaica no escuro possui o seu comportamento semelhante a um diodo, onde a corrente para o mesmo no escuro pode ser aproximada como:

$$I_{diodo} = I_0 \left[e^{\frac{eV}{mkT}} - 1 \right] \quad (4)$$

Onde I_0 é a corrente de saturação reversa do diodo, e é a carga elementar do elétron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C), V é a diferença de potencial nos terminais, m é o fator de idealidade, k é a constante de Boltzman ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹) e T é a temperatura absoluta.

Sendo assim, a equação (3) pode ser descrita como:

$$I = I_{luz} - I_0 \left[e^{\frac{eV}{mkT}} - 1 \right] \quad (5)$$

Entretanto, na realidade as resistências em paralelo e em série não podem ser ignoradas, visto que através desses processos resistivos o valor da corrente elétrica da célula solar é afetado. A resistência em série (R_s) está relacionada com os processos de contatos entre as interfaces e na espessura da junção e o aumento dessa resistência é capaz de reduzir a corrente de curto-circuito (I_{sc}), sem afetar a fotovoltagem de circuito aberto (V_{oc}) da célula. Para valores muito alto de R_s a curva J-V irá apresentar um comportamento linear [19, 39]. Já a resistência em paralelo (R_p) diz respeito a defeitos estruturais, e o incremento na sua medida afeta diretamente o V_{oc} da célula, sem alterar a I_{sc} .

Desse modo, com a contribuição das resistências a equação para a corrente elétrica de uma célula fotovoltaica real pode ser escrita como:

$$I = I_{luz} - I_0 \left[e^{\frac{eV}{mkT}} - 1 \right] - \left[\frac{V + IR_S}{R_p} \right] \quad (6)$$

3.5 Sistema ZnO/ZnS

A busca por materiais alternativos ao TiO_2 para sua aplicação em foto-eletrodos de DSSC's é amplamente discutida. Alguns semicondutores que se demonstram promissores são o ZnO e o SnO_2 por possuírem características semelhantes ao TiO_2 , como um *gap* de banda larga, além de serem compostos não tóxicos e acessíveis [40]. Entre esses, o ZnO se destaca ainda mais em virtude do seu *bandgap* ser muito próximo ao TiO_2 , e por possuir uma alta capacidade de difusão e mobilidade eletrônica ($115\text{-}155 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), fatores que favorecem a redução de reações de recombinação, além de outros fatores relacionados a custo de fabricação e toxicidade [41].

Ademais, o ZnO possui diversas morfologias e estruturas, visto que propicia o crescimento anisotrópico, gerando estruturas como nanolâminas, nanofios, nanobastões, nanoesferas e esferas ocas [42].

A estrutura hexagonal do ZnO pode ser observada na Figura 7, onde pode notar-se que cada íon Zn^{2+} é ligado a quatro O^{2-} estabelecendo ligações tetraédricas sendo a única estrutura estável a temperatura ambiente [42]. Além dessa estrutura hexagonal, o ZnO ainda pode cristalizar-se de forma cúbica nas fases blenda de zinco e sal de rocha sob específicas condições [43].

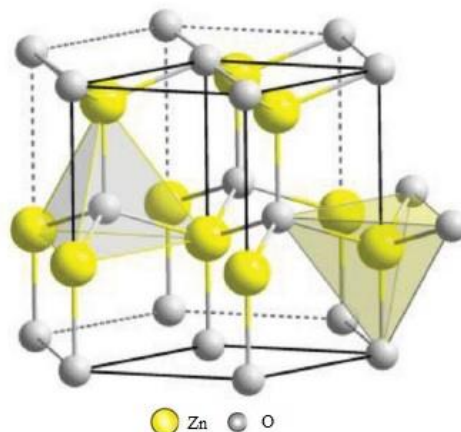


Figura 7: Estrutura Wurtzita do ZnO (Amarelo – Zn^{2+} , Branco – O^{2-}).

Fonte: (BORYSIEWICZ, 2019)

Entretanto o ZnO de forma pura ainda não possui uma eficiência competitiva a nível comercial, principalmente no que tange a adsorção do corante sensibilizador na

superfície do ZnO, o que impacta a absorção da luz solar diminuindo a eficiência da DSSC [30]. Somado a isso, o ZnO por si só absorve a luz solar na faixa UV não conseguem absorver a maior parte do espectro solar dificultando ainda mais o processo de excitação dos elétrons [12].

Uma alternativa para melhorar o desempenho fotovoltaico são as dopagens ou misturais, as quais decorrentes da combinação de dois ou mais compostos propiciam a obtenção de novas propriedades físicas em virtude das alterações estruturais. Nos estudos realizados por FLORES, et al., 2016 e FERNANDES, et al., 2020 foi evidenciado o impacto fotovoltaico que o recobrimento do ZnO com sulfeto de zinco (ZnS) pode estabelecer, sendo pontuado que dessa maneira as propriedades ópticas do sistema ZnO/ZnS podem ser superiores a do ZnO puro, principalmente no que remete a sua aplicação como foto-eletrodos para utilização em células solares [12, 14].

Assim como o ZnO, o ZnS também é um semicondutor, com um *bandgap* na faixa de 3,72 – 3,77 eV [44]. Esse tem sua metodologia de síntese de forma bem ampla na literatura, podendo ser sintetizado por métodos como: sol-gel, hidrotermal, coprecipitação, radiação ultrassônica e via micro-ondas. Dentre esses métodos todos possuem vantagens e desvantagens, em relação ao método via micro-ondas a principal vantagem é a realização de reações em baixa temperatura e com um tempo reduzido [44].

O ZnS pode ser cristalizado em duas diferentes estruturas (Figura 8), na forma Wurtzita (hexagonal) e Blenda de Zinco (Cúbica) [43]. Na fase blenda de zinco os íons de enxofre estabelecem uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) e os íons de zinco ocupam o meio dos sítios tetraédricos para neutralizar a carga, enquanto para a wurtzita, o enxofre possui a estrutura hexagonal compacta (HC) [45].

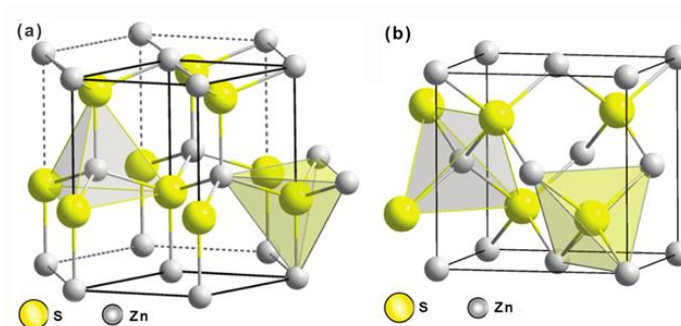


Figura 8: Estruturas do ZnS: (a): Wurtzita e (b): Blenda de Zinco

Fonte: (FERNANDES, 2021)

De acordo com o exposto nos trabalhos de FLORES, et al., 2018 e FERNANDES, et al., 2020, o composto ZnO/ZnS é promissor no âmbito fotovoltaico em virtude do deslocamento de absorção do composto em direção ao espectro visível, tornando mais fácil de realizar as transições eletrônicas entre as bandas do material. Além disso, quando combinados, formam uma estrutura onde o ZnO compõe o interior (núcleo), enquanto o ZnS recobre toda a parte externa (casca). Para um sistema como esse, ocorre um alinhamento de bandas do tipo II (Figura 9), onde as energias da banda de condução e banda de valência do ZnS na casca são menores que as do ZnO no núcleo, estabelecendo uma separação espacial entre elétrons excitados e buracos, os quais ficam localizados respectivamente na casca e no núcleo [43].

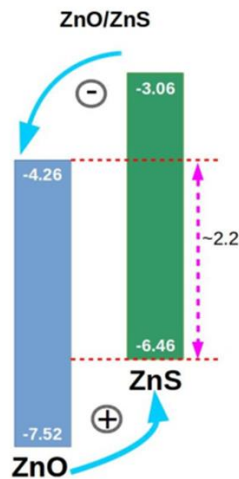


Figura 9: Alinhamento de banda do ZnO/ZnS.

Fonte: (FERNANDES, 2020)

Além das questões comentadas, podemos combinar propriedades únicas de cada um desses materiais que são excelentes no âmbito fotovoltaico. O ZnO que possui boa mobilidade e difusão eletrônica, enquanto o ZnS auxilia na absorção devido suas propriedades ópticas, o que minimiza os processos de recombinação [14].

3.6 Grafeno e seus derivados

O grafeno é um material que devido suas propriedades vem chamando a atenção da comunidade científica e, mesmo já tendo sido proposto a mais de 30 anos, só foi obtido pela primeira vez em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov [46].

O grafeno é uma única camada de átomos de carbono organizados em uma estrutura hexagonal (Figura 10). Possui diversas vantagens como, uma grande área

de superfície, elevada mobilidade de elétrons, elevada transmitância da ordem de 97,4%, além de uma alta resistência mecânica [47]. Ainda destaca-se a estrutura do grafeno puro por ser considerada hidrofóbica devido à ausência de grupos de oxigênio [48].

Com o intuito de abranger ainda mais aplicações ao grafeno, são preparados seus derivados, como óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). Sendo assim, adicionando grupos funcionais, como, epóxi, hidroxila e carboxilas através de agentes oxidante no grafite, é obtido o GO, que pela presença dos funcionais polares torna o material hidrofílico, propiciando uma excelente dispersão em diversos solventes, principalmente em água [49].

Além disso, após o GO ser obtido através do óxido de grafite, é possível realizar a redução deste material para reestabelecer os anéis hexagonais de sua estrutura, através da diminuição da quantidade de grupos funcionais presentes como indicado na Figura 10, originando o rGO, o qual possui propriedades mais próximas ao grafeno puro [49].

As diferenças estruturais do GO e rGO refletem em significativas alterações nas propriedades elétricas e eletrônicas dos materiais. A presença de grupos funcionais na estrutura do GO acaba interrompendo a conjugação dos anéis hexagonais do seu sistema, esse processo torna o material isolante. Nesse sentido, estudos demonstram o aumento na condutividade elétrica através da remoção desses grupos funcionais através do processo de redução. Além disso, a redução do GO fornece ao rGO um caráter anfifílico, com partes polares e apolares em sua estrutura. Dessa forma, dependendo do grau de redução do GO as propriedades ópticas e elétricas do rGO vão variar, apresentando mudanças no *bandgap* que pode variar entre (0,2 – 2 eV) para o rGO e (1 – 3,5 eV) para o GO. Além disso, o processo de redução está diretamente relacionado com a restauração das conjunções dos anéis hexagonais, o que sugere um transporte de carga superior.

Existem diversos métodos na literatura para a síntese do GO, entretanto o mais utilizando é o método de Hummers e Offeman, o qual descreve que inicialmente ocorre a síntese do óxido de grafite e posteriormente a esfoliação em um banho ultrassônico. Para a obtenção do rGO, normalmente submete-se o GO à redução por meio da utilização de algum agente químico, como ácido ascórbico, borohidreto de sódio, entre outros, ou a redução é realizada através de um processo térmico [49].

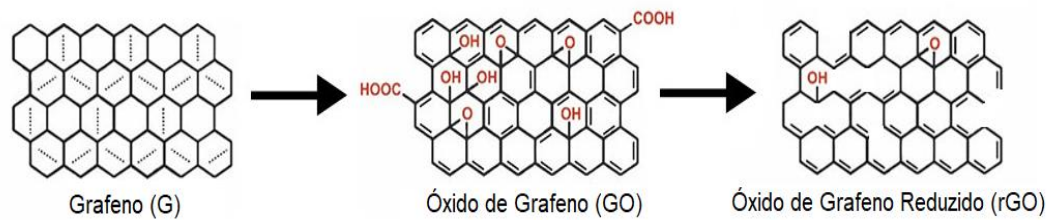


Figura 10: Diferenças nas estruturas do Grafeno, Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido.

Fonte: Adaptado de (NANOGRAFI, 2020).

3.7 Foto-eletrodos baseados em Grafeno

Os avanços mais significativos obtidos referentes a aplicação do grafeno em *DSSC*'s têm sido alcançados por meio da hibridização e dopagem do grafeno com distintos materiais, incluindo metais, óxidos metálicos e polímeros. Tais fatos demonstram que é plausível sua utilização e que pode resultar em melhores desempenhos fotovoltaicos em relação sua aplicação de maneira isolada na célula solar [50].

Em um estudo realizado por CHONG, et al., 2019 foi realizada uma modificação na superfície do TiO_2 através da incorporação do óxido de grafeno. Neste trabalho foi observado uma variação de 2,58 a 3,2 eV no *gap* de energia do material, onde o que apresentou o menor *gap* foi a amostra com maior quantidade de óxido de grafeno na mistura. Além disso, a melhor resposta fotovoltaica obtida ($\eta = 6,86\%$) foi a referente a uma quantidade intermediária de GO adicionada ao sistema, evidenciando que se deve estabelecer uma escolha adequada de proporção entre o GO e o outro material utilizado, para conseguir capturar os elétrons foto-gerados de uma maneira eficiente. Nesse contexto, foi observado um retardo nos processos de recombinação e aprisionamento de elétrons [51].

De forma semelhante, SHU, et al., 2013 estabeleceu a resposta de uma *DSSC* composta por TiO_2 e óxido de grafeno reduzido, utilizando quantidades de 0 até 1% de rGO na estrutura do TiO_2 . Novamente, a melhor resposta fotovoltaica obtida foi para 0,75% de rGO ($\eta = 5,5\%$), indicando através da impedância eletroquímica que através da decoração do sistema com rGO os elétrons excitados eram transportados mais facilmente da banda de condução do TiO_2 até o circuito externo [52].

Estudando a utilização de grafeno para aumentar o transporte de elétrons de um foto-eletrodo de ZnO em uma *DSSC*, XU, et al., 2013 obtiveram um aumento de

2,31 para 3,19% após a inserção do grafeno, mantendo a tensão de circuito-aberto (V_{oc}) constante e aumentando a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}). Análogo ao observado nos estudos referentes ao TiO_2 o melhor resultado obtido foi para 1,2% de grafeno, enquanto a amostra com maior quantidade de grafeno (2,1%) demonstrou um resultado de ($\eta = 1,47\%$). Segundo os autores o grafeno em maior quantidade aumentou a probabilidade de contato com o eletrólito, resultando em centros de recombinação, impactando na diminuição da eficiência fotovoltaica do sistema [53].

Em outro trabalho, realizado por YOUSIF e colaboradores, buscaram aprimorar a performance fotovoltaica das partículas de ZnO incorporando grafeno. Neste estudo, foram realizadas amostras utilizando como foto-eletrodo o ZnO puro e ZnO/Grafeno, nas quais foram utilizados três diferentes contra-eletrodos. Foi constatado um aumento de 8,4 para 11,5% na eficiência da *DSSC* que possuía o grafeno no foto-eletrodo [54].

A partir da Tabela 1 pode-se observar o potencial do grafeno associado a células que utilizam ZnO em seu foto-eletrodo. No sistema ZnO/Grafeno, o grafeno atua como um material aceitador de elétrons, sendo assim, a interação entre ZnO e grafeno pode contribuir para uma melhor capacidade de transporte de elétrons no foto-eletrodo, evitando processos de recombinação, além disso, o grafeno também atua como um canal de transferência dos elétrons para o sistema externo [55]

Foto-eletrodo	Corante	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Referência
TiO ₂	N719	0,64	18,35	49	4,58	[51]
TiO ₂ /GO		0,73	16,21	46	6,86	
TiO ₂	N719	0,69	10,75	56	4,20	[52]
TiO ₂ /r-GO		0,67	12,16	67	5,50	
ZnO	N719	0,67	7,60	42	2,31	[53]
ZnO/Grafeno		0,66	10,89	47	3,19	
ZnO	N719	0,67	15,11	0,82	8,40	[54]
ZnO/Grafeno		0,78	19,45	0,75	11,50	
ZnO	N719	0,58	1.18	0,65	0,45	[56]
ZnO/GO		0,54	1.60	0,55	0,50	
ZnO	N719	0,35	2,33	56	0,46	[57]
ZnO/rGO		0,39	4,65	59	1,07	

Tabela 1: Resultados obtidos na literatura para TiO_2 e ZnO com grafeno.

Fonte: Adaptado de (MAHALINGAM, et al., 2022)

O grafeno tanto na sua forma de óxido, quanto em uma estrutura de óxido reduzido demonstra ser muito promissor para otimização dos parâmetros fotovoltaicos de *DSSC's*. Sendo assim, torna-se um excelente material para ser investigado e, conseqüentemente, inserido na matriz do ZnO/ZnS buscando otimizar os resultados obtidos por FERNANDES, et al., 2020 [12].

3.8 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas

Diversos métodos de sínteses são empregados para a produção do ZnO, ZnS e do compósito core-shell ZnO/ZnS, entre eles: coprecipitação [58], reação de estado-sólido [59], hidrotermalização [60, 61]. Nos trabalhos citados, observa-se que para diferentes métodos são utilizados variados valores de temperatura e tempo. Para temperatura menores, tempos mais prolongados são necessários, podendo atingir até 4 horas de síntese.

Nesse contexto, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) tem se destacado frente aos demais, propiciando a diminuição do tempo e da temperatura para a obtenção de um mesmo composto, além de apresentar um menor gradiente de temperatura em relação ao método hidrotérmico convencional como sugerido na Figura 11, onde observa-se esquematicamente o processo de dispersão térmica durante a etapa de preparação das amostras [62].

Em um estudo realizado por De La Cruz, et al., 2018 eles demonstram a potencialidade do método através da obtenção do composto core-shell ZnO/ZnS em um tempo de 30 min através do método HAM, tempo inferior aos demais trabalhos citados [63]. Além disso, existem trabalhos na literatura que mostram a potencialidade deste método de síntese para estabelecer um controle estrutural das partículas de ZnO, obtendo partículas em diferentes formas e tamanhos através da alteração dos parâmetros de síntese [64].

O método HAM funciona através de dois mecanismos: polarização dipolar e a condução iônica. A irradiação por micro-ondas provoca uma rotação nas moléculas devido ao alinhamento de dipolo da água com o campo eletromagnético externo, como o campo do micro-ondas é oscilante (2,45 GHz) esse alinhamento causa a rotação das moléculas que não são capazes de responder plenamente as oscilações do campo elétrico externo, e como o sistema está sob pressão na ordem de 3 Bar, a energia será transferida ao meio na forma de calor [65].

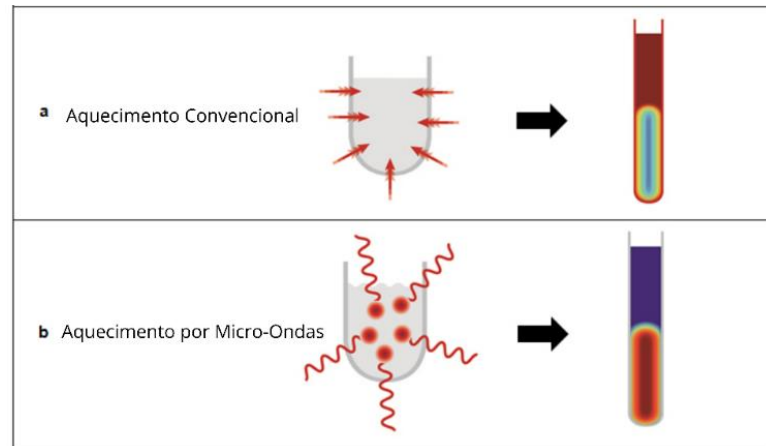


Figura 11: Diferença entre a distribuição de temperatura para (a) Aquecimento Convencional e (b) Aquecimento por Micro-Ondas.

Fonte: Adaptado de Anton Paar [66].

Além dos movimentos rotacionais induzidos pelo método HAM, ocorre também a colisão das partículas carregadas com moléculas ou átomos vizinhos em função da condução iônica. Neste processo, íons com cargas opostas movem-se em direções opostas, assim fazendo com que interajam (colisões) e formem os compostos mais facilmente. Essas colisões acontecem em razão das oscilações sob influência das micro-ondas [65].

4 Metodologia

Essa seção irá discutir todas as etapas metodológicas desenvolvidas neste trabalho, desde a síntese dos pós de ZnO, ZnO/ZnS e ZnO/ZnS: rGO até a montagem dos foto-eletrodos e das *DSSC*'s. Na tabela 2 são apresentados os reagentes utilizados para a obtenção do composto ZnO/ZnS: rGO com seus respectivos graus de pureza de acordo com o fornecedor.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Acetato de Zinco	Zn(CH ₃ COO) ₂ H ₂ O	Sigma Aldrich	99,5
Hidróxido de Sódio	NaOH	Synth	99,5
Tioacetamida	CH ₃ CSNH ₂	Sigma Aldrich	98%
Cloreto de Zinco	ZnCl ₂	Êxodo	>96%

Tabela 2: Reagentes utilizados para obter o ZnO/ZnS:rGO.

4.1 Síntese do ZnO

A metodologia de síntese do ZnO foi baseada na proposta por Fernandes, et al., 2020, onde aplica o método hidrotérmico assistido por micro-ondas para realizar o crescimento dos cristais de ZnO, utilizando acetato de zinco e hidróxido de sódio. As quantidades determinadas em mol foram utilizadas em unidade de massa e medidas através da massa molar dos materiais.

Inicialmente, são diluídos 2,6 mmol de acetato de zinco dihidratado (Zn(CH₃COO)₂.2H₂O) em 45 mL de água destilada, no mesmo momento em um béquer diferente, é realizada a dissolução de 0,1 mol de NaOH em 45 mL de água destilada, ambas soluções são mantidas sob agitação magnética constante durante 10 minutos à temperatura ambiente. Ao término do processo, as duas soluções foram misturadas, e novamente foram mantidas por 10 minutos sob agitação, até sua homogeneização.

Em sequência, a suspensão obtida foi depositada em uma célula reacional e transferida ao forno micro-ondas (Figura 12), com uma potência de 800 W, operando a 2,45 GHz, submetendo a amostra a uma temperatura de 130°C durante 40 minutos,

com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, resultando em um tempo total de aproximadamente 1 hora.



Figura 12: Micro-ondas utilizado para as sínteses.

Fonte: Próprio Autor.

Após realizar a síntese, o pó precipitado foi lavado por meio da centrifugação a 5000 rpm, aproximadamente 5 vezes com água destilada, com o intuito de tornar o pH da amostra neutro. Finalmente, o material é conduzido a uma estufa onde foi seco a 80°C por 10 horas. A Figura 13 resume a metodologia de síntese do ZnO.

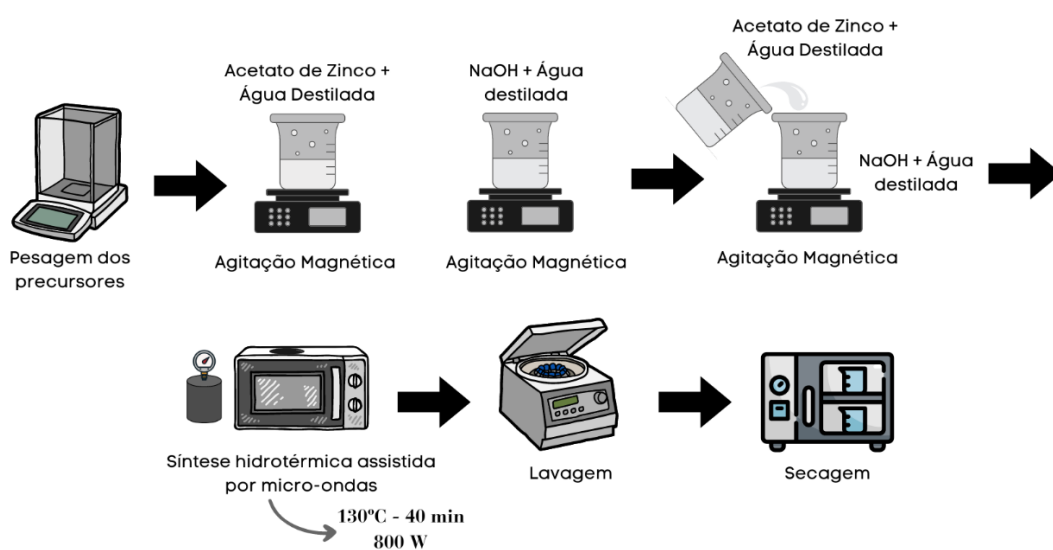


Figura 13: Esquema para a metodologia de síntese do ZnO.

Fonte: Próprio Autor.

4.2 Recobrimento ZnO/ZnS

Para realizar o recobrimento dos bastões de ZnO com as nanoestruturas de ZnS foi utilizado um processo metodológico semelhante ao empregado na síntese do ZnO. Entretanto, os precursores de ZnS foram escolhidos de acordo com os resultados obtidos por FERNANDES, 2020, o qual demonstrou que a síntese do composto ZnO/ZnS possui uma melhor performance fotovoltaica quando utilizado o cloreto de zinco e a tioacetamida como precursores na formação das partículas de ZnS [12].

Inicialmente, 5 mmols do ZnO previamente sintetizado foram dispersados em 25 ml de água destilada em um banho ultrassônico durante 20 minutos. Enquanto isso, semelhante ao que foi feito no ZnO, foi realizada a dissolução de 10 mmol de tioacetamida (CH_3CSNH_2) em 75 mL de água destilada, mantendo sob agitação magnética constante à temperatura ambiente durante 10 minutos. Após esse processo, 5 mmols de cloreto de zinco (ZnCl_2) foram adicionados a solução de tioacetamida e água destilada, e novamente foi agitada magneticamente por 10 minutos.

Antes de ser transferido ao forno micro-ondas, a solução de tioacetamida e cloreto de zinco foi transferida para a solução de ZnO disperso em água destilada, onde novamente sofreu agitação magnética até a obtenção de uma solução homogênea.

Por conseguinte, a solução foi depositada na célula reacional e levada ao micro-ondas com os mesmos parâmetros estabelecidos para a síntese do ZnO, visto na seção anterior. Neste caso, após o processo de síntese, foram realizadas 2 lavagens, 1 com água destilada e 1 com álcool isopropílico visto que o pH estava próximo a 7 (neutro), e então foi realizada a secagem em 80°C durante 10 horas. A Figura 14 ilustra a metodologia de recobrimento do ZnO com ZnS.

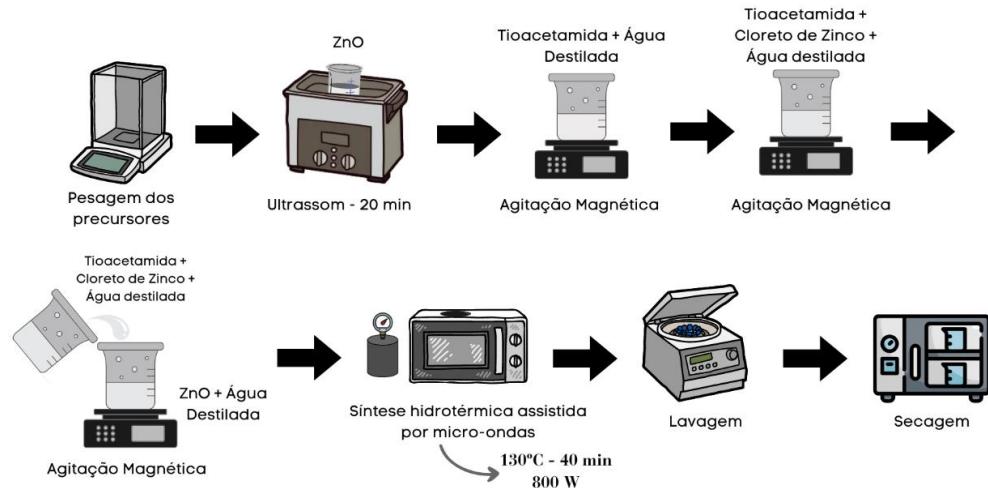


Figura 14: Esquema para a metodologia de síntese do ZnO/ZnS.

Fonte: Próprio Autor.

4.3 Inserção do óxido de grafeno ZnO/ZnS: rGO

A síntese dos compostos ZnO/ZnS:rGO foi realizada de maneira análoga a síntese do ZnO/ZnS, entretanto com porcentagens de GO em relação a massa dos precursores de ZnS, ou seja, não iremos realizar uma mistura em massa entre os pós de ZnO/ZnS e GO, mas sim a realização do recobrimento do ZnO com ZnS e GO através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Nesse sentido, o micro-ondas irá atuar com dupla finalidade, o recobrimento do ZnO com ZnS e a redução do GO em rGO através da temperatura e ondas eletromagnéticas. A Tabela 3 indica as porcentagens de GO adicionadas e, os valores em massa tanto do GO como da tioacetamida e do cloreto de zinco. Esses valores foram determinados com base nas medidas que apresentaram melhor eficiência observadas na literatura.

Além disso, cabe ressaltar que o GO utilizado neste trabalho é fornecido pelo Grupo de Química de Materiais (GQMate) da Universidade Federal de Santa Maria, o qual é obtido por meio da esfoliação do óxido de grafite sintetizado através do método de oxidação química do grafite e esfoliação através do ultrassom [68].

Amostra	Cloreto de Zinco (mg)	Tioacetamida (mg)	Óxido de Grafeno (mg)
ZnO/ZnS	680,0	745,3	0
ZnO/ZnS + 0,5% rGO	668,4	736,9	20,0
ZnO/ZnS + 1% rGO	665,0	733,4	26,9
ZnO/ZnS + 2% rGO	658,3	725,8	41,2
ZnO/ZnS + 4% rGO	644,9	711,0	69,4

Tabela 3: Proporções entre Óxido de Grafeno e os precursores de ZnS utilizados.

Os processos são idênticos aos realizados para o recobrimento de ZnO com ZnS, apenas com uma etapa a mais para a deposição do óxido de grafeno, e com quantidades diferentes de tioacetamida e cloreto de zinco de acordo com o aumento da quantidade de óxido de grafeno já mostrados na Tabela 3. A Figura 15 demonstra as etapas desse processo.

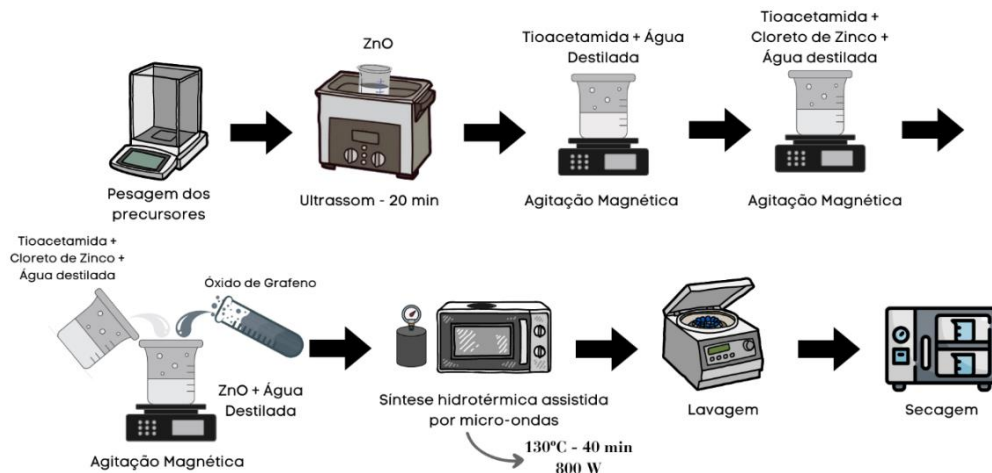


Figura 15: Esquema para a metodologia de síntese do ZnO/ZnS + rGO.

Fonte: Próprio Autor.

4.4 Dispositivo Fotovoltaico

No desenvolvimento de uma *DSSC* é necessário levar em conta a preparação de seus elementos principais, são eles: foto-eletrodo; contra-eletrodo; corante e eletrólito. Sendo que, serão abarcados desde suas partes separadamente até a montagem final da célula solar. Na Tabela 4 pode ser observado os materiais utilizados para a construção da célula.

Material	Fornecedor	Função
FTO	Sigma Aldrich	Substratos para os eletrodos
Fita Mágica	Scotch	Máscara para o filme do foto-eletrodo
Meltonix	Solaronix	Espaçador dos eletrodos
Corante N3	Sigma Aldrich	Corante sensibilizador da DSSC
Corante N719	Sigma Aldrich	Corante sensibilizador da DSSC
Eletrólito Z-150	Solaronix	Eletrólito utilizado na DSSC
Isopropóxido de Titânio	Sigma Aldrich	Utilizado para fazer a camada de bloqueio
Álcool Isopropílico	NEON	Utilizado para fazer a camada de bloqueio
Álcool Etílico	Synth	Limpeza dos substratos

Detergente neutro	Dinâmica	Limpeza dos substratos
TRITON X-100	Sigma-Aldrich	Dar viscosidade ao filme do foto-eletrodo
Etilenoglicol	Synth	Dar aderência ao filme do foto-eletrodo

Tabela 4: Reagentes utilizados para a construção da DSSC.

4.4.1 Foto-eletrodo

Para a montagem do foto-eletrodo, inicialmente é necessário realizar a limpeza dos substratos FTO. Para isso foram realizados 3 banhos ultrassônicos, o primeiro em detergente neutro durante 10 min, após em água destilada por 10 min e finalizando com álcool etílico também por 10 min.

Antes da deposição do filme do foto-eletrodo foi depositada uma camada de bloqueio de TiO_2 (*Blocking Layer*), a qual é inserida com o intuito de evitar curto-circuito, melhorar inter-conexão entre o filme do foto-eletrodo e o FTO e reduzir as perdas por recombinação das cargas entre o foto-eletrodo e o filme de FTO. Sem esta camada os elétrons podem ser entregues ao filme de FTO diretamente pelo eletrólito sem o processo de fotoexcitação, gerando uma célula em curto. Para isso, foi feita a diluição de 0,3 mol isopropóxido de titânio em álcool isopropílico, sendo depositado sobre o substrato de FTO em uma área de 1 cm^2 utilizando a técnica de *spin-coating*, em duas etapas: (i) 1500 rpm por 15 segundos e (ii) 3000 rpm por 30 segundos. Após foi realizado o tratamento térmico da camada de bloqueio, também, em duas etapas: (i) 125°C por 10 minutos e (ii) 500°C por 30 minutos.

Para a obtenção do filme do foto-eletrodo foi utilizada a técnica de *Doctor Blade*, a qual se baseia em espalhar a pasta compacta com o pó do material ZnO/ZnS: rGO, sobre o substrato utilizando um bastão de vidro [67].

Para a formação da pasta foi utilizado 25 mg dos materiais sintetizados com diferentes quantidades de óxido de grafeno, 50 μL de triton X-100, 50 μL de etilenoglicol e a viscosidade foi ajustada com a inserção de álcool etílico. Sendo assim, realizamos esse processo 5 vezes, para o ZnO/ZnS sem óxido de grafeno e para 0,5%, 1%, 2% e 4% de óxido de grafeno, resultando em 5 DSSC's. A Figura 16 indica o processo de deposição do filme pela técnica de *Doctor Blade* e a Figura 17 demonstra os filmes após a realização da deposição.

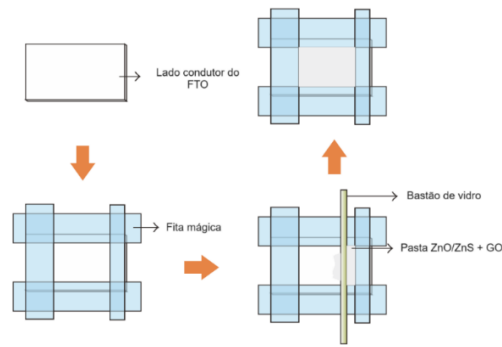


Figura 16: Técnica de *Doctor Blade* utilizada para elaboração dos filmes foto-eletródos.

Fonte: Adaptado de (CHEN; TING, 2013) [69].

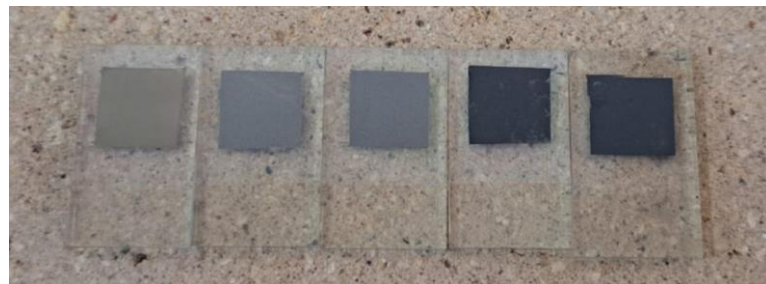


Figura 17: Foto-eletródos confeccionados pela técnica de Doctor Blade.

Após a deposição do filme, são realizados dois tratamentos térmicos para aumentar a aderência do material na superfície da camada de bloqueio, sendo: (i) a 125°C por 10 minutos e (ii) a 350°C por 30 minutos.

Para finalizar, os filmes foram imersos em uma solução contendo 0,3 mols do corante de Rutênio (N719) e mantidos em um local sem a presença de luz por 24 horas para realizar a coragem do foto-eletródo.

4.4.2 Contra-eletródo

Inicialmente, para a elaboração dos contra-eletródos, foram realizados dois furos (1 mm) nos FTOs, com o auxílio de um micro retífica e uma broca diamantada. Esses furos facilitaram a introdução do eletrólito que será discutido na próxima seção. Cabe ainda ressaltar a importância de os furos serem realizados a partir do lado condutivo do FTO, com intuito de minimizar os impactos na superfície do mesmo. Após esse processo, é estabelecido o mesmo procedimento de limpeza descrito na seção 4.4.1 para os foto-eletródos.

Como contra-eletródo das células foram utilizadas duas camadas de uma solução de ácido cloroplátinico (H_2PtCl_6), as quais foram depositadas por

pincelamento sobre a superfície do FTO. Após, foi realizado o tratamento térmico a 385°C.

4.4.3 Montagem da célula

Com o foto-eletrodo e o contra-eletrodo preparados, foi realizada a montagem da célula solar, de acordo com a Figura 17.

Para executar a montagem da DSSC foram posicionados os 3 componentes da célula, na respectiva ordem, contra-eletrodo, selante meltonix e fotoeletrodo de modo que se tornassem inertes, aplicando pressão de modo a realizar a ativação do selante. O selante meltonix é um selante de 60 µm de espessura, o qual é desenvolvido para fixação dos eletrodos de DSSC's através de aplicação de calor e pressão. Além disso, ele garante um bom confinamento do eletrólito mesmo em condições extremas de funcionamento.

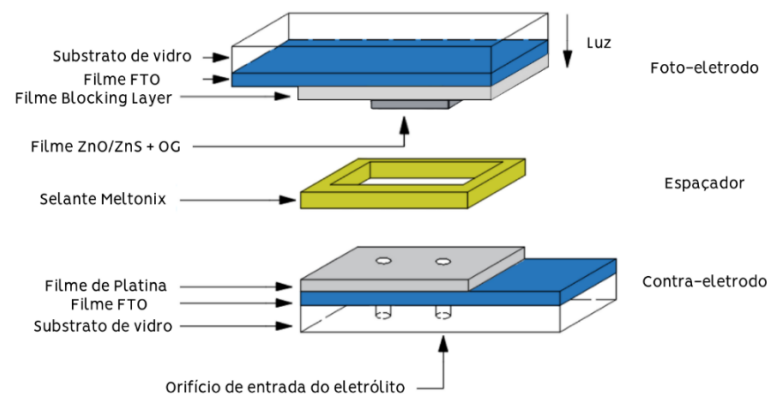


Figura 18: Esquema de montagem da DSSC.

Fonte: Adaptado de (Fernandes, 2017) [19]

Para finalizar a montagem da célula, o eletrólito Z-150 responsável pelo par redox da célula, foi inserido com a utilização de uma pipeta de precisão. Os dois furos citados na seção anterior, são necessários para que aconteça a saída de ar por um deles quando o eletrólito se espalha pelo interior da célula.

4.5 Técnicas de caracterizações

Com o intuito de caracterizar as amostras estruturalmente, morfológicamente, opticamente e eletricamente foram utilizadas diversas técnicas. Cada uma dessas

técnicas é capaz de fornecer diferentes informações a respeito do sistema, de modo que em conjunto expliquem os processos que levam a perdas e ganhos de energia no sistema.

Nesse sentido, para avaliar estruturalmente as amostras foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X, espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho, podendo identificar as fases cristalinas e parâmetros de redes dos materiais em função da quantidade de rGO presente no sistema, bem como os modos vibracionais característicos dos materiais e dos grupamentos funcionais. Para as análises ópticas foram realizadas espectroscopia no UV-Vis para determinar o *bandgap* do material, e a espectroscopia de fotoluminescência para entender os mecanismos de recombinação de cargas. Além disso, também foram realizadas caracterizações elétricas (J-V) para obter os parâmetros fotovoltaicos das DSSC's.

4.5.1 Difração de raios X

Para realizar a análise da estrutura cristalina das amostras foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-6100 em um range de 20-90° com um passo de 0,02° e uma taxa de medida de 5s para cada ponto, operando em 40 kV. O difratograma de raios X foi obtido no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da USP.

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

Para analisar aspectos morfológicos das amostras foi realizado a microscopia eletrônica de varredura. Através dessa técnica é possível identificar a forma, rugosidade e tamanho das partículas que compõe a matriz estrutural da amostra.

Para as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) as amostras foram caracterizadas com o uso do FE-SEM (Zeiss Supra35), operando a 5 kV. As medidas foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF).

4.5.3 Espectroscopia Raman

Para obter os modos vibracionais, fases estruturais e distorções das estruturas, foi realizada a espectroscopia Raman.

Os espectros Raman foram obtidos através do espectômetro Bruker MultiRam utilizando um diodo GE resfriado com nitrogênio líquido como detector. A linha de excitação foi de 532 nm e potência de 100 mW. As medidas foram realizadas na Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA)

4.5.4 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) nos fornece informações a respeito das frequências vibracionais dos compostos ZnO/ZnS, GO e ZnO/ZnS:rGO.

Para realizar a medida foi adicionado brometo de potássio (KBr), visto que é transparente na região do infravermelho para melhorar a uniformidade do material. O equipamento utilizado foi um Shimadzu, modelo IR Prestige 21 operando na faixa de 700 a 3600 cm^{-1} com varredura de 50 scans e resolução de 4 cm^{-1} utilizando o acessório DRS-800^a.

4.5.5 Espectroscopia no UV-Vísivel

Para determinar os band-gaps das amostras foi utilizado o método de Wood/Tauc através da refletância difusa obtida através de um espectrofotômetro de feixe duplo UV-Vis-NIR (Cary-Varian 5000) com refletância especular na faixa de 300 a 1500 nm. As medidas foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF).

O método de Wood/Tauc [70] permite determinar o “*gap*” óptico de um material através da relação entre a absorbância e a energia dos fótons. A energia dos fótons pode ser calculada pela equação (7).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}, \quad (7)$$

Onde E é a energia dos fótons, ν é a frequência, e λ é o comprimento de onda.

Para utilizar esse método precisamos estabelecer o coeficiente de absorção (α) através da Equação de Kubelka-Munk.

$$\alpha = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (8)$$

Então, para determinar o *bandgap* é utilizada a equação (9) onde relaciona as grandezas determinadas anteriormente.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (9)$$

Sendo E_g ao valor do “*gap*” óptico, A uma constante e n pode assumir valores de 1/2, 2, 2/3 e 3, dependendo do tipo de transição entre as bandas.

4.5.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas a partir da utilização de um espectômetro mini-PL/Raman (PHOTON SYSTEMS) com excitação de 5 eV (248,6 nm), um monocromador de 1/8 M e um detector PMT obtendo um sistema de alta resolução (0,2 nm). Os espectros de fotoluminescência foram obtidos na Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA)

4.5.6 Medidas Elétricas (J-V)

Após a montagem das DSSC's, unificando os eletrodos, foram realizadas medidas elétricas (J x V) sob iluminação para obtenção dos parâmetros fotovoltaicos comentados na seção 3.3, e no escuro para análise do caráter semicondutor dos materiais.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Medidas Elétricos do grupo CCAF na Universidade Federal de Pelotas (UFPeI). Os parâmetros foram medidos em 100 mW/cm² (AM 1.5G) a temperatura ambiente (25°C), através do uso de simulador solar Sciencetech SLB 300^a operando em paralelo com um potenciostato (VersaSTAT 3 – AMETEK Scientific Instruments).

4.5.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram estabelecidas para obter informações a respeito dos processos de recombinações da *DSSC*, identificando a relação entre as resistências dos foto-eletrodos e as respostas *J-V* obtidas.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Medidas Elétricas do grupo CCAF na Universidade Federal de Pelotas (UFPel), sendo realizadas no escuro com uma amplitude do sinal de 10 mV e com a frequência na faixa de 10^3 Hz – 0.1 Hz com um potencial de polarização de -0,75 V.

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterizações morfológicas e estruturais

Os pós obtidos através do processo hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) podem ser observados na Figura 19. A partir da imagem, é possível identificar a diferença de coloração em relação a quantidade de óxido de grafeno adicionada, onde a coloração mais escura é referente ao material com maior quantidade de óxido de grafeno. Além disso, é possível identificar aspectos referentes a granulosidade do pó, onde os pós que foram adicionados 2% GO e 4% GO são mais granulados e apresentaram uma maior dificuldade na deposição para a montagem do foto-eletrodo. Essa granulosidade leva ao aumento da rugosidade dos filmes, propiciando uma melhor adsorção do corante na superfície do material, favorecendo a absorção da luz solar, em contra partida essa granulosidade poderá afetar a resistência R_s da *DSSC*, de modo a reduzir a corrente de curto-circuito (J_{sc}).

Através da observação dos pós é possível determinar que o processo de redução do GO foi efetivo, obtendo o rGO, em virtude da mudança de coloração do marrom para o preto e também devido a não solubilização do composto em água. Entretanto, as demais caracterizações realizadas irão nos fornecer mais informações a respeito desse processo.

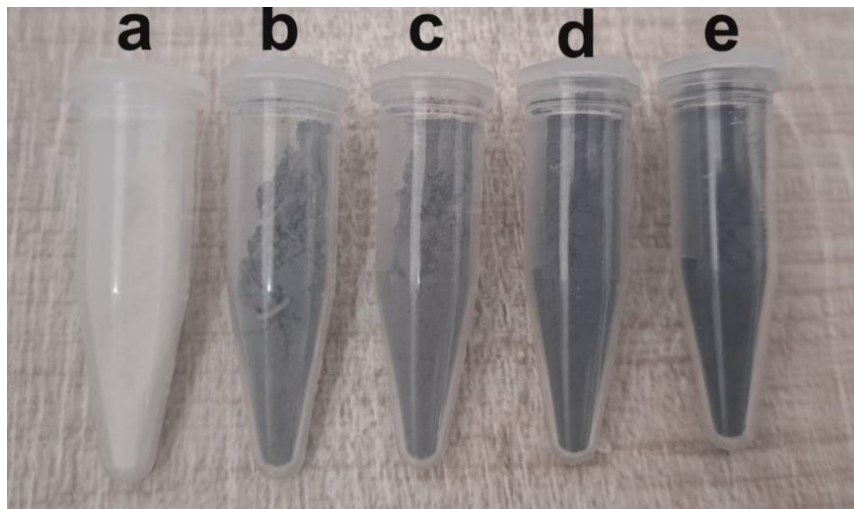


Figura 19: Pós obtidos via método HAM (a) ZnO/ZnS; (b) ZnO/ZnS: 0,5% rGO; (c) ZnO/ZnS: 1% rGO; (d) ZnO/ZnS: 2% rGO; (e) ZnO/ZnS: 4% rGO.

Analisando as microscopias eletrônicas de varredura, para a amostra somente de ZnO/ZnS reportada na Figura 20, foi possível observar o crescimento das partículas de ZnO no formato de bastões hexagonais em forma de ponta de lápis e diâmetro da seção principal da ordem de 500 nm, crescendo a partir de um mesmo sítio em forma de “flores”, obedecendo um crescimento semelhante ao epitaxial. Ainda, foi observado o recobrimento dos bastões de ZnO com nanopartículas de ZnS, as quais ao se depositar sobre os bastões dificultam a visualização de suas facetas. Estes bastões não são afetados em seu comprimento, os quais variam de 2 a 10 microns, visto que já estão formados quando se processa o recobrimento.

Entretanto, observando a imagem e realizando comparações com as amostras com rGO presente na estrutura (Figuras 21 e 22) fica evidente que o recobrimento para o composto puro foi apenas parcial, em virtude da ainda possível visualização da forma hexagonal característica do ZnO, que não é observados nas demais microscopias.

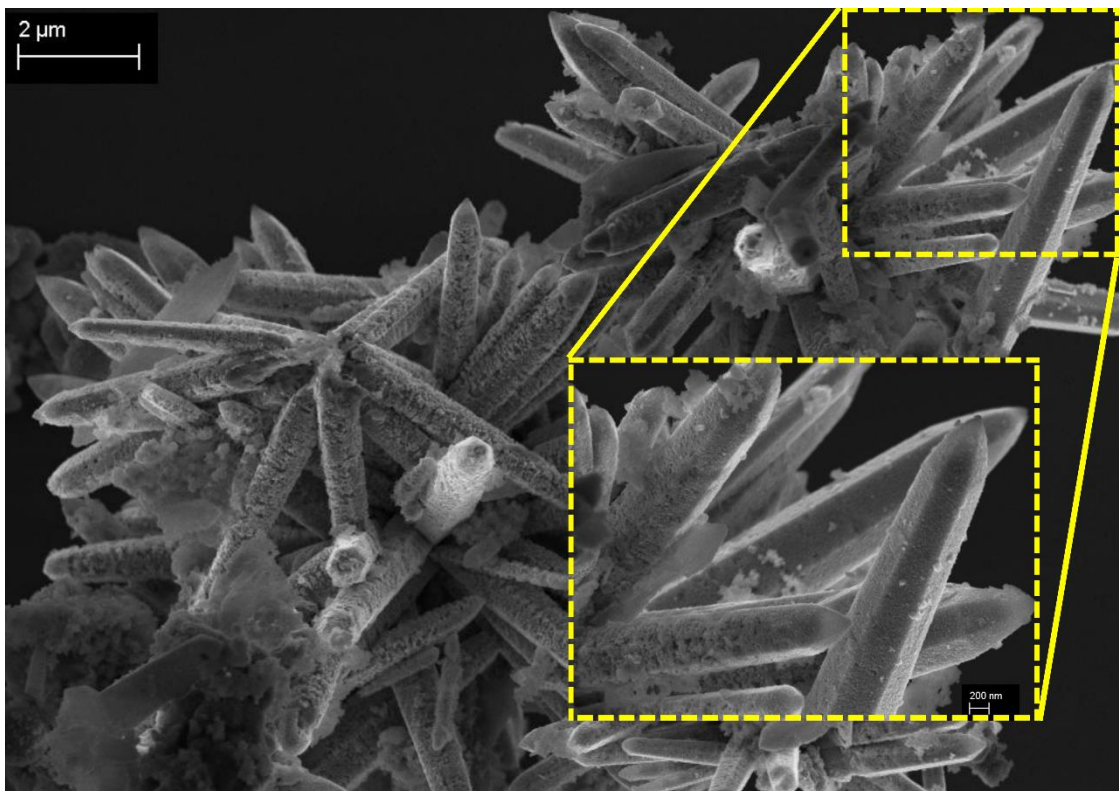


Figura 20: MEV da amostra ZnO/ZnS.

A partir das imagens com rGO na estrutura (Figuras 21 e 22), verificou-se o recobrimento não só dos bastões de ZnO, mas também das folhas de grafeno presentes no material. Somado a isso, nas amostras com rGO não é possível observar

as facetas hexagonais do ZnO em virtude de um recobrimento completo de ZnS, refletindo até nos picos de difração de raios-X, os quais serão discutidos na sequência. Além disso, foi observado uma diminuição na presença dos bastões de ZnO em relação a quantidade de GO adicionada no processo de síntese, principalmente para as duas maiores concentrações (2% e 4%), sugerindo uma conversão do ZnO em ZnS, conforme observado no trabalho realizado por Fernandes e colaboradores [12]. O acontecimento dessa conversão ocorre em virtude da quantidade em excesso de tioacetamida adicionada ao sistema para a formação da estrutura, entretanto com foi observado apenas para as amostras com 2% e 4%, essa conversão pode estar relacionada ao processamento do ZnS + GO.

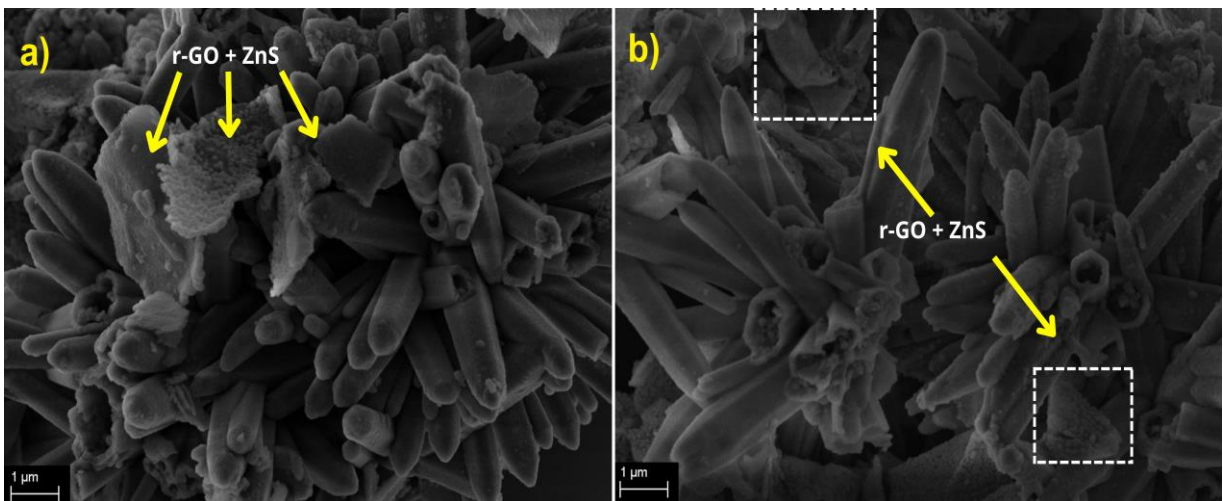


Figura 21: MEVs das amostras; (a) ZnO/ZnS: 0,5% rGO e (b) ZnO/ZnS: 1% rGO.

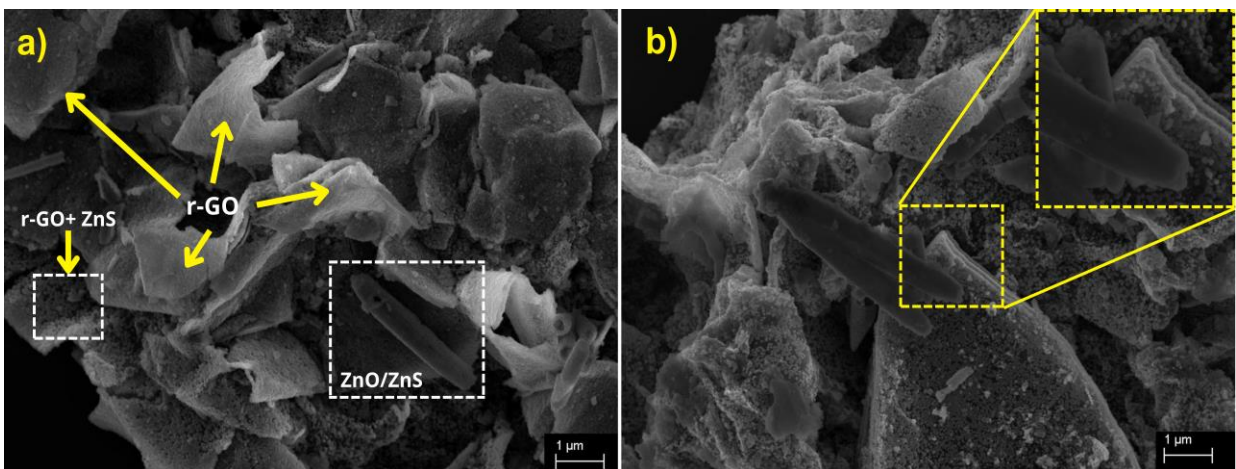


Figura 22: MEVs das amostras; (a) ZnO/ZnS: 2% rGO e (b) ZnO/ZnS: 4% rGO.

O padrão de DRX do óxido de grafeno está apresentado na Figura 23 e foi medido de 5° a 40° nas mesmas condições de passo já descrito na seção experimental. Na imagem é possível observar um pico intenso centrado em $9,9^\circ$ característico do plano (001) do óxido de grafeno, que se difere do espalhamento interplanar do grafite que possui o pico (001) em 26° . O aparecimento desse pico na Figura 23 é explicado pela presença de grupos funcionais mais oxigenados devido a estrutura do material.

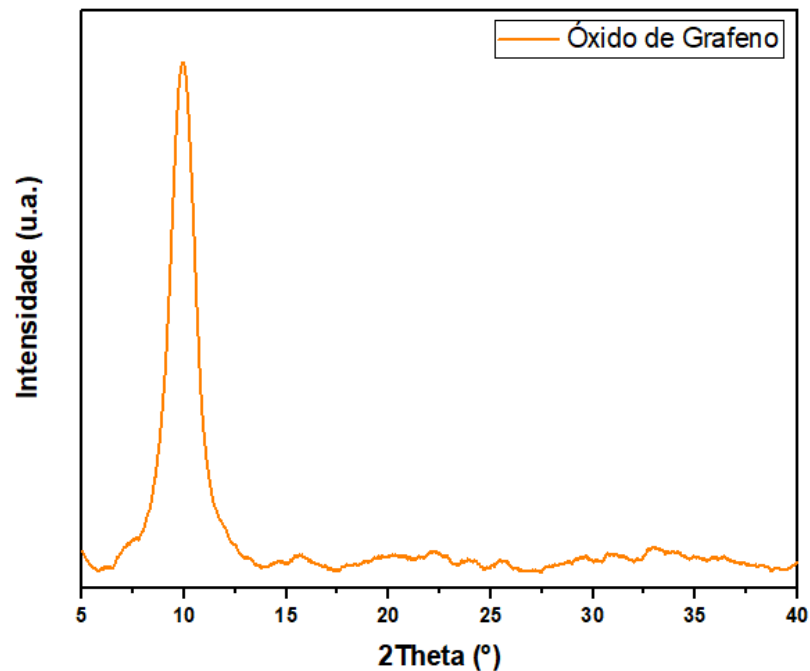


Figura 23: Difratograma do óxido de grafeno.

A Figura 24 ilustra os padrões de DRX das amostras ZnO/ZnS e ZnO/ZnS:rGO. No difratograma correspondente ao ZnO/ZnS (a), é possível identificar a presença de picos característicos tanto ao ZnO quanto ao ZnS, evidenciando a presença dos dois materiais no composto. Além disso, observou-se a cristalização do ZnO na sua forma wurtzita (hexagonal) com os picos indexados pela ficha cristalográfica (JCPDS 3-888), enquanto para o ZnS, os picos são típicos da sua fase blenda de zinco (cúbico) indexados na ficha (JCPDS 65-309).

Ao analisar as amostras com o rGO na estrutura, é observado a ausência de picos característicos ao ZnO no material, indicando uma conversão do ZnO em ZnS, em virtude do excesso de precursores do ZnS adicionados durante o processo de síntese [12]. A presença de materiais a base de carbono em nossa estrutura pode ser identificada através do aumento de um pequeno e largo pico observado em 30° ,

devido a inserção do grafeno, referente ao plano (002), evidenciando a redução do GO em virtude do método de síntese empregado, formando o rGO [72]. O pico de difração situado em 30° cresce com a concentração de GO inserida na síntese, mostrando que a conversão de GO em rGO é proporcional a concentração do GO inserido na composição do sistema. Esse pico é observado na literatura com início em 25° , entretanto, devido a sobreposição com padrões de DRX do ZnS ele acaba se camuflando. Ademais, o aparecimento do pico em 52° , referente ao plano (004), o qual também é intensificado através da quantidade de GO introduzida. Entretanto, a presença do plano (004) também sugere que o grafeno sintetizado não existe de forma perfeita como uma única camada, fato observado através das imagens de microscopia eletrônica de varredura [73]. Além disso, é possível notar a diminuição da cristalinidade das amostras em função da quantidade de rGO no sistema.

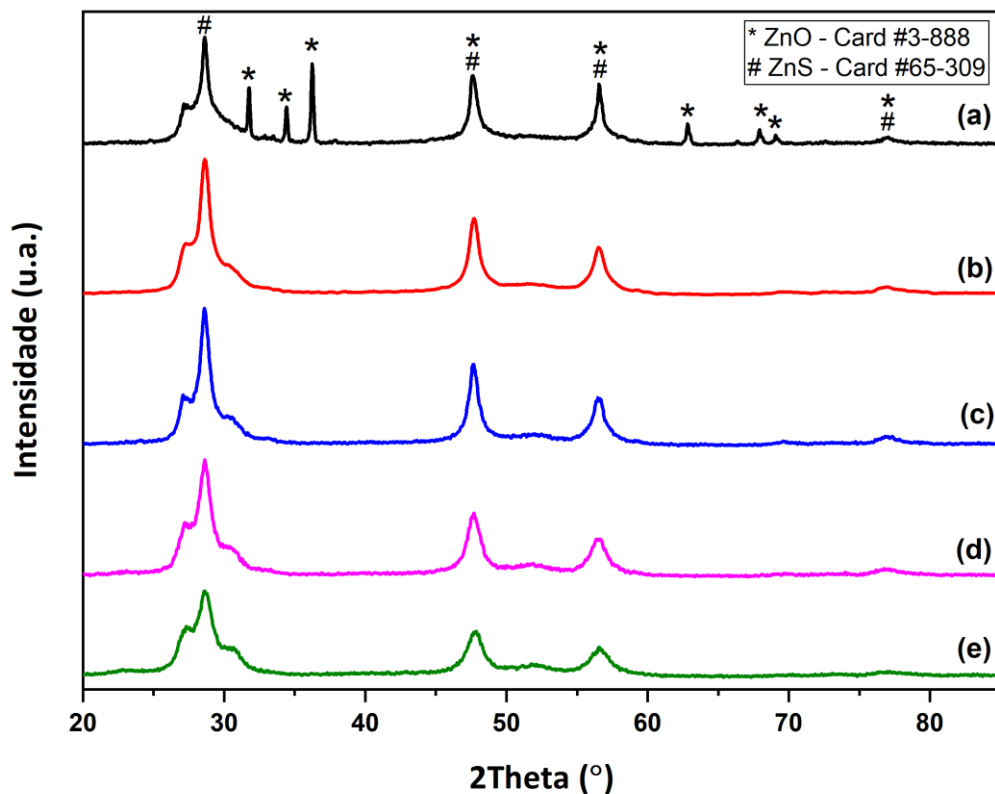


Figura 24: Difratograma das amostras (a) ZnO/ZnS; (b) ZnO/ZnS:0,5% rGO; (c) ZnO/ZnS :1% rGO; (d) ZnO/ZnS:2% rGO e (e) ZnO/ZnS:4% rGO.

Com o intuito de melhor compreender os fenômenos relacionados a inserção do GO e sua redução no processo de síntese do composto, os modos vibracionais relacionados ao ZnO/ZnS e ZnO/ZnS:rGO estão apresentados na Figura 25 e são amplamente discutidos na literatura. Os modos ativos Raman 174, 268, 353, 440 e

668 cm^{-1} identificados no espectro (a) são atenuados quando o GO é inserido e reduzido na estrutura do material. Os modos vibracionais 440 cm^{-1} ($E_2(\text{H})$) e 556 ($E_1(\text{LO})$) estão especificamente ligados ao ZnO. O primeiro está associado ao movimento de sub-redes de zinco na estrutura wurtzita, enquanto o pico $E_1(\text{LO})$ que surge a partir do espectro (b) sugere a presença de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio [74]. Não foi possível observar mais picos característicos do ZnO para as amostras sem a adição de grafeno.

Por outro lado, os modos em 268 e 353 cm^{-1} são característicos do ZnS, correspondendo as frequências de primeira ordem $T_2(\text{TO})$ e $T_2(\text{LO})$ para a estrutura blenda de zinco. Além disso, o espectro possui em 174 cm^{-1} um pico mais proeminente na amostra ZnO/ZnS sendo a atividade Raman em regiões de baixa frequência ($< 200\text{cm}^{-1}$) de difícil detecção e poucos resultados na literatura para realizar a comparação, entretanto, é observado na literatura um grupo de modos de segunda ordem na região de 130 cm^{-1} – 180 cm^{-1} [74]. Também é observado um pico em 668 cm^{-1} que está relacionado a estrutura cúbica do ZnS indicando o modo 2(LO) [75].

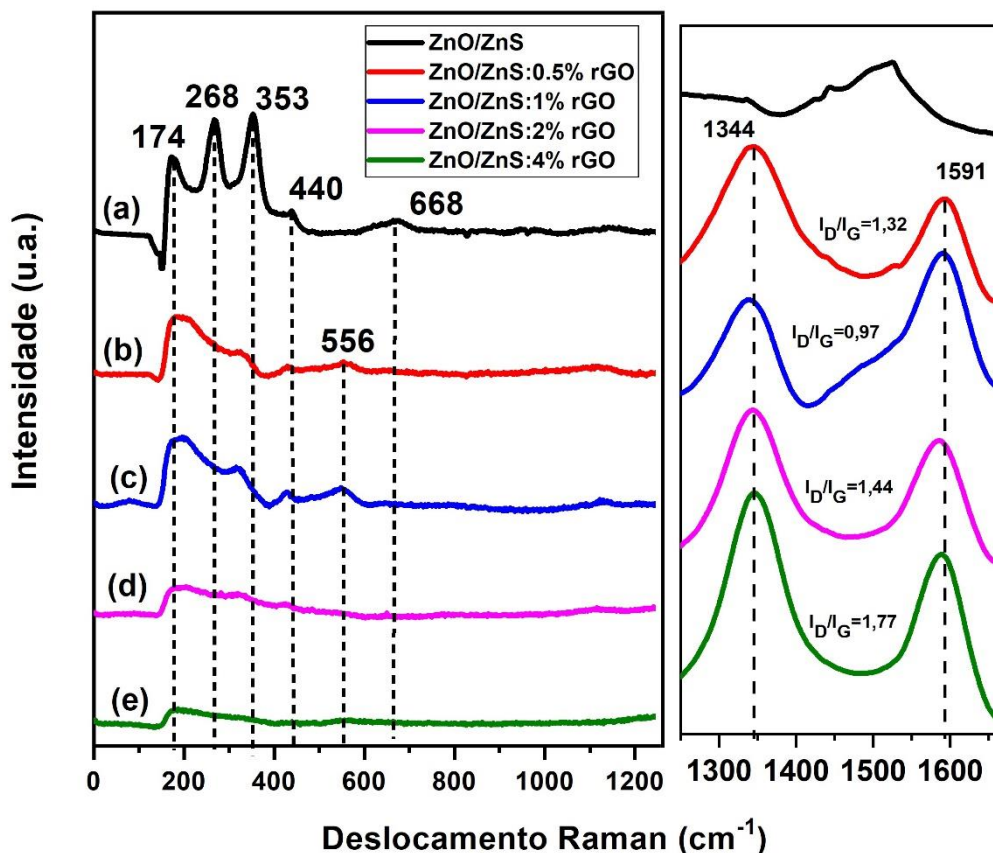


Figura 25: Espectroscopia Raman das amostras (a) ZnO/ZnS; (b) ZnO/ZnS:0,5% rGO; (c) ZnO/ZnS :1% rGO; (d) ZnO/ZnS:2% rGO e (e) ZnO/ZnS:4% rGO.

Ainda, analisando o espectro Raman, é notável a presença de 2 característicos modos de vibração situados em 1344 cm^{-1} e 1591 cm^{-1} , os quais estão relacionados com as bandas D e G presentes em materiais a base de carbono. A banda D é referente as vibrações dos átomos de carbono como hibridização trigonal com ligações simples do tipo sp^3 , enquanto a banda G corresponde a vibração da estrutura hexagonal dos átomos de carbono com hibridização tipo sp^2 onde há duas ligações simples e uma dupla [76]. Além disso, como pode ser observado na Figura 25, foi determinada a razão entre as intensidades das bandas I_D/I_G , a qual nos fornecem informações a respeito dos defeitos estruturais, quanto maior for o valor da razão entre as intensidades mais defeitos o material irá possuir, de modo a alterar suas propriedades físicas [77].

As amostras que demonstraram maior valor na relação I_D/I_G foram as com maior quantidade de rGO no sistema. O aumento dessa taxa pode estar diretamente relacionado com o grau de recobrimento da estrutura do rGO com nanopartículas de ZnS, as quais tem o potencial de alterar as características de vibração do rGO pelo fato de estarem depositadas sobre a sua superfície.

O espectro FTIR das amostras ZnO/ZnS, GO e ZnO/ZnS:rGO podem ser observados na Figura 26. Na Figura, são observadas vibrações típicas de grupos funcionais presentes na estrutura do GO. A banda larga existente entre 3450 e 3300 cm^{-1} indica os modos de estiramento da ligação -OH. Além disso, as bandas em 1616 e 1397 cm^{-1} estão relacionados com as vibrações C=C, enquanto a presença do modo vibracional do funcional C-O é indicado pela banda em 1055 cm^{-1} [78].

Analisando a Figura 26 é observada a extração e diminuição na intensidade de alguns grupos oxigenados nas amostras ZnO/ZnS:rGO em relação ao GO. Esse resultado indica que o método hidrotérmico assistido por micro-ondas foi capaz de reduzir o GO, entretanto de uma forma não tão completa, em virtude da presença de grupos oxigenados remanescentes. Observa-se também a banda em 2388 cm^{-1} , que sugere a presença de moléculas de CO_2 na superfície da amostra.

Os modos vibracionais referentes as ligações características dos metais são identificadas em 718 cm^{-1} , relacionados à ligação Zn-S, característica da fase cúbica, e em $420\text{-}530\text{ cm}^{-1}$ associados aos modos vibracionais metal-oxigênio, indicando as ligações Zn-O [79]. Além disso, foi observada a diminuição da intensidade das ligações Zn-S e Zn-O para as amostras com maior concentração de rGO.

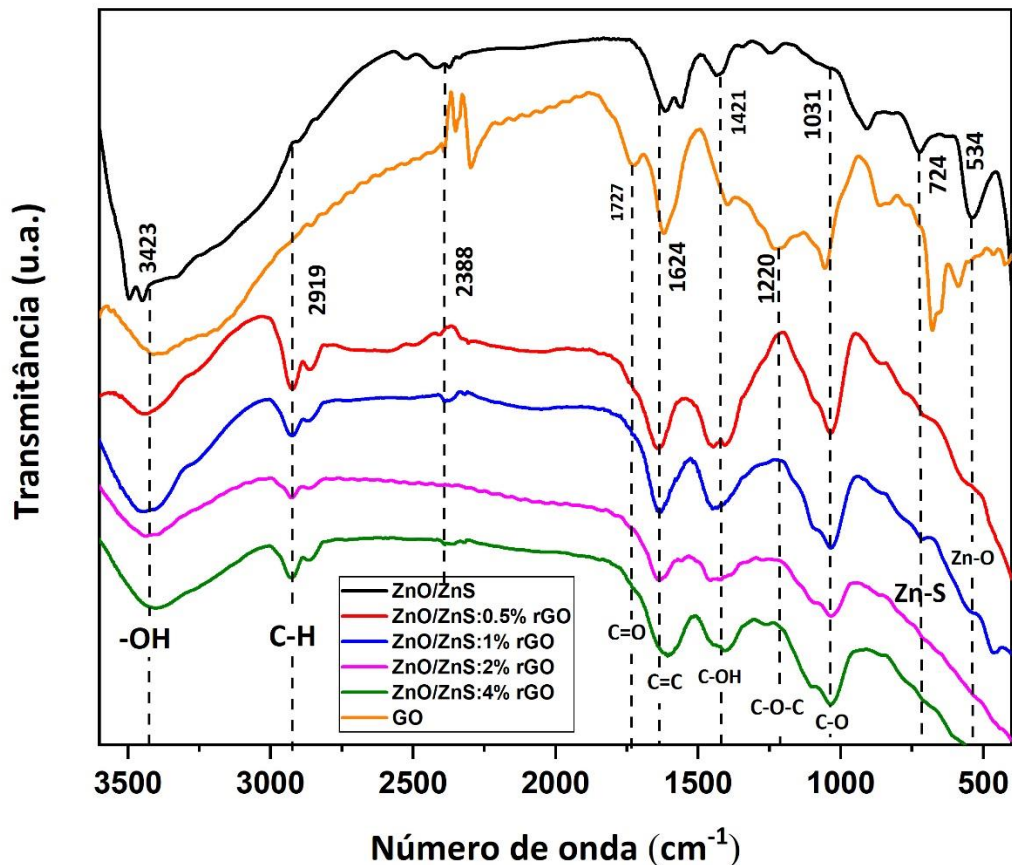


Figura 26: Espectroscopia FTIR das amostras ZnO/ZnS, GO e ZnO/ZnS:rGO.

5.2 Medidas ópticas

A espectroscopia no UV-Vis foi realizada com a finalidade de determinar os valores dos *bandgaps* ópticos das amostras. Como observado na Figura 27, para o ZnO/ZnS foi obtido um *bandgap* de 3,14 eV, com a presença de um *gap* intermediário de 3,08 eV indicando o processo de alinhamento de bandas do tipo II para sistemas *core-shell*. Além disso, foi observada uma diminuição no *bandgap* das amostras em função da quantidade de rGO, ou seja, a amostra que obteve um menor *bandgap* foi a amostra ZnO/ZnS:4% rGO, que alcançou o valor de 2,3 eV. A inserção do GO e sua então redução nas amostras levou também ao aumento da intensidade de sinal na região pós absorção (Tail) o que indica a inserção de estados intermediários do *bandgap* segundo o modelo de Wood/Tauc.

A diminuição no *bandgap* das amostras, implica no deslocamento da faixa de absorção do composto para mais próximo da faixa visível, a qual possui uma maior intensidade de emissão, o que contribui para um aumento da foto-corrente, e da

eficiência da célula, devido a maior disponibilidade de fótons com esta faixa de energia no espectro solar. Para a amostra com *bandgap* de 2,3 eV temos uma absorção em aproximadamente 540 nm, valor muito próximo do máximo de emissão da radiação solar.

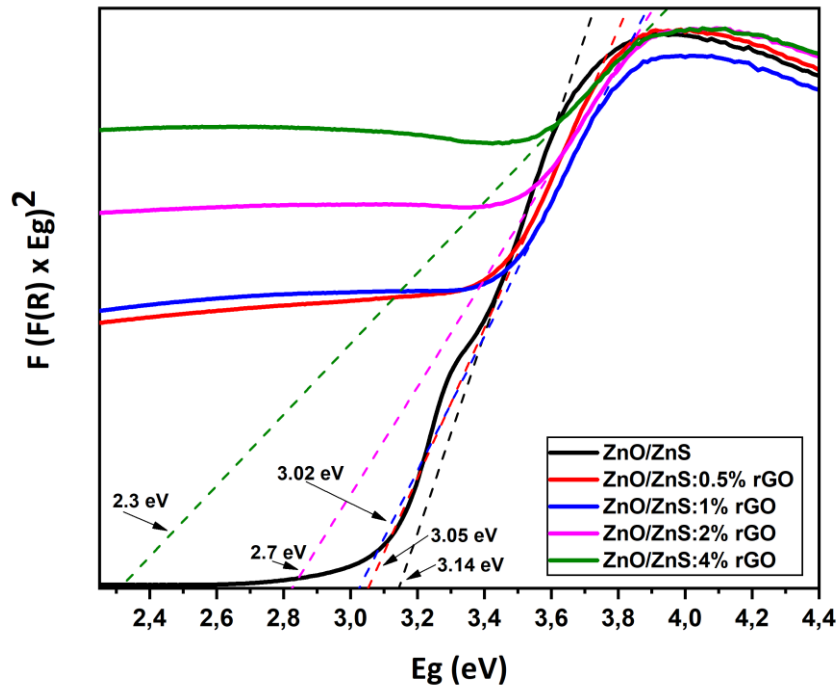


Figura 27: Espectro de absorbância das amostras.

Vale salientar que o *bandgap* obtido para a amostra ZnO/ZnS de 3,14 eV não foi o esperado por estudos teóricos observados na literatura, discutidos na seção 3.5 (Figura 9), ou seja, o alinhamento de bandas não obedeceu a maneira em que estava previsto. Entretanto, nas amostras com rGO alcançou o valor de 2,3 eV que era proposto para o ZnO/ZnS puro.

Os espectros de fotoluminescência das amostras ZnO/ZnS e ZnO/ZnS:rGO são apresentados na Figura 28. Nota-se um pico amplo centrado em 478 nm, indicando uma emissão no azul para o ZnO/ZnS. Essa emissão é atribuída às interações sinérgicas entre o núcleo de ZnO e a casca de ZnS, confirmando o alinhamento indireto de banda do tipo II, pois a energia associada a esta emissão está abaixo da energia do *gap* óptico do composto como mostrado na Figura 27 [80]. Ademais, são observadas emissões na região laranja do espectro, que estão relacionadas com oxigênios intersticiais, evidenciando o excesso de oxigênio presente na amostra de ZnO/ZnS.

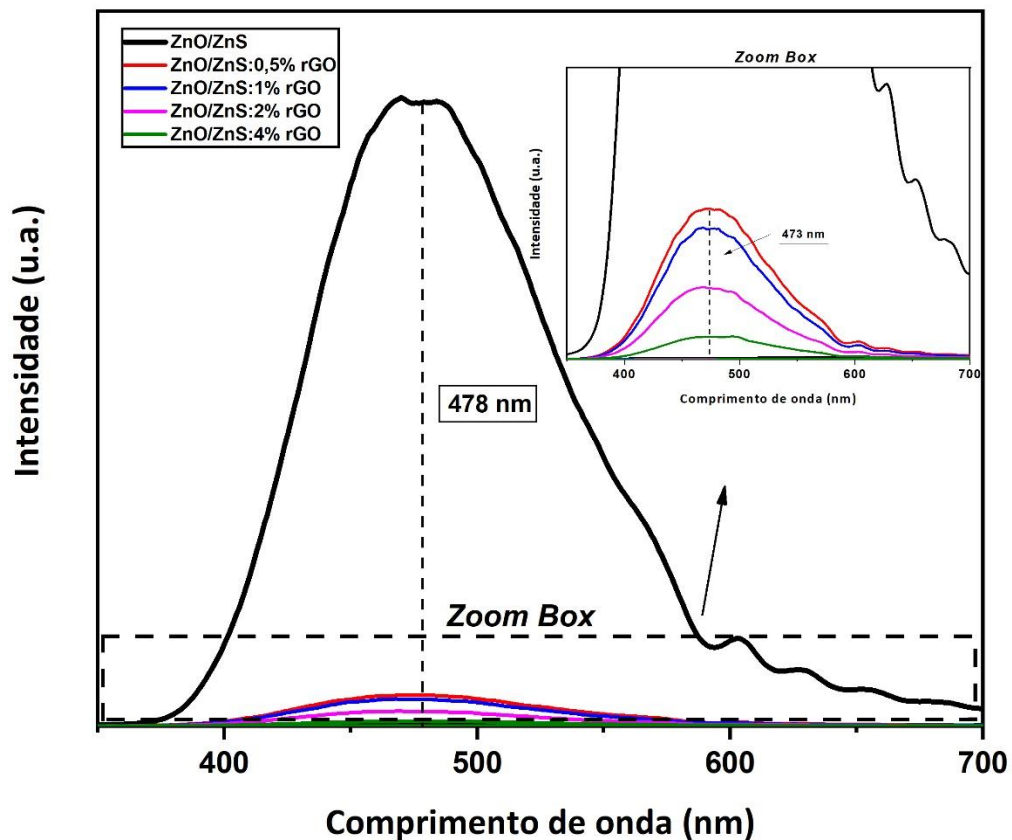


Figura 28: Espectro de Fotoluminescência das amostras.

As amostras contendo rGO na estrutura exibem um comportamento semelhante em relação à posição do pico de emissão fotoluminescente, com um deslocamento ligeiramente para a esquerda, centrado em 473 nm. É possível observar que a intensidade dos picos de luminescência foram diminuindo em função da quantidade de GO adicionada ao sistema no processo de síntese, onde a amostra que demonstrou menor intensidade foi ZnO/ZnS:4% rGO, sugerindo uma taxa reduzida de recombinação de elétrons e buracos. Essa diminuição na recombinação dos elétrons está associada à transferência dos elétrons para o rGO após o processo de excitação da banda de condução para a banda de valência do ZnO/ZnS, visto que o rGO atua como um eficiente aceitador de elétrons devido a sua estrutura bidimensional pi conjugada [81].

É importante destacar que a faixa onde ocorre a emissão não é alterada para a inserção de GO convertido em rGO. Isso denota que o rGO facilita a absorção de fótons, mas não altera a faixa de emissão devido a recombinação (exceto a intensidade que decai muito como já discutido). Isso ocorre pois já haviam estados no

interior do *bandgap* óptico, os quais eram pouco acessíveis no processo de excitação visto que a energia fornecida era muito maior que o próprio *bandgap*.

Já no processo de emissão, os elétrons decaem até o nível mais baixo de estados disponíveis dentro do *bandgap* e subsequentemente decaem emitindo fótons (luminescência).

5.3 Medidas Elétricas

As células *DSSC* baseadas nos foto-eletrodos de ZnO/ZnS, ZnO/ZnS:0,5% rGO, ZnO/ZnS:1% rGO, ZnO/ZnS:2% rGO e ZnO/ZnS:4% rGO foram analisadas para a verificação dos parâmetros fotovoltaicos. Os testes iniciais foram realizados no escuro com o intuito de obter mais informações sobre as células fotovoltaicas. As curvas J-V com o corante N719 no escuro podem ser observadas na Figura 29.

As curvas J-V no escuro (Figura 29), retratam um comportamento típico de um diodo, demonstrando um desempenho não linear em função da diferença de potencial aplicada.

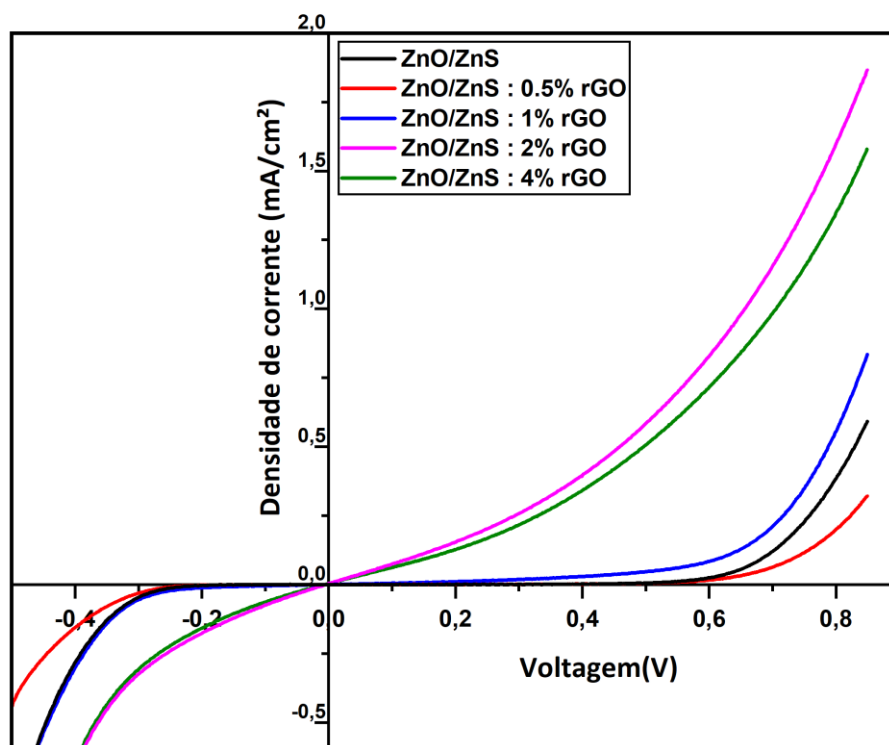


Figura 29: Curvas densidade de corrente-diferença de potencial (J-V) das células *DSSC* com corante Rutênio N-719 no escuro.

Analisando as medidas no escuro para as *DSSC*'s é possível observar que as células com 0,5% e 1% de GO demonstram resultados próximos e destacam-se frente

às outras. Por mais que as células ZnO/ZnS:2% rGO e ZnO/ZnS:4% rGO apresentem valores superiores de densidade de corrente, o comportamento das curvas não correspondem ao esperado para essa medida, não sendo o mais propício para uma célula solar.

Além das medidas no escuro, foram realizadas medidas sob iluminação para obtenção das curvas J-V, de modo a determinar os valores de densidade de fotocorrente de curto-circuito (J_{sc}), fotovoltagem de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF), potência máxima ($P_{máx}$) e eficiência (η). As curvas das células DSSC desenvolvidas são mostradas na Figura 30 e os parâmetros estão apresentados na Tabela 5.

No que diz respeito às DSSC's desenvolvidas, as células que apresentaram maior densidade de fotocorrente de curto-circuito (J_{sc}) foram as amostras com uma quantidade intermediária (ZnO/ZnS:0,5% rGO e ZnO/ZnS:1% rGO) com um valor de 0,6 mA/cm² para ambas. Foi observado que a J_{sc} não obteve um aumento proporcional a quantidade de rGO presente no sistema, as amostras com maior quantidade de (ZnO/ZnS:2% rGO e ZnO/ZnS:4% rGO) demonstraram valores inferiores de J_{sc} e V_{oc} .

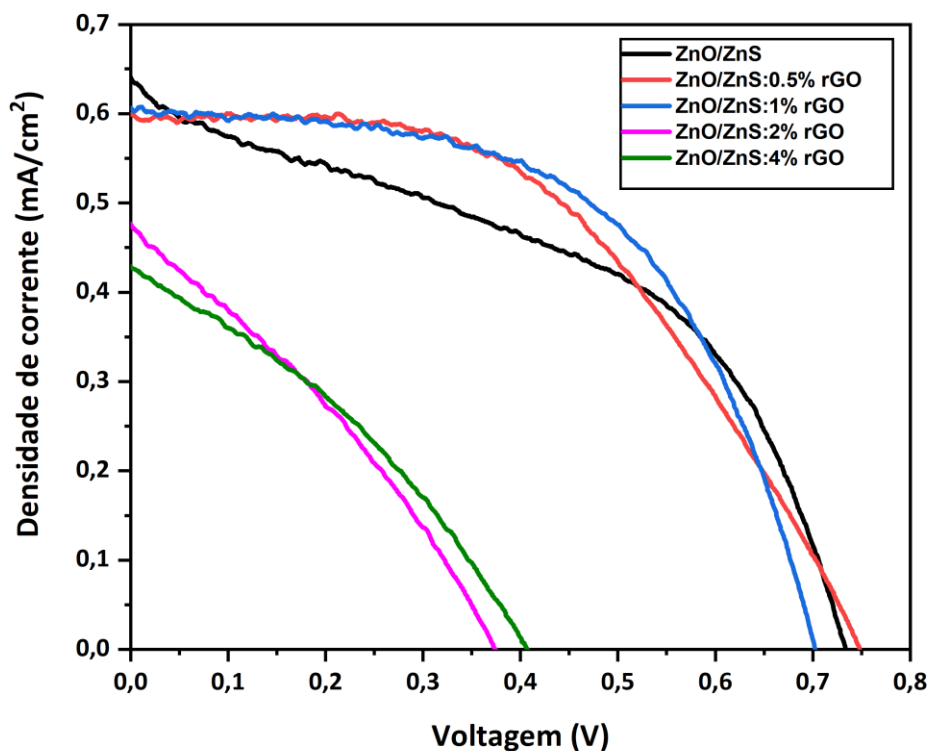


Figura 30: Curvas densidade de corrente-diferença de potencial (J-V) das células DSSC com corante Rutênio N-719 sob iluminação.

Esse fato já foi observado em outros estudos [82, 83], onde esperasse que incrementando a quantidade de rGO no sistema o material acabe causando um aprisionamento dos elétrons foto-excitados, de modo a diminuir a fotocorrente da *DSSC*. Além disso, a diminuição da J_{sc} para valores superiores de rGO pode ser explicada em razão do efeito de desintegração das camadas de rGO em pequenos fragmentos que não favorecem o transporte de carga na *DSSC*. Os portadores de carga ficaram presos no rGO durante o processo de medição [82]. Essa explicação ganha força quando analisado o grau de desordem das estruturas de rGO através da relação I_D/I_G calculada através da espectroscopia Raman, onde apresenta valores muito altos para as amostras com maior concentração de rGO, indicando que a estrutura não está facilitando o fluxo de elétrons pelo dispositivo devido a sua elevada desordem, mas sim, gerando centros de recombinação que diminuem a foto-corrente e consequentemente a eficiência da *DSSC*.

Ainda, foi observado nas microscopias uma carência do composto ZnO/ZnS para as amostras com maior concentração de grafeno. Esse fato reflete diretamente no processo de transporte de carga no interior da *DSSC*, visto que parte da radiação solar não está atingindo as moléculas do corante adsorvidas na superfície do ZnO/ZnS, de modo a diminuir o processo de excitação dos elétrons, impactando na eficiência da célula fotovoltaica [83].

Além disso, nenhuma das células fotovoltaicas apresentaram um valor superior de J_{sc} em relação a amostra ZnO/ZnS, entretanto, demonstraram resultados superiores no fator de forma (FF) e potência máxima ($P_{máx}$) de modo a obter uma eficiência (η) maior. Sendo assim, pode ser observado que para pequenos valores de GO o fluxo dos elétrons excitados foi melhorado, diminuindo a recombinação entre elétrons-buracos na *DSSC*. A Figura 31 demonstra esquematicamente o mecanismo de transporte de elétron no foto-eletrodo ZnO/ZnS:rGO, onde o rGO atua como um facilitador para a chegada dos elétrons ao FTO.

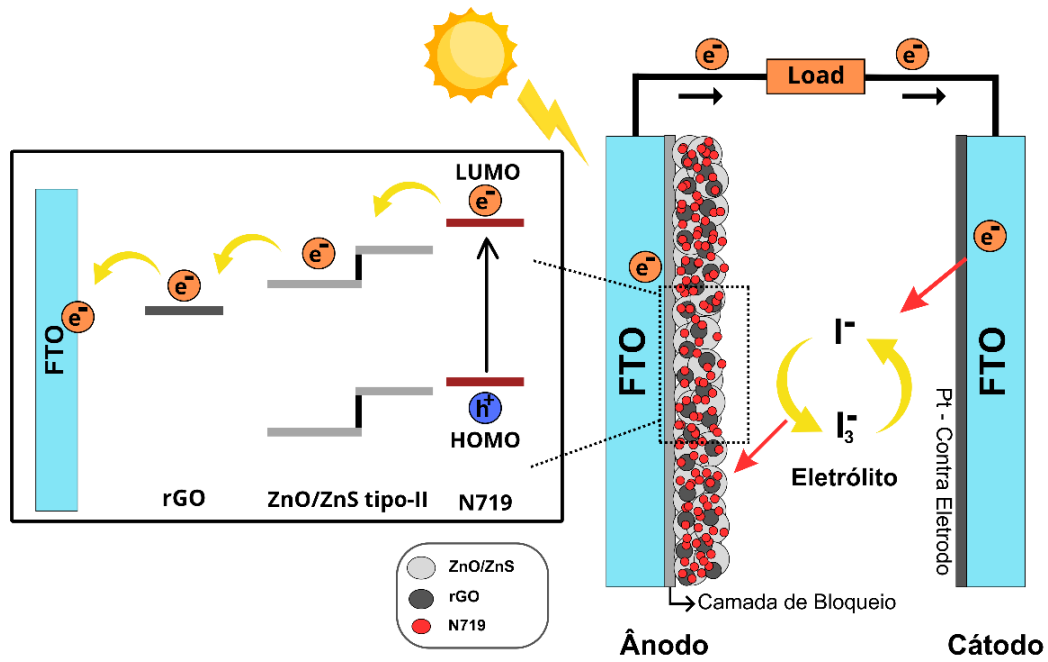


Figura 31: Mecanismo de transporte de carga para o foto-eletrodo ZnO/ZnS:rGO.

Fonte: Próprio Autor.

Sendo assim, a *DSSC* que apresentou maior eficiência foi a ZnO/ZnS:1% rGO, obtendo um valor de $0,6 \text{ mA/cm}^2$ para a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), $0,70 \text{ V}$ de fotovoltagem de circuito aberto (V_{oc}), 57% de fator de preenchimento (FF), $0,238 \text{ mW}$ de potência máxima ($P_{m\acute{a}x}$) e $0,24\%$ de eficiência (η).

Nesse sentido, um fator relevante é a conversão de ZnO em ZnS que parece ser facilitada pela presença de rGO. Logo não havendo a quantidade certa de ZnO, o processo de separação espacial de cargas fica prejudicado e assim uma quantidade específica entre $0,5\%$ e 1% deve ser investigada em um trabalho futuro a fim de buscar a concentração exata de melhor eficiência.

Amostra	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	PCE (%)	$P_{m\acute{a}x}$ (mW)
Zno/ZnS	0,73	0,64	0,45	0,21	0,212
ZnO/ZnS: 0,5% rGO	0,75	0,60	0,50	0,22	0,223
ZnO/ZnS: 1% rGO	0,70	0,60	0,57	0,24	0,238
ZnO/ZnS: 2% rGO	0,37	0,47	0,32	0,05	0,055
ZnO/ZnS: 4% rGO	0,41	0,43	0,33	0,06	0,058

Tabela 5: Resultados fotovoltaicos das *DSSC* com rutênio N-719.

A eficiência das células *DSSC* de maneira geral não obtiveram valores significativos, apresentando resultados inferiores a 1%, entretanto fica evidente a contribuição positiva do rGO principalmente no que diz respeito ao aumento do fator de preenchimento, indicando um melhor balanço entre as potências das células fotovoltaicas. Desse modo, ainda que tenha ocorrido uma melhora na resposta das *DSSC's*, mais investigações são necessárias em relação a metodologias de montagem de células, bem como métodos de como inserir e reduzir o óxido de grafeno de uma maneira que se obtenha um resultado mais satisfatório.

Também foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para investigar os processos de transferência de carga nas *DSSC'S*. A Figura 32 demonstra as curvas Nyquist para as diferentes células fotovoltaicas, essa curva é uma representação gráfica dos valores de impedância em diferentes frequências, onde os eixos representam a parte real e imaginária da impedância. Como as medidas foram realizadas sem iluminação, elas retratam a resistência à recombinação, ou seja, maiores resistências de recombinação indicam que o processo de transferência de carga será mais efetivo. Analisando as curvas é observado que as *DSSC'S* que apresentaram maior resistência a recombinação foram justamente as que demonstraram mais eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica (ZnO/ZnS:0,5% rGO e ZnO/ZnS:1% rGO).

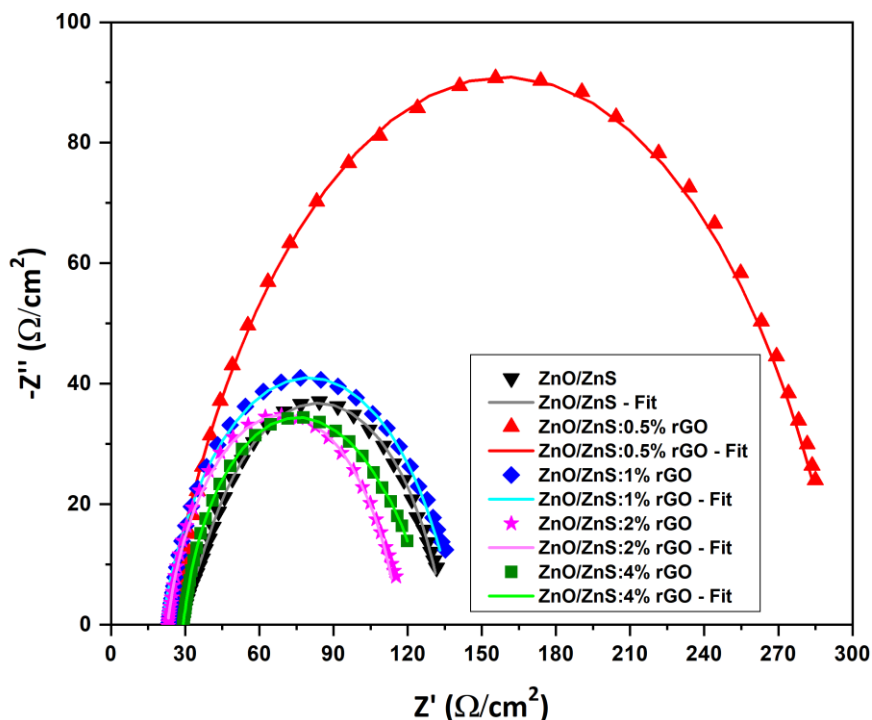


Figura 32: Impedância Eletroquímica realizada no escuro para as *DSSC's*.

No modelo de circuito equivalente, R_s representa a resistência referente aos contatos elétricos e a da resistência de folha dos eletrodos [67]. Além disso, R_p indica a resistência à recombinação na interface semiconductor/eletrolito, enquanto CPE está relacionado com a capacitância química do foto-eletródo [43]. A Tabela 6 demonstra os valores de resistências obtidas através das medidas de EIE.

Amostras	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	CPE ($\mu F.cm^{-2}$)
ZnO/ZnS	28,76	101,6	199,8
ZnO/ZnS: 0,5% rGO	21,83	274,7	147,3
ZnO/ZnS: 1% rGO	20,66	118,6	175,6
ZnO/ZnS: 2% rGO	22,81	93,65	158,0
ZnO/ZnS: 4% rGO	22,37	99,5	191,5

Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos obtidos para os diferentes foto-eletrodos.

Segundo os dados da tabela 6, é novamente nítido que a concentração entre 0,5% e 1% de rGO na estrutura deve ser onde se encontra a condição ideal para este sistema.

Em conjunto com as medidas de EIE foi obtido um gráfico de fase (Figura 33) para cada uma das células.

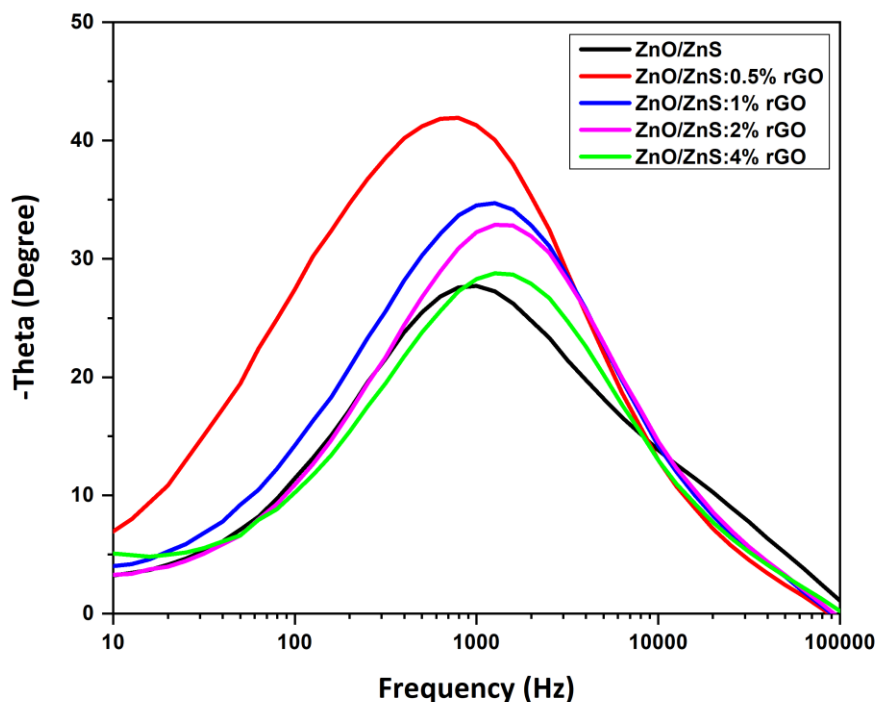


Figura 33: Gráfico de fase para estimativa do tempo de vida dos elétrons para as diferentes DSSC's.

Através dessa medida é possível estimar o tempo de vida dos elétrons (τ) através da equação 10.

$$\tau = \frac{1}{2\pi f} \quad (10)$$

Onde para estimar o tempo de vida médio dos elétrons, f pode ser adotado como o pico de frequência obtido para cada uma das amostras.

Observando a equação 10 percebemos que o tempo de vida dos elétrons é inversamente proporcional a frequência, ou seja, para maiores valores de frequência menor é o tempo de vida dos elétrons. Sendo assim, as curvas deslocadas mais à esquerda do gráfico, em menores valores de frequência (ZnO/ZnS, ZnO/ZnS:0,5% rGO e ZnO/ZnS:1% rGO), apresentam maiores tempos de vida dos elétrons. O aumento no tempo de vida dos elétrons está associado com a redução dos processos de recombinação, resultando em uma melhor transferência dos elétrons.

Além disso, é possível observar que as amostras com menor desempenho fotovoltaico são as que apresentam um menor tempo de vida dos elétrons.

6 Conclusões

Essa dissertação realizou o estudo da inserção de óxido de grafeno na matriz do compósito ZnO/ZnS, sintetizado via método HAM, com o objetivo de desenvolver células solares aprimoradas em relação as apresentadas na literatura para o mesmo composto. Para isso, foram desenvolvidas DSSC's utilizando os pós sintetizados como foto-eletrodo com o intuito de avaliar a variação dos parâmetros fotovoltaicos em função da quantidade de GO adicionada e reduzida no sistema.

Dessa forma, os resultados obtidos pelas caracterizações estruturais e morfológicas demonstram uma matriz estrutural ZnO/ZnS:rGO, conforme foi proposto, utilizando método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) com dupla funcionalidade, a formação do composto ZnO/ZnS, e a redução do óxido de grafeno. Entretanto, através do difratograma de raios-x foi identificado uma escassez de ZnO em relação ao ZnS nas amostras em que foi adicionado GO. Além disso, o principal resultado obtido através das medidas ópticas foi a diminuição do *bandgap* do material em quase 1 eV da amostra sem grafeno para a amostra ZnO/ZnS: 4% rGO, com uma variação uniforme em relação a quantidade adicionada.

As amostras com menores quantidade de rGO (0,5% e 1%) demonstraram eficiência superior as demais, apresentando um maior balanço entre as potências de modo a influenciar positivamente na eficiência da DSSC. Utilizando as medidas de espectroscopia eletroquímica foi possível determinar os efeitos recombinativos que ocorrem na célula, bem como estimar o tempo de vida dos elétrons no foto-eletrodo, os resultados corroboraram com as medidas J-V indicando um maior tempo de vida dos elétrons para as células com menor quantidade de rGO.

Dessa forma, mesmo que as eficiências obtidas nesse estudo não sejam superiores a 1%, o trabalho deixa evidente a contribuição do rGO obtido via micro-ondas no aprimoramento de DSSC's utilizando o composto ZnO/ZnS como foto-eletrodo. Entretanto, ainda são necessários mais estudos para avaliar melhores maneiras de deposição do filme do foto-eletrodo, e de inserção do grafeno no sistema, com o intuito de minimizar os efeitos de recombinação na DSSC.

Referências

- [1] MOHTASHAM, Javid. Review Article-Renewable Energies. **Energy Procedia**, v. 74, p. 1289–1297, 2015.
- [2] ENERGY INSTITUTE. **Statistical Review of World Energy**. 2023. Disponível em: www.energyinst.org.
- [3] EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balço Energético Nacional**. 2023. Disponível em: www.epe.gov.br.
- [4] FERREIRA, A. et al. Economic Overview of the use na production of fotovoltaic solar energy in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 181-191, 2018.
- [5] PAO, Hsiao Tien; FU, Hsin Chia. Renewable energy, non-renewable energy and economic growth in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 381–392, 2013.
- [6] SANTOS, José Alexandre, et al. Combining wind and solar energy sources: Potential for hybrid power generation in Brazil. **Utilities Policy**, v. 67, n. 101084, 2020.
- [7] WORLD BANK, **Global Photovoltaic Powe Potential by Country**. 2020. Disponível em: www.esmap.org.
- [8] RENEWABLE ENERGY AGENCY, **Renewable energy highlights Renewable electricity generation by energy source**. 2024. Disponível em: www.irena.org/statistics.
- [9] NÔLETO, L. **O Impacto da Instalação de Painéis Fotovoltaicos Flutuantes na Evaporação de Água de Lago de Grandes Usinas Hidrelétricas Brasileiras**. Monografia (Bacharel em Engenharia de Energia) – Curso de Graduação em Engenharia de Energia, Universidade de Brasília. Brasília. p. 34. 2017.
- [10] SILVÉRIO, N. **Utilização de usinas solares flutuantes para operação coordenada com centrais hidrelétricas: estudo de caso das hidrelétricas da bacia do rio São Francisco**. Dissertação (Mestre em Engenharia de Energia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia, Universidade Federal de Itajubá. Itajubá. p. 133. 2018.
- [11] GOETZBERGER, Adolf; LUTHER, Joachim; WILLEKE, Gerhard. Solar cells: Past, present, future. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 74, n. 1–4, p. 1–11, 2002.
- [12] FERNANDES, Cristian Dias *et al.* An investigation of the fotovoltaic parameters of ZnS grown on ZnO(1011). **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 47, p. 20600–20609, 2020.
- [13] JAMALULLAIL, Nurnaeimah *et al.* Recent improvements on TiO₂ and ZnO nanostructure photoanode for dye sensitized solar cells: A brief review. **EPJ Web of Conferences**, v. 162, p. 1–5, 2017.

- [14] FLORES, Efracio Mamani *et al.* Optical and structural investigation of ZnO@ZnS core-shell nanostructures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 173, p. 347–354, 2016
- [15] MUCHUWENI, Edigar; MARTINCIGH, Bice S.; NYAMORI, Vincent O. Recent advances in graphene-based materials for dye-sensitized solar cell fabrication. **RSC Advances**, v. 10, n. 72, p. 44453–44469, 2020.
- [16] TANG, Bo *et al.* Graphene based photoanode for DSSCs with high performances. **RSC Advances**, v. 8, n. 51, p. 29220–29227, 2018.
- [17] SINGH, Eric; NALWA, Hari Singh. Graphene-based dye-sensitized solar cells: A review. **Science of Advanced Materials**, v. 7, n. 10, p. 1863–1912, 2015.
- [18] BECQUEREL, E. On Electrode Effect under the Influence of Solar Radiation. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, v.9, n. 561, 1839.
- [19] FERNANDES, C. **Célula Fotovoltaica ZnO@ZnS, Obtida a Partir do Método Hidrotérmico Assistido por Microondas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, p. 82. 2017.
- [20] OLIVATI, C. **Efeito Fotovoltaico e Fotocondutividade em Dispositivos Poliméricos**. Dissertação (Mestre em Ciências “Física Aplicada”) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. p. 126. 2000.
- [21] COPELAND, A. W.; BLACK, O. D.; GARRETT, A. B. **THE PHOTOVOLTAIC EFFECT.**, 1941.
- [22] AL-EZZI, Athil S.; ANSARI, Mohamed Nainar M. Photovoltaic Solar Cells: A Review. **Applied System Innovation**, v. 5, n. 4, p. 1–17, 2022.
- [23] PASTUSZAK, Justyna. Photovoltaic Cell Generations and Current Research.. **Materials**, p. 1–30, 2022.
- [24] LONGO, Claudia; DE PAOLI, Marco A. Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 6, p. 889–901, 2003.
- [25] SHAH, N. *et al.* A Review of Third Generation Solar Cells. **Processes**, v. 11, n. 6, 2023.
- [26] SHARMA, Khushboo; SHARMA, Vinay; SHARMA, S. S. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. **Nanoscale Research Letters**, v. 13, 2018.
- [27] NELSON, C. A.; MONAHAN, N. R.; ZHU, X. Y. **Exceeding the Shockley-Queisser limit in solar energy conversion**. 2013.
- [28] REHMAN, Fatima *et al.* Fourth-generation solar cells: a review. **Energy Advances**, v. 2, n. 9, p. 1239–1262, 2023.

- [29] O'Regan, B. and Grätzel, M. **A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films**. *Nature*, 353, 737-740. 1991
- [30] KUO, Shou Yi; YANG, Jui Fu; LAI, Fang I. Improved dye-sensitized solar cell with a ZnO nanotree photoanode by hydrothermal method. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 1–6, 2014.
- [31] GONG, Jiawei *et al.* Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, n. December 2015, p. 234–246, 2017.
- [32] FRANCIS, Okoye Ikechukwu; IKENNA, Alaekwe. Review of Dye-Sensitized Solar Cell (DSSCs) Development. **Natural Science**, v. 13, n. 12, p. 496–509, 2021.
- [33] DING, Shuang *et al.* An overview of the preparation and application of counter electrodes for DSSCs. **RSC Advances**, v. 13, n. 18, p. 12309–12319, 2023.
- [34] SONAI, Gabriela G. *et al.* Células solares sensibilizadas por corantes naturais: Um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1357–1365, 2015.
- [35] ROSA, E. H. dos S.; TOLEDO, L. F. R. Uma revisão dos princípios de funcionamento de células solares orgânicas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 43, 2021.
- [36] TRACTZ, Gideã T. *et al.* Dye sensitized solar cells (CSSC): Perspectives, materials, functioning and characterization techniques. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 3, p. 748–774, 2020.
- [37] UCKER, C. Síntese de Nb₂O₅ pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas para utilização em células solares sensibilizadas por corante. Dissertação (Mestre em ciência e engenharia de materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas. Pelotas.
- [38] GAMMOUDI, Rabiaa; BRAHMI, Houda; DHIFAOU, Rachid. Estimation of Climatic Parameters of a PV System Based on Gradient Method. **Complexity**, 2019.
- [39] REIS, L. Determinação de parâmetros fotovoltaicos de módulos fotovoltaicos utilizando o método de newton raphson e algoritmos genéticos. Dissertação (Mestre em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. p.123. 2018.
- [40] PRAJAPAT, Kamal *et al.* The evolution of organic materials for efficient dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 55, n. January, p. 100586, 2023.
- [41] NUNES, Vanja Fontenele *et al.* Effects of tin on the performance of ZnO photoanode for DSSC. **Revista Materia**, v. 26, n. 4, 2021.
- [42] BORYSIEWICZ, Michal A. ZnO as a functional material, a review. **Crystals**, v. 9, n. 10, 2019.

- [43] FERNANDES, C. **Aprimoramento de Foeletrodos de ZnS crescidos sobre ZnO, por Meio do Controle Estrutural e Eletrônico, para Uso em Células Fotovoltaicas**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, p. 93. 2021
- [44] DEWI, R P *et al.* Review: Synthesis of Zinc Sulfide Nanoparticles by Various Methods. **Arabian Journal of Chemical and Environmental Research**, v. 08, n. 02, p. 355–371, 2021.
- [45] WILEY, J. **Introduction to Ceramics**. New York: Tiller, W.A., 1976
- [46] MOAHN, V B *et al.* Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations, v. 142, p. 200-220, 2018.
- [47] URADE, A R *et al.* Graphene Properties, Synthesis and Applications: A review. **Journal of The Minerals, Metals and Materials Society**, v. 75, n. 3, p. 614-630, 2023.
- [48] MBAYACHI, V B *et al.* Graphene synthesis, characterization and its application: A review. **Results in Chemistry**, v. 3, 2021.
- [49] RAZAQ, A *et al.* Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. **Materials**, v. 15, n.3, 2022.
- [50] MAHMOUDI, Tahmineh; WANG, Yousheng; HAHN, Yoon Bong. Graphene and its derivatives for solar cells application. **Elsevier Ltd**, v. 47, 2017.
- [51] CHONG, Soon Weng *et al.* An investigation on surface modified TiO₂ incorporated with graphene oxide for dye-sensitized solar cell. **Solar Energy**, v. 191, p. 663–671, 2019.
- [52] SHU, Wei *et al.* Synthesis and photovoltaic performance of reduced graphene oxide-TiO₂ nanoparticles composites by solvothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 563, p. 229–233, 2013.
- [53] XU, Feng *et al.* Graphene scaffolds enhanced photogenerated electron transport in ZnO photoanodes for high-efficiency dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 17, p. 8619–8627, 2013.
- [54] YOUSIF, Qahtan A.; MAHDI, Khudhair Mohammed; ALSHAMSI, Hassan Abbas. Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell based on ZnO nanoparticles and ZnO/graphene nanocomposites. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 68, n. 9, p. 1637–1643, 2021.
- [55] MAHALINGAM, Savisha *et al.* Zinc oxide/graphene nanocomposite as efficient photoelectrode in dye-sensitized solar cells: Recent advances and future outlook. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 6, p. 7082–7100, 2022.
- [56] ATANACIO-SÁNCHEZ, X. *et al.* Improving performance of ZnO flexible dye

sensitized solar cell by incorporation of graphene oxide. **Microsystem Technologies**, v. 26, n. 12, p. 3591–3599, 2020.

[57] SONG, Jun Ling; WANG, Xiu. Effect of incorporation of reduced graphene oxide on ZnO-based dye-sensitized solar cells. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 81, p. 14–18, 2016.

[58] SADOLLAHKHANI, Azar *et al.* Synthesis, structural characterization and photocatalytic application of ZnO@ZnS core-shell nanoparticles. **RSC Advances**, v. 4, n. 70, p. 36940–36950, 2014.

[59] OSKENBAY, Aiganym *et al.* Solid-state synthesis of ZnS/ZnO nanocomposites and their decoration with NiS cocatalyst for photocatalytic hydrogen production. **Ceramics International**, v. 49, n. 19, p. 32246–32260, 2023.

[60] YU, Xue Lian *et al.* Synthesis and sensing properties of ZnO/ZnS nanocages. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, n. 3, p. 644–648, 2010.

[61] LONKAR, Sunil P.; PILLAI, Vishnu V.; ALHASSAN, Saeed M. Facile and scalable production of heterostructured ZnS-ZnO/Graphene nano-photocatalysts for environmental remediation. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–14, 2018.

[62] NÜCHTER, M. *et al.* Microwave assisted synthesis – a critical technology overview. **Green Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 128–141, 2004.

[63] DE LA CRUZ, Izquierdo. SYNTHESIS ASSISTED BY MICROWAVE OF ZnO/ZnS/CuS HETEROSTRUCTURES AND ITS PHOTOACTIVITY USING VISIBLE LIGHT FOR DYES DEGRADATION. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 16(5), p. 5745-5756, 2018.

[64] HASANPOOR, M. *et al.* Microwave-assisted synthesis of zinc oxide nanoparticles. **Procedia Materials Science**, v. 11, p. 320-325, 2015.

[65] LEADBEATER, N. E. Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry. CRC Press, Boca Raton, 2010.

[66] Microwave-assisted synthesis. Anton Paar. Disponível em: <<https://wiki.anton-paar.com/en/microwave-assisted-synthesis/>>.

[67] GULARTE, L. **Deposição assistida por micro-ondas de sulfeto de cobalto em superfícies eletrocatalíticas de contra eletrodo para células solares sensibilizadas por corante**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, p. 105. 2020

[68] LEÃO, M. **Síntese, Caracterização e Toxicidade de Nanomateriais Tridimensionais Baseados em Grafeno Visando Aplicação Como Adsorventes de Poluentes Emergentes de Sistemas Aquosos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Pampa. Alegrete. p. 110. 2020.

- [69] CHEN, Chien Chih; TING, Chen Ching. Photoelectrode fabrication of dye-sensitized nanosolar cells using multiple spray coating technique. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, 2013.
- [70] WOOD, D. L., Tauc, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.
- [71] GOETZKE, V. **Avaliação do desempenho da DSSC com variação de parâmetros físicos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, p. 80. 2019.
- [72] YASIN, Ghulam *et al.* Exploring the Nickel–Graphene Nanocomposite Coatings for Superior Corrosion Resistance: Manipulating the Effect of Deposition Current Density on its Morphology, Mechanical Properties, and Erosion-Corrosion Performance. **Advanced Engineering Materials**, v. 20, n. 7, p. 1–12, 2018.
- [73] OUYANG, Wenpeng *et al.* Exploring the active sites of nitrogen-doped graphene as catalysts for the oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 28, p. 15996–16005, 2014.
- [74] ZHUO, R. F. *et al.* Morphology-controlled synthesis, growth mechanism, optical and microwave absorption properties of ZnO nanocombs. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 18, 2008.
- [75] TRAJIĆ, J. *et al.* Raman spectroscopy of ZnS quantum dots. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 401–406, 2015.
- [76] MA, Cunqing *et al.* Facile synthesis of reduced graphene oxide/Fe₃O₄ nanocomposite film. **Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials**, v. 15, 2017.
- [77] KURNIASARI K. *et al.* Defect and Magnetic Properties of Reduced Graphene Oxide Prepared from Old Coconut Shell. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, n. 196, 2017.
- [78] MUTUTU, Virginia *et al.* An investigation on structural, electrical and optical properties of GO/ZnO nanocomposite. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 14, n. 4, p. 3752–3763, 2019.
- [79] NAGHANI, Mohsen *et al.* Synthesis and characterization of linear/nonlinear optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide-based zinc oxide nanocomposite. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1496, 2023.
- [80] BORGHAIN, Rashi *et al.* ZnO/ZnS Core-Shell Nanostructures for Low-Concentration NO₂ Sensing at Room Temperature. **IEEE Sensors Journal**, v. 18, n. 17, p. 7203-7208, 2018.
- [81] BOUKHOUBZA, Issam *et al.* Graphene oxide/ZnO nanorods/graphene oxide sandwich structure: The origins and mechanisms of photoluminescence. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 797, p. 1320–1326, 2019.

[82] TOE, May Zin *et al.* Effect of reduced graphene oxide on the structural, optical, and power conversion efficiency of ZnO thin film-based dye-sensitized solar cells. **Thin Solid Films**, v. 803, n. December 2023, 2024.

[83] SIWACH, Bulkesh; MOHAN, Devendra; JYOTI, Divya. To investigate opulence of graphene in ZnO/graphene nanocomposites based dye sensitized solar cells. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 15, p. 11500–11508, 2017.