



THIAGO FRANCHI PEREIRA DA SILVA

**APLICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO EM CÉLULAS SOLARES
ORGÂNICAS E INORGÂNICAS**

**APPLICATION OF CARBON NANOSTRUCTURES IN ORGANIC AND
INORGANIC SOLAR CELLS**

**CAMPINAS
2015**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO**

THIAGO FRANCHI PEREIRA DA SILVA

**APLICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO EM CÉLULAS SOLARES
ORGÂNICAS E INORGÂNICAS**

Orientador: Prof. Dr. Vitor Baranauskas (*in memoriam*)

Coorientador: Prof. Dr. Helder José Ceragioli

***APPLICATION OF CARBON NANOSTRUCTURES IN ORGANIC AND INORGANIC
SOLAR CELLS***

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica, na área de Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

Doctorate thesis presented to the Electrical Engineering Post graduation Program of the School of Electrical Engineering of the University of Campinas to obtain the Ph.D. grade in Electrical Engineering, in field of Electronics, Microelectronics and Optoelectronics.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELO ALUNO THIAGO FRANCHI PEREIRA DA SILVA
ORIENTADO PELO PROF. DR. VITOR BARANAUSKAS (*in memoriam*)
E COORIENTADO PELO PROF. DR. HELDER JOSÉ CERAGIOLI

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2015**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

Si38a Silva, Thiago Franchi Pereira da, 1978-
Aplicação de nanoestruturas de carbono em células solares orgânicas e inorgânicas / Thiago Franchi Pereira da Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Vitor Baranauskas.
Coorientador: Helder José Ceragioli.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Células solares. 2. Células solares de corante. 3. Óxido de grafeno reduzido. 4. Carbono. 5. Diamante. I. Baranauskas, Vitor, 1952-. II. Ceragioli, Helder José. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Application of carbon nanostructures in organic and inorganic solar cells

Palavras-chave em inglês:

Solar cells

Dye solar cells

Reduced graphene oxide

Carbon

Diamond

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Doutor em Engenharia Elétrica

Banca examinadora:

Vitor Baranauskas [Orientador]

João Eduardo Benedetti

Aginaldo de Souza Gonçalves

Leandro Tiago Manera

Alfredo Carlos Peterlevitz

Data de defesa: 27-02-2015

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA - TESE DE DOUTORADO

Candidato: Thiago Franchi Pereira da Silva

Data da Defesa: 27 de fevereiro de 2015

Título da Tese: "Desenvolvimento de Filmes Orgânicos Nanoestruturados para Conversão de Energia"

Prof. Dr. Helder José Ceragioli (Presidente): Helder José Ceragioli

Prof. Dr. João Eduardo Benedetti: João Eduardo Benedetti

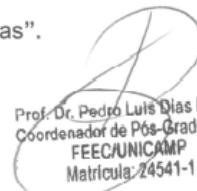
Dr. Agnaldo de Souza Gonçalves: Agnaldo de Souza Gonçalves

Prof. Dr. Leandro Tiago Manera: Leandro Tiago Manera

Prof. Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz: Alfredo Carlos Peterlevitz

ERRATA DO TÍTULO:

"Aplicação de Nanoestruturas de Carbono em Células Solares Orgânicas e Inorgânicas".


Prof. Dr. Pedro Luis Dias Peres
Coordenador de Pós-Graduação
FEEC/UNICAMP
Matrícula: 24541-1

RESUMO

Células solares orgânicas e inorgânicas representam uma excelente alternativa como fonte de energia renovável. Este trabalho consiste em aplicar nanoestruturas de carbono obtidas pela técnica HFCVD (Hot Filament Chemical Vapour Deposition) como componentes utilizados na construção e melhoria de células solares orgânicas (organic photovoltaics – OPVs) e células sensibilizadas por corante (dye-sensitized cells – DSCs). Foi obtido óxido de grafeno reduzido (rGO), carbono tipo diamante (DLC - diamond-like carbon) e diamante condutor nanoestruturado. Estes materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (SEM-FEG), microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM), espectroscopia Raman e análise termogravimétrica (TGA). O rGO foi empregado na construção das células DSC misturado na pasta de TiO_2 em diferentes concentrações, produzindo o aumento de fotocorrente gerada e, conseqüentemente, o rendimento. O mesmo material foi empregado nas OPVs, em diferentes concentrações, para a substituição do fulereno PCBM (1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-1-fenil-(6,6)metanofulereno) e também em conjunto com o fulereno, sendo observada também a melhoria no desempenho dos dispositivos em função da concentração. Com finalidade de substituir os contraeletrodos das células DSC, carbono tipo diamante foi depositado em substrato de alumínio (Al) e diamante condutor nanoestruturado depositado em substratos de nióbio (Nb). As células com contraeletrodos de Al com filme de DLC apresentaram sensibilidade à luz, com possibilidade de aplicação em sensores ópticos, enquanto as células com contraeletrodos de Nb com filme de diamante condutor apresentaram excelente desempenho, tornando possível a substituição dos contraeletrodos de platina.

Palavras chave: Células solares orgânicas (OPVs), células solares sensibilizadas por corante (DSC), óxido de grafeno reduzido (rGO), diamante condutor, carbono tipo diamante (DLC).

ABSTRACT

Organic and inorganic solar cells comprise a promising solution as a renewable energy source. This work consists of applying carbon nanostructures obtained by HFCVD technique (Hot Filament Chemical Vapour Deposition) as components used in the construction and improvement of organic solar cells (organic photovoltaics - OPVs) and dye sensitized cells (dye-sensitized cells - DSCs). Reduced graphene oxide (rGO), carbon diamond-like (DLC - diamond-like carbon) and nanostructured conductor diamond was obtained. These materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM-FEG), high resolution transmission microscopy (HRTEM), Raman spectroscopy and thermal gravimetric analysis (TGA). Reduced graphene oxide was used for the construction of the DSC cell at the TiO_2 layer mixed in different concentrations, producing an increase in photocurrent generated and thus conversion efficiency. The same material was used in the OPVs at different concentrations for the replacement of fullerene PCBM (1- (3-methoxycarbonyl) -propyl-1-1-phenyl- (6,6) metanofulereo) and with the fullerene was also observed improvement in performance of the devices as a function of concentration. With aim of replacing the counterelectrode of DSCs cells, diamond-like carbon was deposited on aluminum substrate (Al) and nanostructured conductive diamond deposited on niobium (Nb) substrates. Cells with Al/DLC counterelectrode showed sensitivity to light, with the possibility of application in optical devices while cells with Nb/nanostructured conductive diamond counterelectrode showed excellent performance, with possibility to replace platinum counterelectrodes.

Keywords: Organic solar cells, Dye-sensitized solar cells (DSC), reduced graphene oxide (rGO), conductive CVD diamonds.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – Introdução Geral	1
1.1 A Importância da Energia Solar	2
1.2 Células Fotovoltaicas	3
1.3 Principais Construções de Células Fotovoltaicas	5
1.3.1 Primeira Geração	5
1.3.2 Segunda Geração	6
1.3.3 Terceira Geração	7
1.4 Teoria das Células Solares Inorgânicas	10
1.5 Teoria das Células Solares Orgânicas	11
1.6 Características das Células Solares	14
1.7 Objetivos	19
CAPÍTULO 2 - Construção de Células Solares Sensibilizadas Por Corante Utilizando Fotoeletrodo Composto de TiO_2 e Óxido de Grafeno Reduzido (rGO)	20
2. INTRODUÇÃO	21
2.1 Células solares sensibilizadas por corante	21
2.1.1 Principais limitações para o aumento de eficiência das DSCs	23
2.1.2 Grafeno	25
2.2 PARTE EXPERIMENTAL	28
2.2.1 Preparação do Óxido de Grafeno Reduzido (rGO) por HFCVD	28
2.2.2 Preparação das Soluções Poliméricas	29
2.2.3 Preparação do contraeletrodo e fotoeletrodo	29
2.2.4 Montagem das células solares	30

2.2.5 Curvas Corrente-Potencial (I x V)	30
2.2.6 Espectroscopia Raman	30
2.2.7 Caracterização térmica	31
2.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (SEM-FEG)	31
2.2.9 Microscopia de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	32
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
2.3.1 Espectroscopia Raman	33
2.3.2 Microscopia de Varredura Eletrônica (SEM-FEG)	35
2.3.3 Microscopia de Transmissão Eletrônica (HRTEM)	36
2.3.4 Espessura dos Filmes de Dióxido de Titânio	36
2.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	38
2.3.6 Curvas Corrente-Potencial (I x V)	38
2.4 CONCLUSÕES	42
CAPÍTULO 3 - Construção de Células Solares Orgânicas com Óxido de Grafeno Reduzido (rGO)	43
3. INTRODUÇÃO	44
3.1 Células solares orgânicas	44
3.1.1 Principais limitações para o aumento de eficiência das DSC	44
3.2 PARTE EXPERIMENTAL	49
3.2.1 Preparação do Óxido de Grafeno Reduzido (rGO) por HFCVD	49
3.2.2 Montagem das células solares	49
3.2.3 Curvas Corrente-Potencial (I x V)	50
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
3.4 CONCLUSÕES	56
CAPÍTULO 4 - Desenvolvimento de Células DSC com Contraeletrodo de Nióbio e Alumínio	57
4. INTRODUÇÃO	58
4.1 A função do contraeletrodo	58
4.1.1 Desenvolvimentos recentes dos contraeletrodos das DSCs	59
4.1.2 Materiais Carbonáceos	59
4.1.3 Compostos Inorgânicos	59

4.1.4 Polímeros Condutores	60
4.1.5 Materiais Compósitos	60
4.2 PARTE EXPERIMENTAL	61
4.2.1 Preparação do DLC e do Diamante Condutor por HFCVD	61
4.2.2 Preparação das Soluções Poliméricas	62
4.2.3 Preparação do contra e fotoeletrodo	62
4.2.4 Montagem das células solares	63
4.2.5 Curvas Corrente-Potencial (I x V)	63
4.2.6 Espectroscopia Raman	64
4.2.7 Microscopia de Varredura Eletrônica (SEM-FEG)	64
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.4 CONCLUSÕES	72
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	73
5.1 Conclusões	74
5.2 Trabalhos Futuros	75
5.3 Contribuições do Autor	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

DEDICATÓRIA

“Dedico este trabalho ao meu orientador Prof. Dr. Vitor Baranauskas (in memoriam)”

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Vitor Baranauskas pela oportunidade de ingressar no doutorado, pela paciência e por me orientar.

Ao professor Dr. Helder José Ceragioli por me orientar, me ajudar demais nos momentos críticos e pela enorme paciência.

Ao grande mestre Prof. Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz pelos valiosos ensinamentos e pelas sábias palavras de apoio nos momentos difíceis.

Ao Dr. Agnaldo de Souza Gonçalves (TEZCA) pelo uso do laboratório para importantes testes e pelas valiosíssimas sugestões e correções.

Ao Dr. João Eduardo Benedetti pelos conselhos, correções, “puxões de orelha” e sugestões.

À Prof^a. Dr^a. Ana Flavia Nogueira por me receber de portas abertas no LNES – IQ - Unicamp e permitir que este trabalho fosse desenvolvido.

À Dr^a. Jilian de Freitas pelos ensinamentos sobre a construção de células solares orgânicas.

Aos colegas da pós: Andréia, João Paulo, Hudson, Jackson, Marcio, Celso e Caio. Obrigado pela ajuda!

À minha linda esposa Micheli pelo apoio incondicional, pelo incentivo e por todo amor a mim dedicado.

Aos meus pais Vanda e Wagner e aos meus irmãos Gustavo e Daniela, por sempre acreditarem no meu potencial.

Ao laboratório de Microfabricação/LNLS e LNNano.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Consumo Final de Energia por Fonte.	Página 03
Figura 1.2 – Célula solar de primeira geração.....	Página 06
Figura 1.3 – Célula solar de segunda geração.....	Página 07
Figura 1.4 – Célula solar de terceira geração.....	Página 07
Figura 1.5 – Célula solar de junção tripla.....	Página 08
Figura 1.6 – Eficiências das células solares já pesquisadas.....	Página 09
Figura 1.7 – Dopagem tipo-n (A) e a dopagem tipo-p (B).	Página 10
Figura 1.8 – Junção pn de uma célula solar inorgânica.....	Página 11
Figura 1.9 – Éxcitons criados no semicondutor orgânico.....	Página 12
Figura 1.10 – Diagrama de energia de uma OPV tradicional.....	Página 13
Figura 1.11 – Diagrama de energia de uma OPV invertida.....	Página 14
Figura 1.12 – Curvas IV de uma célula iluminada e no escuro.....	Página 15
Figura 1.13 – Fator de preenchimento a partir da curva IV.....	Página 16
Figura 1.14 – Circuito equivalente de uma célula solar.....	Página 17
Figura 1.15 – Curvas IV quando R_{sh} e R_s divergem do valor ideal.....	Página 18
Figura 1.16 – Resistências R_{sh} e R_s a partir do diagrama IV.....	Página 18

Figura 2.1 - Configuração tradicional de uma célula solar DSC.....	Página 22
Figura 2.2 - Funcionamento das DSCs.....	Página 23
Figura 2.3 - Processos de transferência de elétrons nas DSCs.....	Página 24
Figura 2.4 - Estrutura do grafeno.....	Página 26
Figura 2.5 - Processo de oxidação do grafite para formação do rGO.....	Página 27
Figura 2.6 – Reator HFCVD para crescimento do óxido de grafeno.....	Página 28
Figura 2.7 – Espectro Raman do óxido de grafeno.	Página 33
Figura 2.8 – Espectro Raman do filme de TiO ₂	Página 34
Figura 2.9 – Espectro Raman do filme de TiO ₂ com rGO.....	Página 35
Figura 2.10 – Imagem de microscopia de varredura do rGO.....	Página 36
Figura 2.11 – Imagem de microscopia de transmissão do rGO.....	Página 37
Figura 2.12 – Espessura dos filmes de TiO ₂	Página 37
Figura 2.13 – Curva da análise TGA do rGO.....	Página 38
Figura 2.14 – Curvas I x V: (a) no claro e (b) no escuro.....	Página 39
Figura 2.15 – Curvas I x V.....	Página 40
Figura 3.1 – Arquiteturas das OPVs.....	Página 45
Figura 3.2 – Junções do tipo <i>Bilayer</i> e <i>Heterojunction</i>	Página 46

Figura 3.3 – Geração dos portadores de carga nas OPVs.....	Página 47
Figura 3.4 – Estrutura do polímero P3HT e do PCBM.....	Página 48
Figura 3.5 – Características elétricas das OPVs.....	Página 52
Figura 3.6 – Características elétricas das OPVs.....	Página 53
Figura 3.7 – Curvas I x V das OPVs.....	Página 54
Figura 3.8 – Curvas I x V das OPVs.....	Página 55
Figura 4.1 – Reator para crescimento do diamante por HFCVD.....	Página 61
Figura 4.2 – Imagens do filme de DLC sobre o Al.....	Página 65
Figura 4.3 – Espectro Raman do filme de DLC crescido sobre Al.....	Página 65
Figura 4.4 – Espectro Raman das amostras de Nb após o crescimento do filme HFCVD.....	Página 66
Figura 4.5 – Imagens de microscopia de varredura da amostra A com diferentes magnificações (a-f).....	Página 67
Figura 4.6 – Imagens de microscopia de varredura da amostra B com diferentes magnificações (a-f).....	Página 68
Figura 4.7 – Curvas I-V sob iluminação de 100 mWcm^{-2} . A área fotoativa das células foi de $0,25 \text{ cm}^2$	Página 69
Figura 4.8 – Potência em função da carga das DSCs com CE de Nb/D.....	Página 70
Figura 4.9 – Curva I-V sob iluminação de 100 mWcm^{-2} da célula padrão montada com CE de Pt.....	Página 70

Figura 4.10 – Potência em função da carga da célula DSC com CE de Pt.....Página 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Parâmetros elétricos obtidos através das curvas I x V de células solares submetidas à iluminação de 1 sol.....	Página 40
Tabela 3.1 – Parâmetros elétricos obtidos através das curvas I x V de células solares P3HT com rGO submetidas à iluminação de 1 sol.....	Página 51
Tabela 3.2 – Parâmetros elétricos obtidos através das curvas I x V de células solares de P3HT com PCBM e rGO submetidas à iluminação de 1 sol.....	Página 51
Tabela 4.1 – Rendimento das DSCs utilizando CE compostos.....	Página 60
Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados para crescimento dos filmes nos substratos de Al e Nb.....	Página 62
Tabela 4.3 – Parâmetros elétricos obtidos a partir das curvas I-V de DSCs com CE de Nb/D e Pt sob iluminação de 100 mW cm^{-2}	Página 71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag	prata
Al	alumínio
Ar	argônio
bandgap	banda proibida
C₆₀	buckminsterfulereno: fulereno formado por 12 pentágonos e 20 hexágonos
CdS/CdTe	sulfeto de cádmio/telureto de cádmio
CE	contraeletrodo
CIGS	seleneto de cobre-índio-gálio (<i>copper indium gallium selenide</i>)
CNT	nanotubos de carbono (<i>carbon nanotubes</i>)
Cu(In,Ga) Se₂	seleneto de cobre-índio-gálio
DLC	carbono tipo diamante (<i>diamond-like carbon</i>)
DSC	células solares sensibilizadas por corante (<i>dye sensitized solar cells</i>)
FF	fator de preenchimento (<i>fill factor</i>)
FTO	vidro com camada condutora transparente (SnO ₂ dopado com flúor)
GBL	γ -butirolactona
H₂	hidrogênio
HFCVD	deposição química a partir da fase de vapor assistido por um filamento quente (<i>Hot Filament Chemical Vapour Deposition</i>)
HOMO	orbital molecular ocupado de mais alta energia
HRTEM	microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (<i>high-resolution transmission electron microscopy</i>)
I	corrente elétrica
I⁻	íons iodeto
I₂	iodo
I₃⁻	íons tri-iodeto
I_{mp}	corrente na máxima potência
I_{sc}	corrente de curto circuito
ITO	vidro recoberto com óxido condutor transparente de índio e estanho (<i>Indium Tin Oxide</i>)
J	densidade de fotocorrente
LiI	iodeto de lítio
LUMO	orbital molecular desocupado de mais baixa energia
N₂	nitrogênio
Nb	nióbio
NREL	Laboratório Nacional de Energia Renovável (<i>National Renewable Energy Laboratory</i>)

OLED	led orgânico (<i>organic light emitting diode</i>)
OPVs	células solares orgânicas (<i>Organic Photovoltaics</i>)
OSC	semicondutor orgânico (<i>organic semiconductor</i>)
P	potência
P(EO/EM)	poli (óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi)etilglicidil éter)
P3HT	poli(3-hexiltiofeno)
PANI	polianilina
PCBM	1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-1-fenil-(6,6)metanofulereno
PEDOT	poly(3,4 – etilenodioxítiofeno)
PEDOT:PSS	poli-(3,4-etileno-dioxi)-tiofeno:poliestireno dopado com ácido sulfônico
P_{in}	potência incidente
P_{max}	máxima potência
ppm	partes por milhão
rGO	óxido de grafeno reduzido (<i>reduced graphene oxide</i>)
R_s	resistência em série
R_{sh}	resistência em paralelo (shunt)
SEM-FEG	microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (<i>scanning electron microscopy–field emission gun</i>)
Si	silício
tep	tonelada equivalente de petróleo
TGA	análise termogravimétrica (<i>thermogravimetric analysis</i>)
TiO₂	dióxido de titânio
V	tensão
V_{mp}	tensão na máxima potência
V_{oc}	tensão de circuito aberto
ZnO	óxido de zinco
η	eficiência de conversão

CAPÍTULO 1

Introdução Geral

1. INTRODUÇÃO

1.1 A Importância da Energia Solar

O aumento do consumo de combustíveis fósseis pelos países industrializados é um dos fenômenos mais benéficos e ao mesmo tempo prejudiciais do século XXI. O desenvolvimento de máquinas para produzir transporte rápido e confortável, o aparecimento de novos materiais e uma agricultura de ponta são atualmente impossíveis sem o uso de hidrocarbonetos como o carvão, óleo e gás natural. Estas melhorias em nosso estilo de vida acarretam o aumento do consumo a um custo energético muito alto. A consequência do uso desenfreado dos combustíveis fósseis é o aquecimento global e a maneira de contornar, ou minimizar, o problema é reduzir o consumo destes combustíveis.

Segundo o relatório do *Intergovernmental Panel on Climate Change* há um limite de concentração de 450 ppm de dióxido de carbono na atmosfera, o que provocaria mudanças climáticas drásticas e, para evitá-las, seria necessário reduzir a emissão de dióxido de carbono abaixo dos 80% do nível das emissões do ano de 1990 até o ano de 2050. A concentração média de CO₂ na atmosfera no ano de 2009 era de 387 ppm [1], valor que ultrapassa o limite de segurança de 350 ppm [2]. Atualmente a concentração média é de 396,8 ppm [1].

Como reduzir as atividades industriais é praticamente impossível, uma das maneiras de minimizar o impacto destas emissões é apostar em energia renovável. Atualmente o mundo todo consome 8.918×10^6 tep (tonelada equivalente de petróleo¹) dos quais 66,4 % corresponde à queima de combustíveis fósseis [3]. Apenas 12,5% equivalem a fontes de energia renováveis. A Figura 1.1 apresenta os dados de consumo

¹ 1 tep equivale a 11.630 MWh.

final de energia por fonte apresentada no relatório final do balanço energético nacional elaborado pelo Ministério de Minas e Energia do ano de 2014.

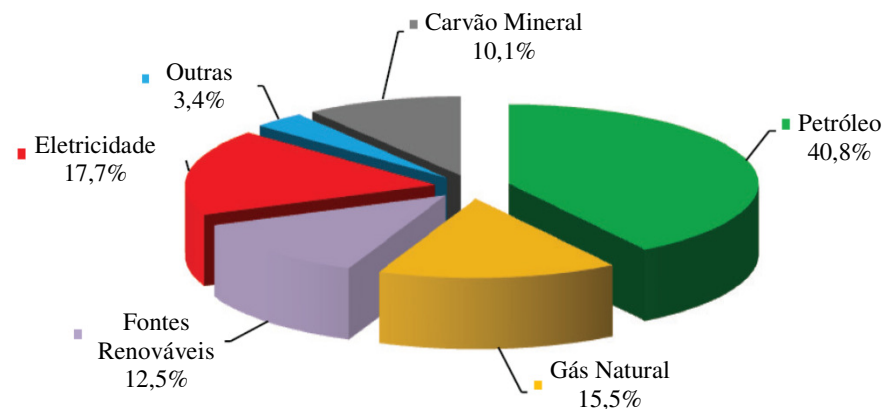


Figura 1.1 – Consumo Final de Energia por Fonte [4].

Neste contexto, a energia solar será de fundamental importância como alternativa na produção de energia mais limpa. O Sol fornece energia mais do que o suficiente para atender às demandas globais. A radiação solar incidente é da ordem de 1000 W/m^2 , ou seja, aproximadamente $1,5 \times 10^{17} \text{ W}$ de energia chegam à superfície de nosso planeta, valor que equivale a aproximadamente 10.000 vezes o consumo global de energia. A conversão de energia solar em eletricidade usando células solares tem crescido nas últimas décadas com crescimento médio de 74% entre 2006 e 2011. Em 2011 30 GW de sistemas fotovoltaicos foram instalados, levando a uma capacidade global de 69 GW, com capacidade de gerar mais de 85 TWh de energia por ano [4].

1.2 Células Fotovoltaicas

O aproveitamento da energia do Sol não é nenhuma novidade. A história de sua aplicação tem início no século VII a.C. e vai até os dias de hoje.

Inicialmente o homem utilizava o calor concentrando-o, usando lentes e espelhos, para produzir fogo. Nos dias de hoje temos as mais diversas aplicações como carros solares e prédios que aproveitam a energia de maneira completa.

Em 1839 o cientista francês Edmond Becquerel descobriu o efeito fotovoltaico quando fazia experimentos com uma célula eletrolítica feita com dois eletrodos metálicos em solução condutora de energia, notando que a geração de energia aumentava quando exposta ao Sol [5].

A fotocondutividade do selênio foi reportada por Smith em 1873 [6].

A primeira vez que foi observada a fotocondutividade em compostos orgânicos (antraceno) foi relatada em 1906 por Pochettino [7]. A fotocondutividade do *poly(N-vinyl-carbazole)* (PVK) foi descoberta em 1957 [8]. Durante o mesmo período a primeira célula solar inorgânica foi inventada nos laboratórios Bell [9]. Estas células eram baseadas em silício cristalino e tinham uma eficiência de 6%. Então, com o início da corrida espacial na década de 60, as pesquisas em dispositivos fotovoltaicos inorgânicos receberam um enorme impulso devido à necessidade de uma fonte de energia no espaço. A eficiência chegou então aos 24,4% para o Si cristalino e 19,2% para os filmes finos de seleneto de cobre-índio-gálio (CIGS) [10,11].

Muitos trabalhos estudando as células solares orgânicas foram desenvolvidos durante as décadas de 1970 e 1980 [12,13,14,15], porém com baixa eficiência de conversão ($10^{-6}\%$) devido à baixa concentração e a mobilidade dos portadores de carga livres.

Durante as últimas décadas, as células orgânicas ou com componentes orgânicos se tornaram novamente interessantes devido a dois importantes desenvolvimentos na área de semicondutores orgânicos. O primeiro deles mostrou que a eficiência quântica dos elétrons transferidos de um polímero excitado para o C_{60} é muito alta e muito rápida [16], o que é excelente para a separação dos portadores de carga nas fotocélulas. O segundo foi o desenvolvimento de *displays* orgânicos de alta eficiência baseados nos dispositivos orgânicos emissores de luz (*organic light emitting devices* – OLEDs)

mostrando que componentes orgânicos eram viáveis. A nova tecnologia desenvolvida para os OLEDs pode ser testada para aplicação em células solares, tornando-se um guia para a pesquisa e desenvolvimento dos dispositivos fotovoltaicos [17,18].

1.3 Principais Construções de Células Fotovoltaicas

1.3.1 Primeira Geração

As células solares podem ser divididas, de maneira geral, em três gerações. A primeira geração de dispositivos fotovoltaicos (1G) inclui as células de junção PN simples de silício mono ou policristalino. A primeira geração de células solares é a mais comum comercialmente e, no momento, representam 90% do mercado de fotoconversão [19].

A eficiência máxima de conversão de energia de uma célula de junção simples foi determinada teoricamente por Shockley e Queissier, sendo de 33% para um dispositivo com *bandgap* de 1,1 eV [20].

Um dos principais mecanismos de perda deve-se à banda proibida (*bandgap*) do semicondutor. Uma parte significativa da luz do Sol, principalmente radiação infravermelha, não possui energia suficiente para promover os elétrons para a banda de condução. Luz com comprimento de onda pequeno, como a radiação ultravioleta, gera vibrações na rede cristalina do silício (fônons) dissipando energia em forma de calor.

A Figura 1.2 mostra a configuração de uma célula de primeira geração.

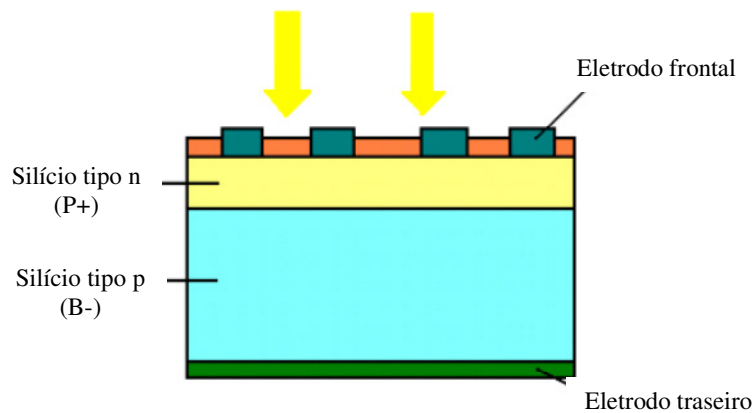


Figura 1.2 – Célula solar de primeira geração [21].

O silício policristalino (p-Si) é o material mais empregado na construção dos dispositivos fotovoltaicos do mercado que chegam a atingir entre 11 e 16% de rendimento. Células construídas com silício monocristalino (mono-Si) têm poucos defeitos na rede cristalina e geralmente apresentam eficiência maior. Estas células podem atingir eficiência de conversão em torno de 20%. O recorde atual de eficiência para uma célula solar de silício cristalino é de 25,6% [22].

1.3.2 Segunda Geração

A segunda geração de células solares (2G) foi desenvolvida buscando reduzir os custos de produção e de matéria prima [23]. A Figura 1.3 apresenta a montagem típica de uma célula solar de segunda geração.

Células solares de silício amorfo, CdS/CdTe, e Cu(In,Ga)Se₂ podem ser montadas por *sputtering*, deposição química a partir da fase de vapor, tendo rendimento inferior aos dos dispositivos montados a partir do silício cristalino (c-Si). O recorde de eficiência para filmes finos é da célula de seleneto de cobre-índio-gálio (CIGS) com eficiência de 20,5% [23], rendimento que não está tão longe da célula de mono-Si. A

grande vantagem das células 2G de filme fino é a facilidade e a rapidez da montagem dos dispositivos, além do custo reduzido.

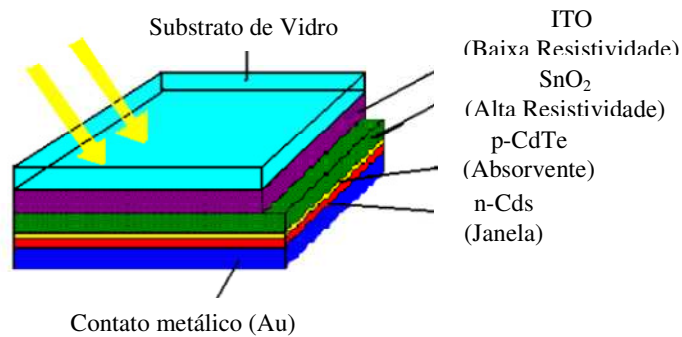


Figura 1.3 – Célula solar de segunda geração [22].

1.3.3 Terceira Geração

A terceira geração de células solares (3G) possui diferentes arquiteturas e incluem os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (*organic photovoltaics* – OPVs), as células sensibilizadas por corante (*dye-sensitized cells* – DSCs) e as células de multijunção. As células orgânicas utilizam polímeros ou pequenas moléculas para absorver luz e as sensibilizadas por corante dependem de corantes orgânicos para estender o aproveitamento do espectro solar. Tanto as OPVs quanto as DSCs possuem eficiências modestas. O recorde atual de eficiência é de 10,7% para as OPVs e de 11,9% para as DSCs [23]. A Figura 1.4 mostra uma das possíveis montagens de uma célula solar de terceira geração.

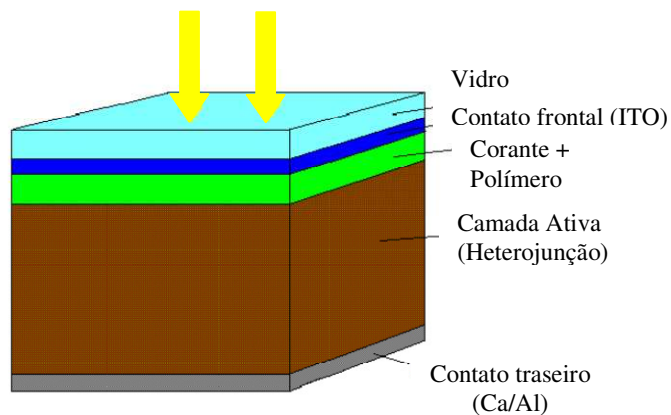


Figura 1.4 – Célula solar DSC de terceira geração [22].

As células solares de junções múltiplas, ao contrário das OPVs e das DSCs, têm como objetivo principal maximizar a eficiência. Os dispositivos multijunção são na verdade várias células empilhadas uma sobre a outra. A Figura 1.5 mostra a estrutura de uma célula solar multijunção. Cada semiconductor na pilha tem uma banda proibida (*bandgap*) diferente, com o objetivo de maximizar a faixa de absorção da radiação solar. Uma pilha de células perfeitamente combinada com o espectro solar pode atingir o limite teórico de 66% calculado por Shockley e Queisser [24]. As células mais eficientes produzidas em laboratório são as de tripla junção que tem como recorde a eficiência de conversão de 37,9% [23]. A Figura 1.6 apresenta o relatório do NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) com recordes de eficiência de células solares que já foram pesquisadas.

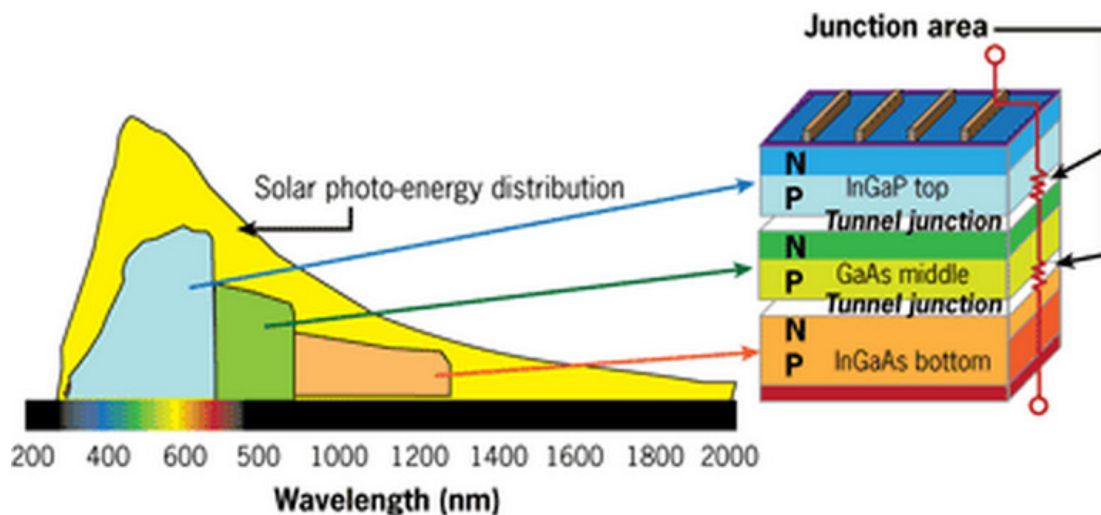


Figura 1.5 – Exemplo de célula solar de junção tripla produzida pela Sharp [25].

Best Research-Cell Efficiencies

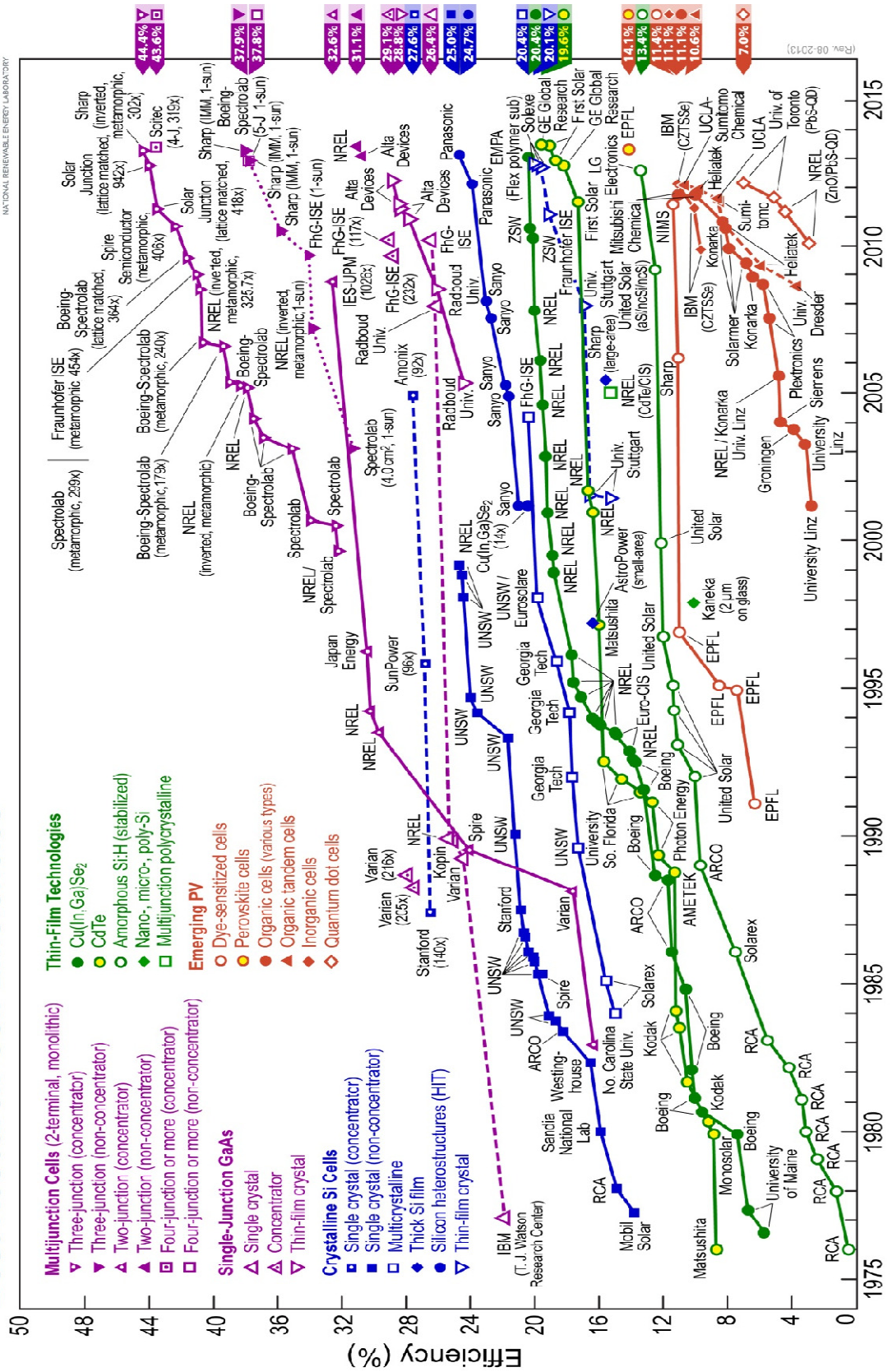


Figura 1.6 – Melhores eficiências das células solares já pesquisadas [26].

1.4 Teoria das Células Solares Inorgânicas

A junção PN nos dispositivos fotovoltaicos inorgânicos é responsável pela conversão da luz solar em eletricidade. A junção PN é formada crescendo-se o material tipo-p (dopado positivamente) sobre o material tipo-n (dopado negativamente). O semiconductor tipo-p é formado quando se adiciona elementos com três elétrons de valência, como o boro, em uma lâmina de silício. Adicionando-se elementos como o boro cria-se buracos positivamente carregados dentro da matriz cristalina do silício. O material tipo-n contém elementos com cinco elétrons de valência, como o fósforo, dispersos por toda estrutura de silício. A Figura 1.7 mostra a dopagem tipo-n e a dopagem tipo-p. Quando os materiais tipo-p e tipo-n são unidos, os elétrons próximos à junção se difundem para a região do material tipo-p. Há um acúmulo de cargas ao longo da interface entre os dois materiais, criando um campo elétrico que se opõe ao fluxo de elétrons. Quando o equilíbrio é alcançado não há fluxo de cargas através da junção. Esta região entre os dois materiais é chamada de região de depleção [27]. A Figura 1.8 mostra a formação do campo elétrico causado pela junção dos materiais e o processo de fotoexcitação.

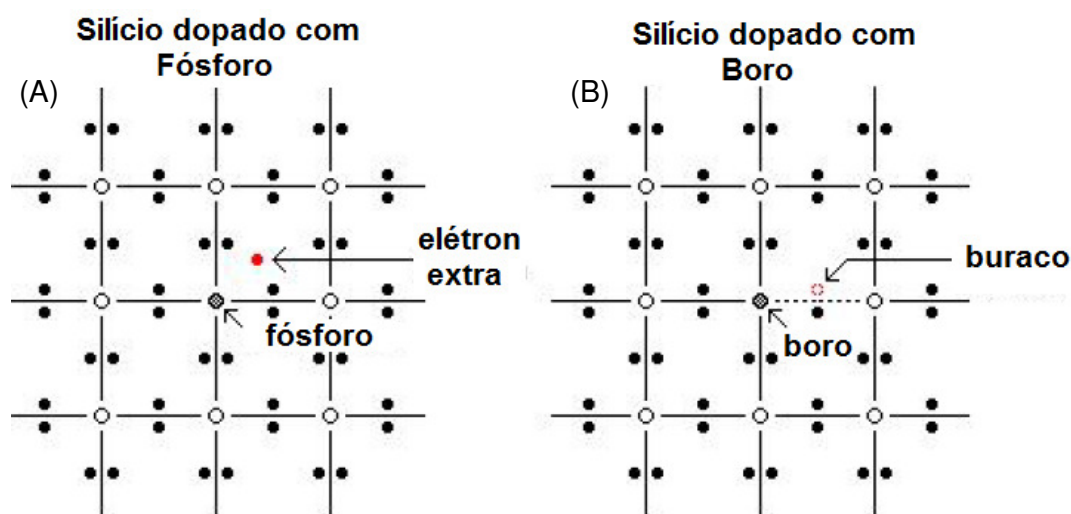


Figura 1.7 – Dopagem tipo-n (A) e a dopagem tipo-p (B) [28].

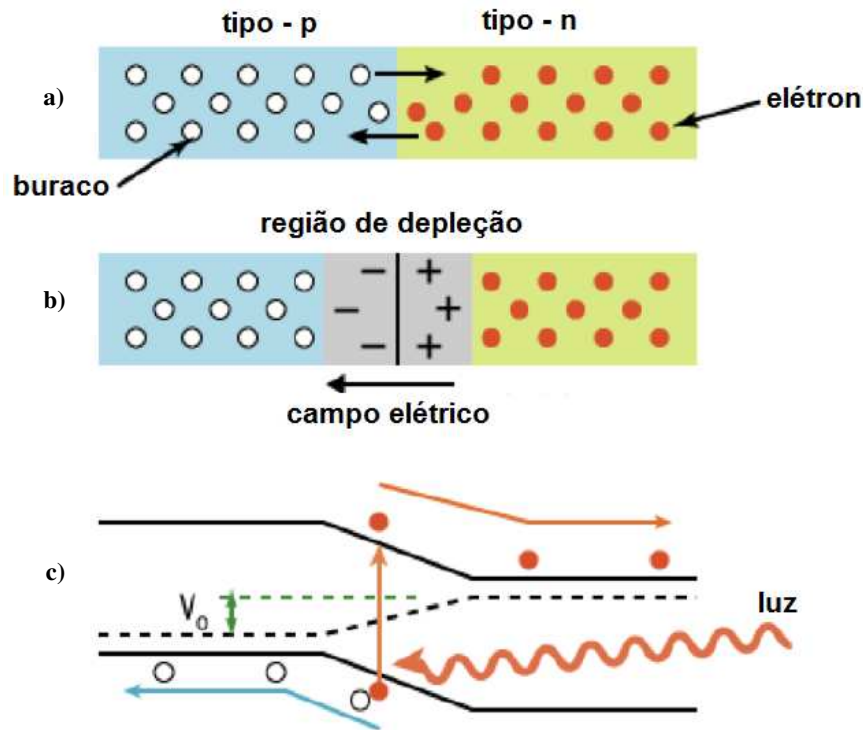


Figura 1.8 – A junção pn de uma célula solar inorgânica; a) os elétrons próximos à junção se difundem para o material tipo-p; b) o acúmulo de cargas cria um campo elétrico que se opõe ao fluxo de elétrons; c) um fóton excita um elétron da banda de condução; o elétron fotoexcitado e o buraco criado são forçados pelo campo elétrico intrínseco para lados opostos da célula [28].

Os elétrons na camada de valência do semiconductor absorvem fótons na região do visível. Os fótons com energia suficiente excitam os elétrons através da banda proibida, que é uma região de energia proibida, para a banda de condução. O campo elétrico intrínseco separa o elétron e seu buraco. Os elétrons fluem na direção do eletrodo no material tipo-n e através da carga externa para produzir energia.

1.5 Teoria das Células Solares Orgânicas

Há diferenças significantes nos mecanismos de fotoconversão das células solares orgânicas (OPVs) quando comparadas às inorgânicas. A diferença mais óbvia é que a absorção de fótons nas OPVs não produz diretamente portadores de carga livres. Ao invés disso a absorção de luz produz éxcitons (pares elétron-buraco fortemente ligados). O *bandgap* óptico (a energia do éxciton) não é tão grande quanto o *bandgap* elétrico

(energia para promover um elétron da camada de valência para a camada de condução) das células de junção pn. A Figura 1.9 ilustra a dissociação de éxcitons [29].

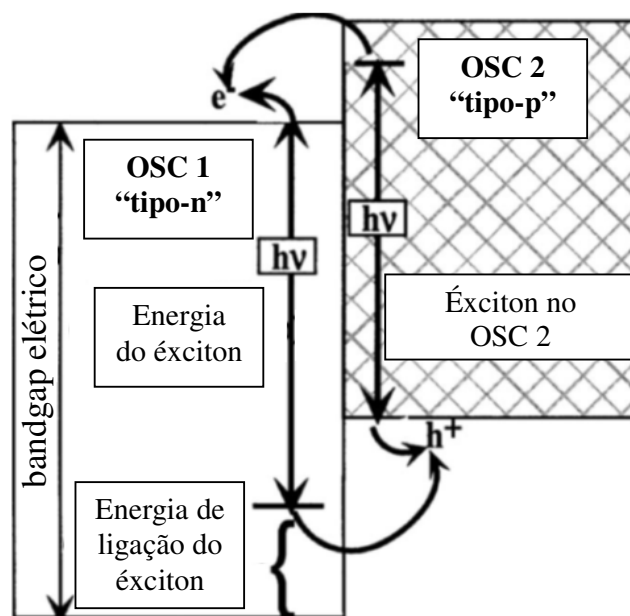


Figura 1.9 – Os éxcitons criados no primeiro semiconductor orgânico (OSC1) e no segundo semiconductor orgânico (OSC2) não têm energia suficiente para se dissociarem. A banda de compensação criada entre OSC1 e OSC2 produz uma banda exotérmica para a dissociação dos éxcitons já que a banda de compensação é maior que a energia de ligação do éxciton [30].

A energia necessária para separar os éxcitons em portadores de carga livres, conhecida como energia de ligação, é a diferença entre os *bandgaps* elétrico e óptico.

Segundo Gregg et al [30] há duas possíveis explicações para a produção de éxcitons nas OPVs. As interações entre as moléculas orgânicas não são tão fortes quanto as interações que ocorrem entre as moléculas nos semicondutores inorgânicos. Como resultado a função de onda do elétron em uma OPV é espacialmente restrita à barreira de potencial de seu correspondente buraco. O baixo valor da constante dielétrica dos materiais orgânicos, em comparação com os materiais semicondutores inorgânicos, acaba proibindo a formação de portadores de carga livres seguida pela absorção de fótons.

A dissociação dos éxcitons ocorre na interface dos dois materiais. Se a diferença de energia entre os *bandgaps* dos materiais que formam a heterojunção for maior que os

éxcitons de energia de ligação, então a dissociação será favorável. O material que doa elétrons é chamado doador (D) e o que aceita elétrons é chamado de aceitador (A).

Outra diferença que pode ser destacada é que a geração de portadores de carga e a separação são o mesmo processo nas OPVs. Depois que o éxciton é dissociado na interface do D/A de elétrons, o elétron e seu buraco se difundem para lados opostos da célula [20]. As Figuras 1.10 e 1.11 mostram o diagrama de níveis de energia de uma OPV com geometria normal e invertida.

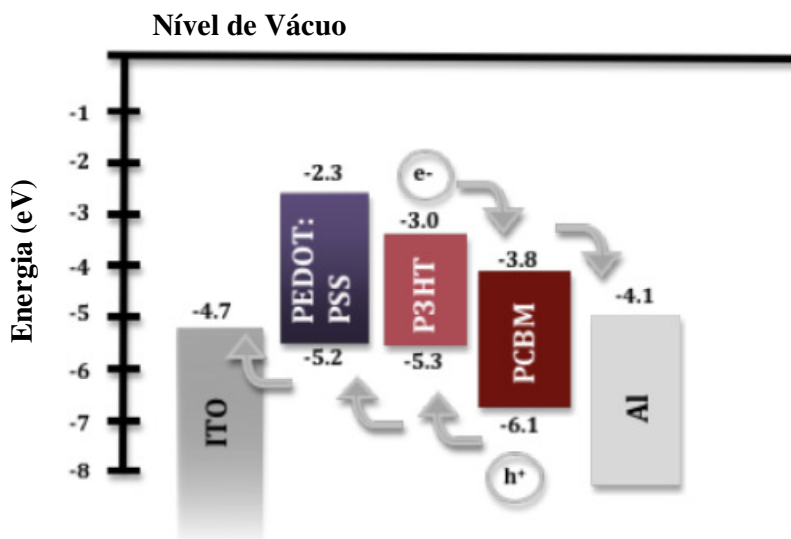


Figura 1.10 – Diagrama dos níveis de energia de uma OPV com geometria tradicional [20]. ITO - vidro recoberto com óxido condutor transparente de índio e estanho; PEDOT:PSS - poli-(3,4-etileno-dioxi)-tiofeno:poliestireno dopado com ácido sulfônico; P3HT - poli(3-hexiltiofeno); PCBM - 1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-1-fenil-(6,6)metanofulereo; Al –alumínio.

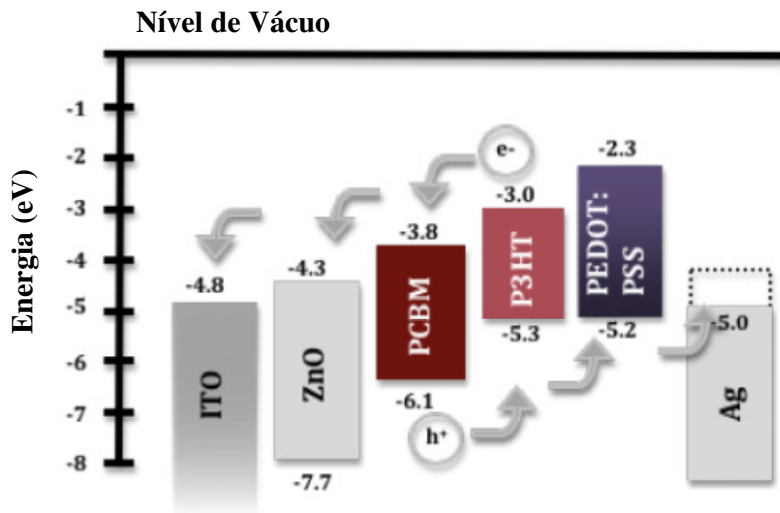


Figura 1.11 – Diagrama dos níveis de energia de uma OPV com geometria invertida [20]. ITO - vidro recoberto com óxido condutor transparente de índio e estanho; ZnO – óxido de zinco; PCBM - 1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-1-fenil-(6,6)metanofulereño; P3HT - poli(3-hexiltiofeno); PEDOT:PSS - poli(3,4-etileno-dioxi)-tiofeno:poliestireno dopado com ácido sulfônico; Ag – prata.

1.6 Características das Células Solares

As características de uma célula solar são obtidas através da medida da corrente I em função da tensão V , gerando curvas IV. Uma célula ideal funciona como um diodo em paralelo com uma fonte de corrente. Quando não há luz a curva IV é semelhante à curva de um diodo. A Figura 1.12 mostra curvas IV quando a célula é iluminada e quando está no escuro.

A absorção da luz produz corrente elétrica e a potência do dispositivo pode ser calculada pela equação (1), na qual I é a corrente, V a tensão e P a potência.

$$P = I.V \quad (1)$$

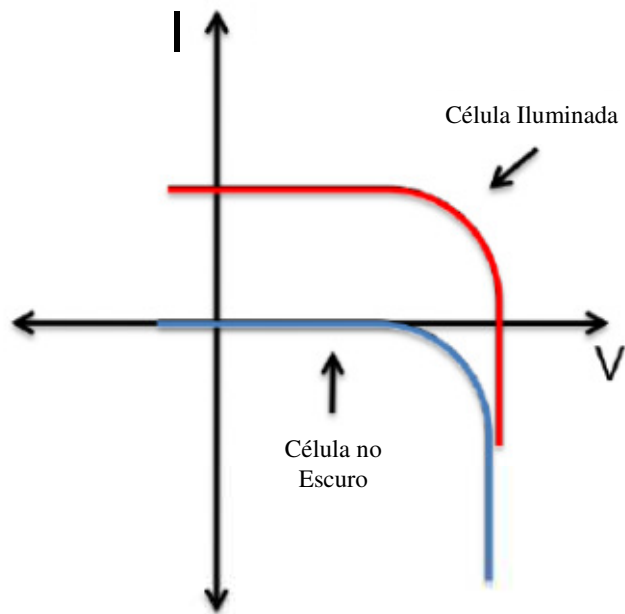


Figura 1.12 – Curvas IV de uma célula iluminada e no escuro [30].

A eficiência de conversão pode ser calculada pela medida da radiação solar incidente fazendo-se a razão entre a máxima potência P_{max} , obtida com a curva IV, pela potência incidente P_{in} , conforme a equação (2).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (2)$$

O desempenho de uma célula solar também pode ser avaliado pelo fator de preenchimento (*fill factor* – FF) que é dado pela razão da máxima potência medida pela máxima potência teórica. Na equação (3) I_{sc} é a corrente de curto circuito, V_{oc} é a tensão de circuito aberto [33].

$$FF = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (3)$$

A Figura 1.13 mostra como são obtidos graficamente os parâmetros I_{sc} , V_{oc} , I_{mp} , V_{mp} e P_{max} e também como é calculado o FF.

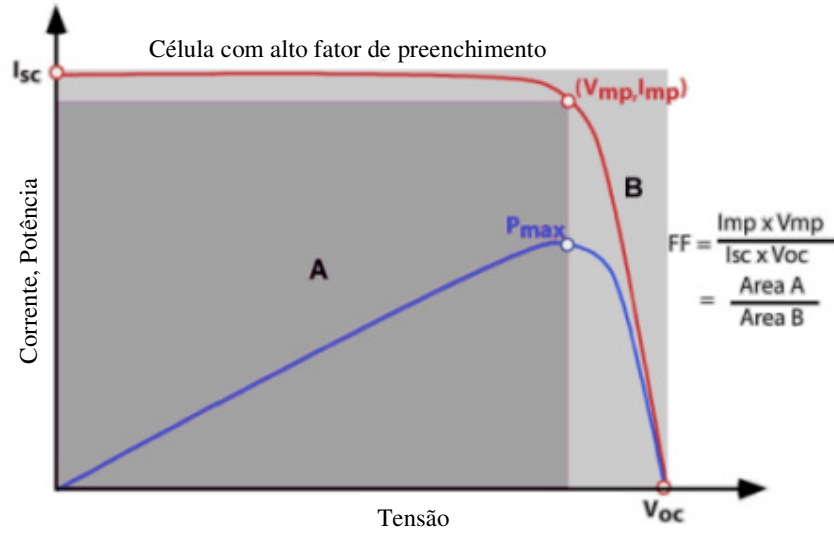


Figura 1.13 – Como obter graficamente o fator de preenchimento (FF) a partir da curva IV [31].

A célula solar pode ainda ser modelada em um circuito com um diodo, uma fonte de corrente e resistores para obtermos informações adicionais. A equação (4) representa a corrente elétrica do circuito I , I_0 a corrente de saturação do diodo, q a carga do elétron, n o “fator de idealidade” do diodo ($n = 1$ para o diodo considerado ideal), k a constante de Boltzmann, T a temperatura, R_s a resistência em série e R_{sh} a resistência *shunt* [32].

$$I = I_l - I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{V + IR_s}{R_{SH}} \quad (4)$$

A Figura 1.14 representa o circuito equivalente de uma célula solar.

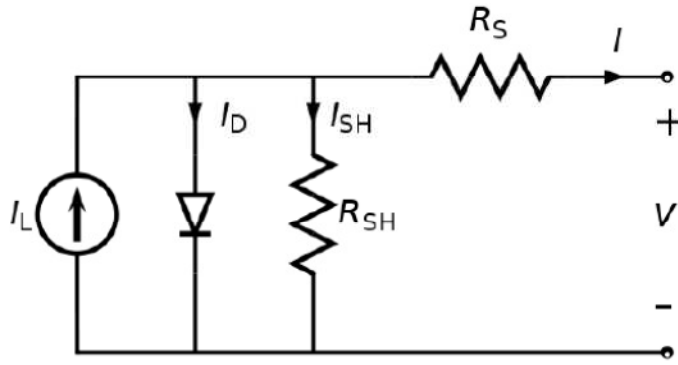


Figura 1.14 – Circuito equivalente de uma célula solar [32].

A eficiência da célula solar é afetada pela dissipação de energia pelas resistências internas. Estas resistências são as apresentadas na Figura 1.14 (R_s a resistência em série e R_{sh} a resistência paralelo) [32].

Para uma célula ideal a resistência em paralelo (*shunt*) deve ter valor tendendo ao infinito, evitando a criação de um caminho alternativo para a passagem de corrente elétrica, enquanto a resistência em série deve ter valor tendendo a zero, evitando qualquer queda de tensão antes da carga [32].

Diminuindo o valor de R_{sh} e aumentando R_s teremos uma diminuição do fator de preenchimento (FF) e da máxima potência. Se R_{sh} diminuir muito o valor de V_{oc} vai cair, enquanto que se o valor de R_s aumentar excessivamente causará a queda brusca de I_{sc} [32].

A Figura 1.15 mostra os efeitos produzidos nas curvas IV quando R_{sh} e R_s divergem do valor ideal [32].

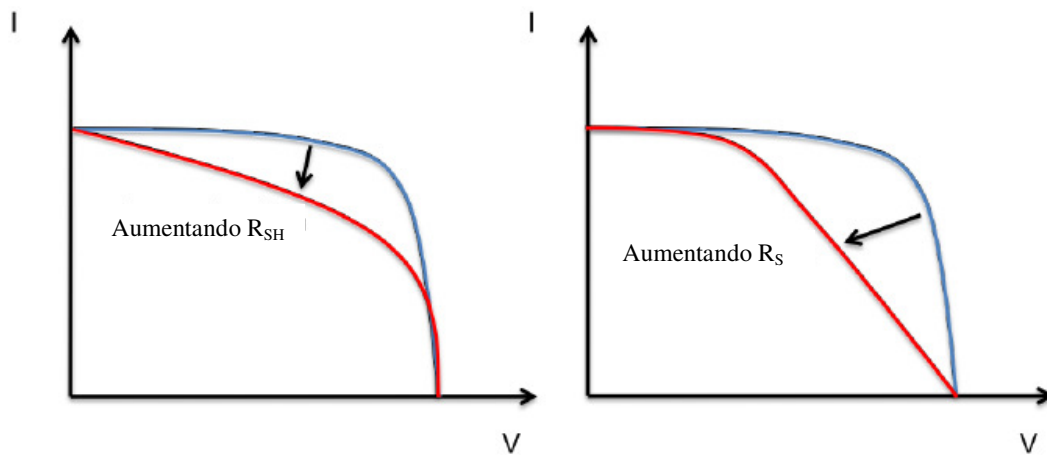


Figura 1.15 – Efeitos produzidos nas curvas IV quando R_{sh} e R_s divergem do valor ideal [32].

As resistências em série e paralelo podem ser obtidas, de forma aproximada, pelo inverso do coeficiente angular das retas tangentes à curva, traçadas a partir dos valores I_{sc} e V_{oc} .

A Figura 1.16 mostra como calcular as resistências R_{sh} e R_s a partir do diagrama IV.

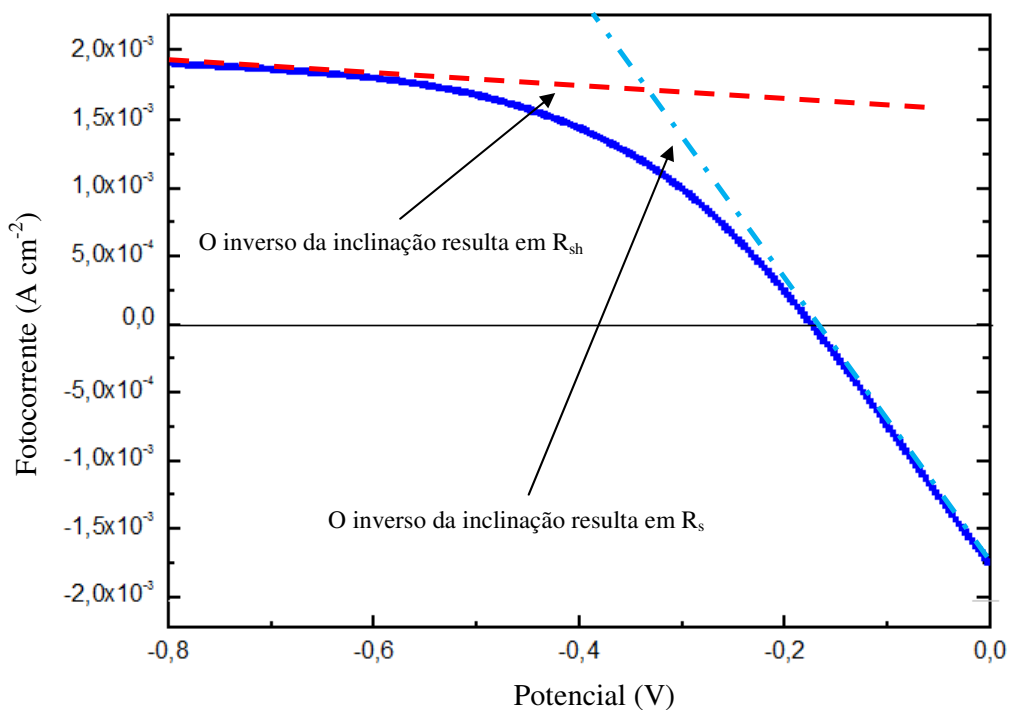


Figura 1.16 – Obtendo as resistências R_{sh} e R_s a partir do diagrama IV.

1.7 Objetivos

O trabalho teve como objetivo utilizar óxido de grafeno reduzido e diamante sintético ambos preparados pela técnica HFCVD (*Hot Filament Chemical Vapour Deposition*), na construção de Células Solares de terceira geração, como alternativa para melhorar a eficiência da foto conversão e aumentar a densidade de corrente. Neste contexto, os seguintes objetivos foram propostos:

- Melhorar as características elétricas das células solares sensibilizadas por corante, acrescentando rGO;
- Melhorar as características elétricas das células solares orgânicas pela adição de rGO, melhorando o transporte dos portadores de carga e também como material alternativo para a substituição do fulereno PCBM;
- Obter filmes de diamante condutor depositados em substrato de alumínio e nióbio, oferecendo contraeletrodos de material alternativo e com características melhores que as utilizadas e apresentadas na literatura.

CAPÍTULO 2

Construção de Células Solares Sensibilizadas por Corante Utilizando Fotoeletrodo Composto de TiO_2 e Óxido de Grafeno Reduzido (rGO)

2. INTRODUÇÃO

2.1 Células solares sensibilizadas por corante

O Sol é uma fonte ilimitada de energia que precisa ser amplamente explorada agora e no futuro, existindo uma grande necessidade do desenvolvimento de dispositivos que sejam eficientes na captura e conversão da luz em energia elétrica. Neste cenário, destacam-se as células solares sensibilizadas por corante (DSC – sigla do inglês dye sensitized solar cell), desenvolvidas pelo Professor M. Grätzel em 1991 na Universidade de Lausanne, Suíça como uma alternativa promissora, barata e de grande potencial face aos dispendiosos sistemas utilizados para a conversão da energia solar baseados em semicondutores inorgânicos [32]. O grande avanço surgiu da utilização de um filme de TiO_2 nanoporoso com área superficial 1000 vezes maior do que os filmes que haviam sido empregados. Essas células são preparadas com materiais baratos, o método de montagem é simples e requer pouca energia [33,34].

Em linhas gerais, a montagem da DSC envolve um conjunto de camadas de diferentes componentes dispostas em série, incluindo um substrato de vidro condutor transparente, nanopartículas de TiO_2 , corantes, eletrólito e o contraeletrodo [35]. A Figura 2.1 ilustra a configuração clássica deste tipo de dispositivo. A pasta de TiO_2 é depositada no vidro com camada condutora (FTO). O filme fino depositado é então impregnado pelo corante e pelo eletrólito polimérico. A célula é finalizada com a camada condutora: um contraeletrodo de vidro com platina depositada.

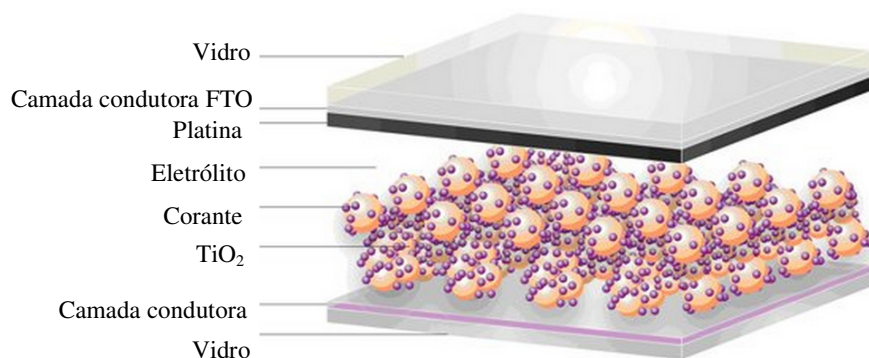


Figura 2.1 - Configuração tradicional de uma célula solar DSC [36].

O funcionamento da DSC é ilustrado na Figura 2.2: a luz solar é absorvida pelo eletrodo composto de TiO_2 depositado em substrato de vidro condutor recoberto por uma monocamada de corante (D), Eq.1. O corante no estado excitado (D^*) é então capaz de injetar elétrons na banda de condução do óxido semiconductor, Eq. 2. Este processo seria muito eficiente (rendimento de $\sim 100\%$) e rápido (da ordem de fs) para alguns corantes. Estes elétrons são transportados pelo circuito elétrico gerando eletricidade e atingem o contraeletrodo (platina/vidro condutor), onde reduzem os íons tri-iodeto (I_3^-) presentes no eletrólito líquido (usualmente I_2 e LiI em acetonitrila), Eq.3. Para completar o circuito, o corante é reduzido pelos íons iodeto (I^-) que juntamente com I_3^- formam o eletrólito (Eq. 4). Este processo também seria eficiente, ~ 100 ns dependendo do potencial aplicado.



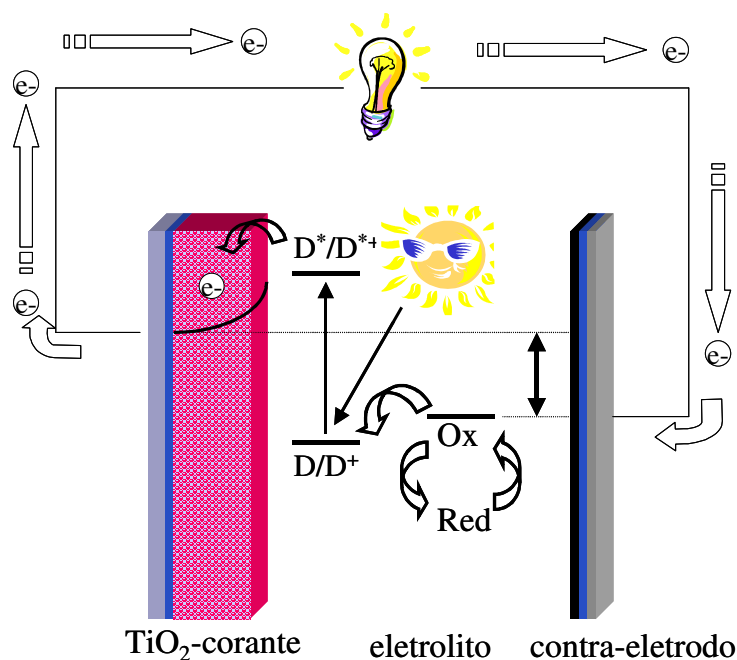


Figura 2.2 - Esquema de funcionamento das células solares sensibilizadas por corante.

2.1.1 Principais limitações para o aumento de eficiência das DSC

Atualmente os valores de eficiência das DSC observados encontram-se em um patamar estável de $\sim 12\%$ [37]. Esses valores são inferiores ao reportado na literatura para os dispositivos montados como materiais inorgânicos, como silício, que apresentam eficiência superior a 30% [38]. Uma das principais limitações dos baixos valores das eficiências das DSC são os processos de recombinação existentes no dispositivo. A Figura 1.3 mostra a representação esquemática dos principais processos cinéticos de transferência de elétrons envolvidos em uma célula solar de $\text{TiO}_2/\text{corante}$.

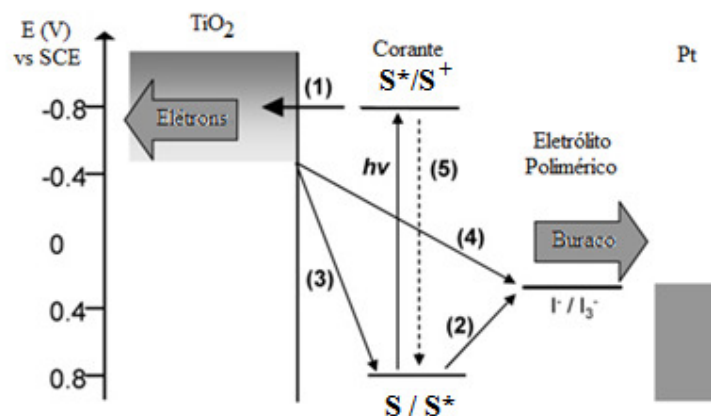


Figura 2.3 - Esquema ilustrando os diferentes processos de transferência de elétrons nas células solares de TiO_2 /corante. (1) elétron injetado do corante excitado na banda de condução do TiO_2 , (2) regeneração do cátion do corante pelo elétron transferido do par redox presente no eletrólito, (3) recombinação das cargas com o cátion do corante, (4) recombinação das cargas com o par redox, (5) decaimento do corante do estado excitado para o estado fundamental [39].

Os processos de recombinação na interface do semicondutor são as principais causas da perda de eficiência nas células solares, conforme mostrados na Figura 2.3, partes (4) e (3). O elétron injetado pelo corante excitado na banda de condução do TiO_2 pode recombinar com o eletrólito ou reduzir o cátion do corante. É amplamente aceito que os elétrons injetados no semicondutor pelo sensibilizador são conduzidos através do material por difusão, entre as nanopartículas. O processo de difusão de elétrons no óxido não é eficiente devido aos defeitos de superfície provocando aumento dos processos de recombinação das cargas fotogeradas. Esse efeito reduz a eficiência do dispositivo.

Uma ideia interessante para diminuir o processo de recombinação consiste em melhorar o transporte eletrônico no filme de TiO_2 , que pode ser feito por meio da incorporação de materiais condutores, tal como os materiais carbonáceos. Estudos feitos por Loiola et al [40] mostraram que eletrodos de TiO_2 contendo nanotubos de carbono

de múltiplas camadas dispersos entre as nanopartículas são mais eficientes para o transporte eletrônico no fotoeletrodo. Assim como os nanotubos de carbono, o grafeno é outro candidato promissor para essa finalidade, devido à sua excelente propriedade condutora, resistência à fotodegradação e elevada área superficial.

2.1.2 Grafeno

O grafeno tem revolucionado a nanociência e a física da matéria condensada devido às suas excepcionais propriedades elétrica, física e química. O grafeno despertou o interesse de muitos grupos de pesquisa e vem sendo apontado como provável substituto do silício na eletrônica e em várias aplicações tecnológicas [41,42,43].

Por muito tempo, o grafeno com sua estrutura de uma única camada em forma de colmeia, foi utilizado como modelo teórico para descrever as propriedades de estruturas como o grafite, fulerenos e os nanotubos de carbono. Previsões teóricas antigas estudando os cristais puramente bidimensionais (2D) presumiam que o grafeno poderia ser instável devido às flutuações térmicas. Esta suposição se apoiava no fato de que investigações experimentais mostravam que quanto mais fino o filme, mais instáveis ficavam as amostras. No início do XXI, o grafeno tornou-se realidade. Desde sua descoberta, a variedade de fenômenos físicos explorados usando o grafeno se expandiu, inspirando uma grande variedade de aplicações tecnológicas [44,45,46,47,48]. A Figura 2.4 mostra a estrutura do grafeno e as dimensões intermoleculares [43].

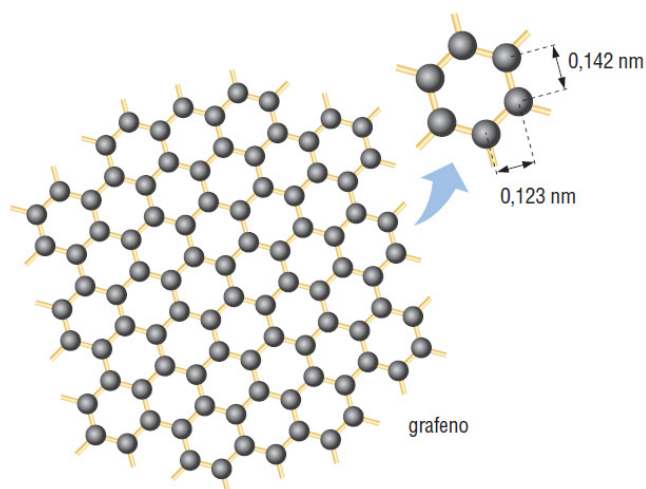


Figura 2.4 - Estrutura do grafeno [43].

O grafeno é definido como uma camada simples de átomos de carbono em arranjo hexagonal. Sua estrutura atômica também pode ser empregada como unidade básica para a construção de outros materiais baseados em estrutura de carbono. Por exemplo, pode ser moldado em fulereno, enrolado como nanotubo ou empilhado para formar grafite.

O grafeno é o primeiro material cristalino verdadeiramente bidimensional. Devido à altíssima qualidade das ligações sp^2 conjugadas, os elétrons podem se mover balisticamente em uma folha de grafeno sem espalhamento. O material apresenta propriedades interessantes, sendo praticamente transparente, deixando passar 97,7% da luz visível. É mais resistente que uma amostra de aço de mesma dimensão e tem elasticidade que permite seu estiramento em até 20%, possuindo altíssima resistência mecânica. O grafeno é melhor condutor de calor e corrente elétrica quando comparado ao cobre, o que pode ser atribuído aos elétrons deslocalizados. O material tem aplicações promissoras como telas flexíveis, transistores e chips [41]. Este material pode ser obtido a partir de grafite por meio de métodos de esfoliação, seja mecânico ou químico, reduzindo o número de lâminas de grafeno a dimensões nanométricas, obtendo-se as nanofolhas de grafeno [49].

O método da esfoliação do grafite é o método mais abundante, porém totalmente dependente de rotas químicas [50], como ilustrado esquematicamente na Figura 2.5. Esta rota consiste em três etapas distintas, iniciando pela oxidação química do grafite a óxido de grafite, na qual vários átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 , com a adição de grupamentos funcionais oxigenados; a seguir realiza-se a esfoliação do óxido de grafite em óxido de grafeno, pela separação das folhas bidimensionais contendo os grupamentos oxigenados; e finalmente o óxido de grafeno é quimicamente reduzido, por meio de agentes redutores como hidrazina [52].

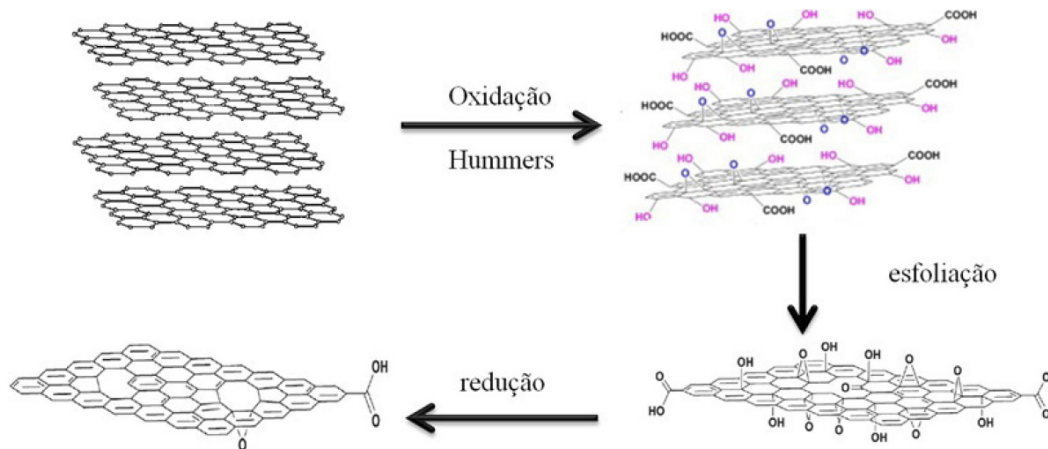


Figura 2.5 - Representação esquemática do processo de oxidação do grafite para formação do óxido de grafite, seguido da esfoliação para formação de folhas individuais de óxido de grafeno, seguido de redução para formação de grafeno (ou óxido de grafeno reduzido) [51].

A técnica CVD (*Chemical Vapour Deposition*) é uma das mais promissoras para a produção de grafeno em larga escala por ser economicamente viável e por permitir melhor controle dos parâmetros de crescimento dos filmes, garantindo assim reprodutibilidade [44].

2.2 PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1 Preparação do Óxido de Grafeno Reduzido (rGO) por HFCVD

O rGO foi preparado a partir de uma conversão catalítica, utilizando um substrato de cobre. Uma solução de polianilina diluída em dimetilformamida foi colocada sobre o substrato e seco em temperatura ambiente por duas horas. Sobre o substrato com polianilina foi colocada uma solução contendo 0,2 ml de nitrato de níquel diluído em acetona. O substrato de cobre foi colocado em um reator de deposição química a partir da fase vapor assistido por um filamento quente (HFCVD) conforme mostra a Figura 2.6. O reator foi alimentado por uma fonte de carbono formado pela mistura de cânfora, acetona e ácido cítrico, onde essa mistura foi borbulhada por hidrogênio (15%) e o vapor arrastado para o interior do reator. A pressão no interior do reator era de 20 Torr, com o filamento de tungstênio a uma temperatura de 2000 °C. O reator trabalha sob uma atmosfera de nitrogênio (75%) e oxigênio (10%). O Fluxo total dos gases foi de 100%, com fluxo de gases controlado. A temperatura do substrato foi de 450 °C, medido na parte posterior do substrato.

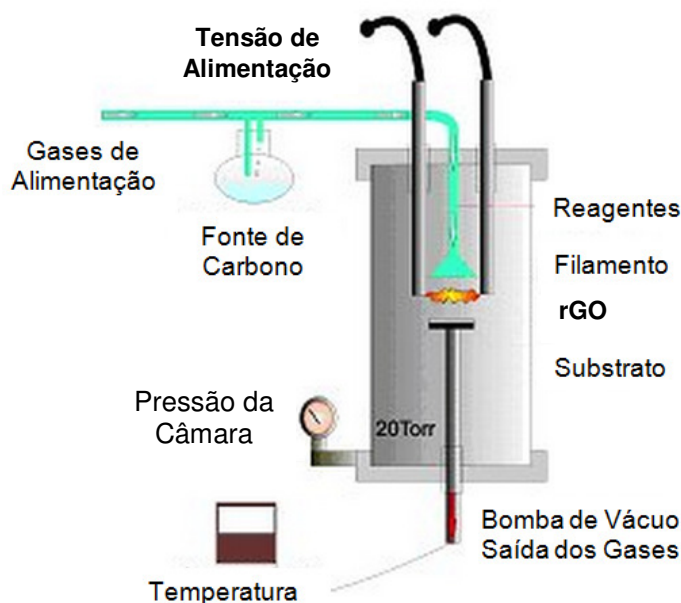


Figura 2.6 – Esquema de reator HFCVD para crescimento do óxido de grafeno [52].

2.2.2 Preparação das Soluções Poliméricas

A solução para a preparação do eletrólito foi feita através da dissolução em acetona do copolímero e dos aditivos. Foi adicionado 0,3 g de copolímero P(EO/EM) (Poli (óxido de etileno-*co*-2-(2-metoxietoxi)etilglicidil éter)) e 0,7 g de GBL (γ -butirolactona) em 5 ml de acetona. O copolímero, aditivo e o solvente permaneceram 72 horas sob agitação mantendo-se os frascos lacrados. Após esse período, foi adicionado 0,2 g de LiI e 0,02 g de I₂. As soluções permaneceram lacradas e sob agitação por 72 horas antes do uso.

2.2.3 Preparação do contraeletrodo e fotoeletrodo

As pastas de TiO₂ (P25 Degussa) foram preparadas com a adição de rGO nas seguintes proporções: amostra A com 0,5 mg, amostra B com 1,0 mg, amostra C com 1,5 mg, amostra D com 2,0 mg e amostra E com 3,0 mg.

Uma pequena quantidade da solução coloidal de TiO₂ (P25 Degussa) foi depositada sobre um vidro condutor transparente (SnO₂ dopado com flúor FTO, *Hartford, USA*). O método de espalhamento escolhido foi o de bastão de vidro, também conhecido como *doctor blading*. Fitas adesivas de 50 μ m de espessura (*Scotch Magic Tape, 3M*) foram previamente aderidas sobre o substrato condutor para controlar a espessura dos filmes. Os filmes foram então secos por 30 min e posteriormente introduzidos em um forno (*EDG3P – S da EDG*) para tratamento térmico a 350 °C por 15 min e 450 °C por 30 min utilizando velocidade de aquecimento de 10 °C/min. A espessura dos filmes foi medida utilizando um perfilômetro da marca *Alpha-Step*. Após determinada a espessura os substratos voltaram para a estufa a 50 °C e então o filme de TiO₂ foi sensibilizado a partir de uma solução 1×10^{-3} mol L⁻¹ do corante cis-bis(isotiocianato)-rutênio(II)-2,2-bipiridina-4,4-dicarboxilatobis-tetrabutilamônio

(*Solaronix*). Esse corante é comumente abreviado como N719. O contraeletrodo foi preparado a partir da deposição de platina em vidro.

2.2.4 Montagem das células solares

O fotoeletrodo (FTO/TiO₂/corante) recebeu a solução polimérica e em seguida, o fotoeletrodo/eletrólito foi conduzido a uma placa de aquecimento a 50 ° C por 20 min para a evaporação do solvente. A célula solar foi finalizada com o depósito do contraeletrodo de platina sob o topo do eletrólito. Em seguida, o sistema foi pressionado formando um “sanduíche”. Para evitar curto circuito e manter a espessura do dispositivo, foi previamente aderida no fotoeletrodo uma fita adesiva de 50 µm de espessura (*Scotch Magic Tape (3M)*).

2.2.5 Curvas Corrente-Potencial (I x V)

As curvas corrente-potencial (I-V) foram obtidas sob iluminação AM 1.5 de 100 mW cm⁻² utilizando-se um simulador solar contínuo Orbital, modelo AM15 x 100 (classe C, da Orbital Engenharia). Os dados de corrente e potencial foram monitorados com o auxílio de um potenciostato Autolab PGSTAT-30. Curvas I-V também foram obtidas na ausência de iluminação. O ajuste das curvas I-V é realizado utilizando-se o programa CurrentModel [53].

2.2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica baseada no espalhamento inelástico da luz monocromática. O espalhamento inelástico mostra que a frequência dos fótons muda após a interação com a amostra. Os fótons do laser são absorvidos pela amostra e então reemitidos. A frequência dos fótons reemitidos aumenta ou diminui em

relação à frequência da luz monocromática original, produzindo o espalhamento Raman. Essa mudança de frequência fornece informações sobre o estado vibracional e rotacional das moléculas, obtendo informações importantes sobre a composição química do material estudado [54].

Os espectros Raman das amostras de óxido de grafeno reduzido e dos filmes de TiO_2 foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Raman, *Renishaw System 2000* com excitação por *laser* de Ar ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) com potência de 6 mW.

2.2.7 Caracterização térmica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica utilizada para determinar a estabilidade térmica do material e sua fração de componentes voláteis através do monitoramento da mudança de massa que ocorre quando a amostra é aquecida. Geralmente, a medida é feita no ar ou em atmosfera inerte (em Hélio ou Argônio), e a massa é registrada em função do aumento de temperatura [55].

As curvas de perda de massa em função da temperatura para óxido de grafeno foram obtidas em um aparelho *Termogravimetric Analyser TGA 2950* da *TA Instruments*. A análise foi realizada sob fluxo de 100 mL min^{-1} de argônio. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até $500 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento igual a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

2.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (SEM-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura utiliza um feixe de elétrons de alta energia sobre a superfície da amostra, com a finalidade de gerar sinais variados na superfície a ser analisada. Os sinais provenientes da interação entre os elétrons e a

amostra revelam informações sobre o material analisado como a morfologia, composição química, estrutura cristalina e orientação do material [56].

A análise morfológica através das imagens por microscopia de varredura foi obtida por um microscópio JEOL6330F *Scanning Electron Microscope* operado a 5 kV no laboratório LNNano.

2.2.9 Microscopia de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*High Resolution Transmission Electron Microscope* – HRTEM) é capaz de exibir imagens a uma resolução significativamente maior em comparação com outros microscópios. As imagens são formadas pela interação do feixe de elétrons com a amostra. A interação dos elétrons transmitidos pela amostra é detectada por sensores, como um CCD (*charge-coupled device*), para a formação das imagens [57].

A análise através das imagens por microscopia de transmissão de alta resolução foi obtida por um microscópio JEOL3010 *High-Resolution Transmission Electron Microscope* no laboratório LNNano.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos através das medidas de espectroscopia Raman, das imagens de microscopia de varredura e transmissão, das medidas de espessura dos filmes de dióxido de titânio, das curvas características das células montadas e da análise termogravimétrica.

2.3.1 Espectroscopia Raman

O óxido de grafeno reduzido (rGO) obtido por HFCVD caracterizado por espectroscopia Raman apresentaram picos em 1345, 1594, 2692, 2911 e 3248 cm^{-1} . A Figura 2.7 apresenta o espectro Raman obtido.

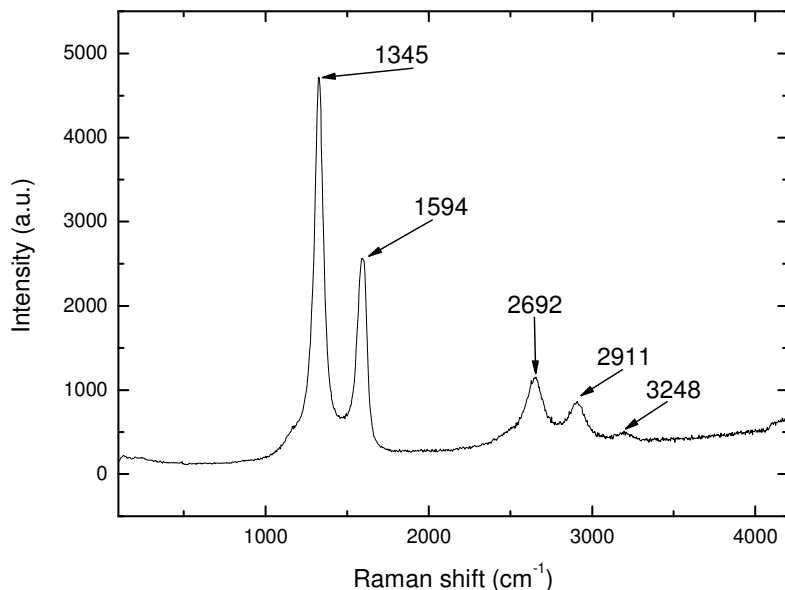


Figura 2.7 – Espectro Raman típico do óxido de grafeno reduzido.

Os picos centrados em 1345 cm^{-1} (de maior intensidade) e 1594 cm^{-1} (de menor intensidade) caracterizam o material como óxido de grafeno reduzido.

Na espectroscopia Raman, o carbono apresenta a linha G em torno de 1582 cm^{-1} e a linha D em torno de 1350 cm^{-1} [58]. Os harmônicos das linhas D e G, chamados de D' e G', aparecem em 2700 cm^{-1} e 3248 cm^{-1} . No grafite a linha G é mais intensa que a D, enquanto que a linha D' é bem fraca e a G' é bem intensa. No espectro Raman do óxido de grafeno, a banda G é deslocada para 1595 cm^{-1} , e a intensidade da banda D, em 1350 cm^{-1} , aumenta bastante em intensidade. Este fenômeno pode ser atribuído à

diminuição significativa do tamanho dos domínios sp^2 devido à oxidação e da estrutura parcialmente organizada das folhas de rGO [59].

A Figura 2.8 apresenta o espectro do filme de TiO_2 tratado termicamente a 450 °C durante 30 minutos.

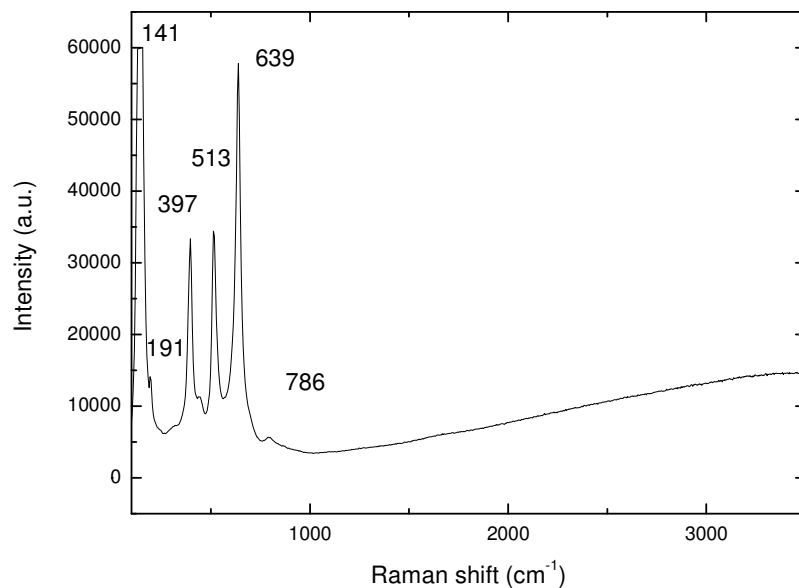


Figura 2.8 – Espectro Raman típico do filme de TiO_2 .

O espectro mostra picos em 141, 397, 513 e 639 cm^{-1} . Estes picos representam a anatase, uma das três formas minerais do dióxido de titânio representada pelos três picos no espectro localizados em 395, 518, e 642 cm^{-1} [60]. A anatase é a fase mais estável na escala nanométrica, sendo a mais estudada em aplicações de nanotecnologia [61].

A Figura 2.8 apresenta o espectro Raman do filme de dióxido de titânio com as nanofolhas de grafeno após tratamento térmico a 450 °C durante 30 minutos.

O espectro apresenta todos os picos característicos do dióxido de titânio juntamente com os picos característicos do óxido de grafeno reduzido.

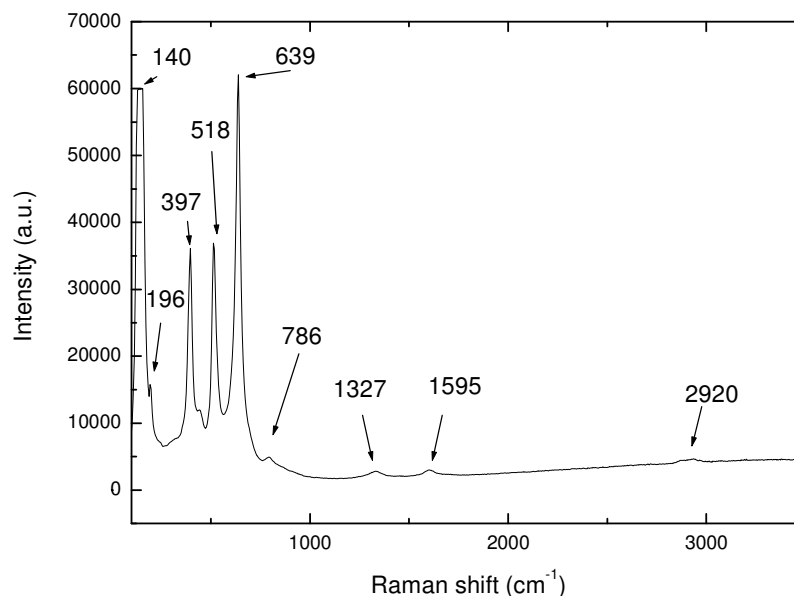


Figura 2.9 – Espectro Raman característico de filme de TiO₂ com rGO.

2.3.2 Microscopia de Varredura Eletrônica (SEM-FEG)

A Figura 2.10 apresenta a imagem de microscopia de varredura obtida do óxido de grafeno reduzido, ficando evidente que as folhas de grafeno emergem do substrato.

A imagem deixa claro que o rGO possui uma estrutura nanométrica de folhas enrugadas e amarrotadas, fornecendo grande área superficial para interação com outros materiais [62].

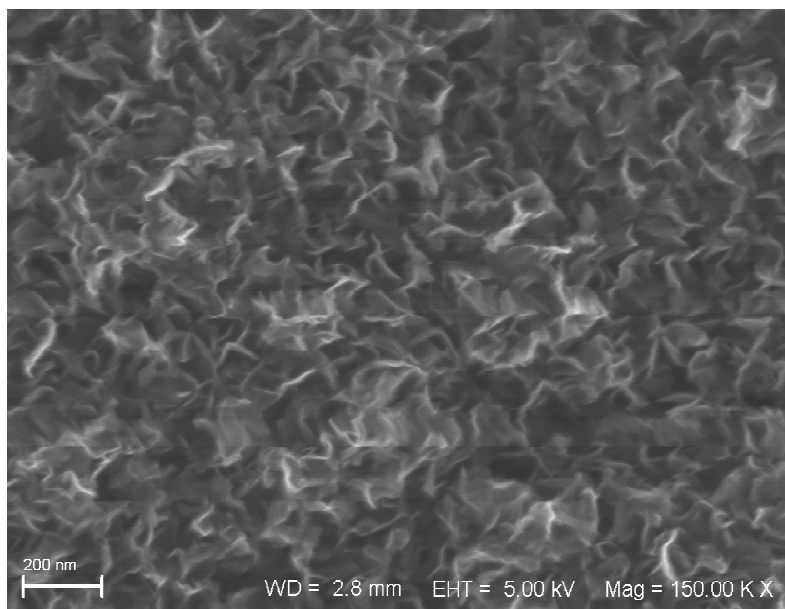


Figura 2.10 – Imagem típica de microscopia de varredura do rGO.

2.3.3 Microscopia de Transmissão Eletrônica (HRTEM)

O óxido de grafeno reduzido foi analisado por microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM). A Figura 2.11 mostra uma imagem típica da estrutura de rGO.

As imagens obtidas revelaram folhas de grafeno grandes e planas. As linhas observadas estão relacionadas a camadas duplas ou a várias camadas do material [63]. As imagens confirmam a formação de multicamadas de rGO.

2.3.4 Espessura dos Filmes de Dióxido de Titânio

A espessura dos filmes de dióxido de titânio, depositados pela técnica *doctor blading*, foi medida por perfilômetro mecânico. A espessura dos filmes foi controlada obtendo valor médio ($11,8 \pm 0,7$) μm , para garantir que se obtenha sempre a mesma quantidade de corante (*dye-loading*) nas amostras. A Figura 2.12 mostra os dados da medição da espessura dos filmes.

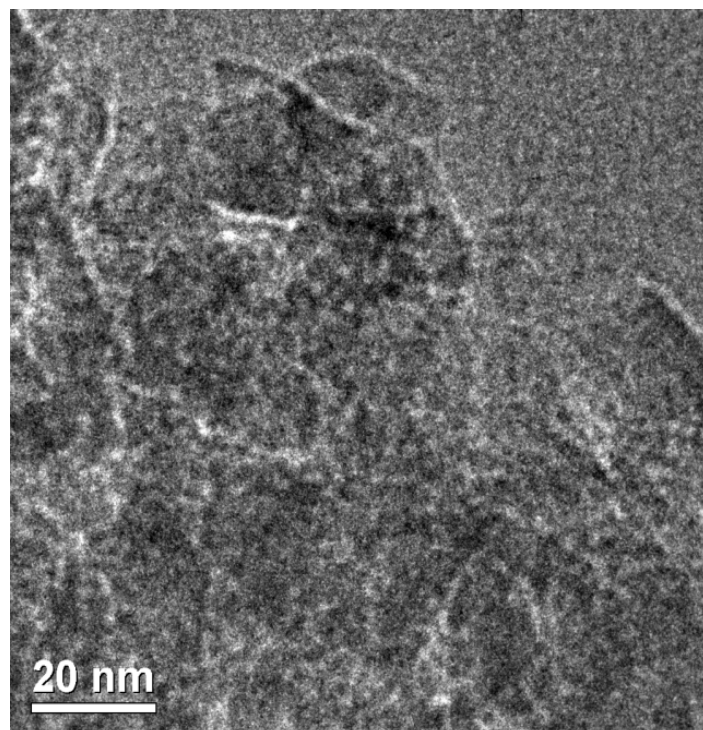


Figura 2.11 – Imagem típica de microscopia de transmissão do rGO.

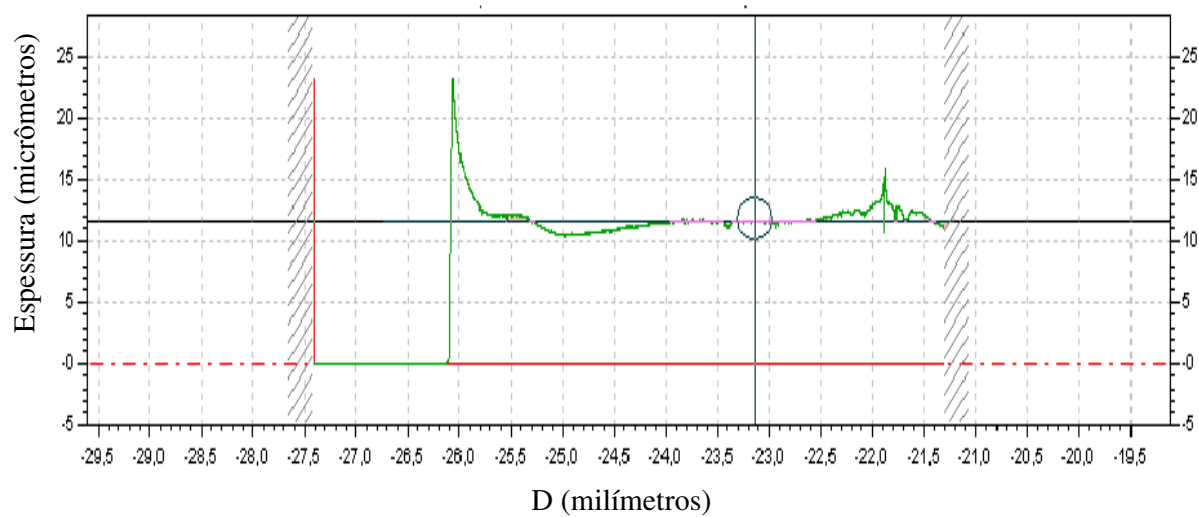


Figura 2.12 – Diagramas com os dados da medição da espessura dos filmes de TiO_2 , apresentando a espessura do filme em função do seu comprimento D.

2.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

O rGO foi submetido à análise termogravimétrica. A Figura 2.13 mostra a curva obtida após a análise.

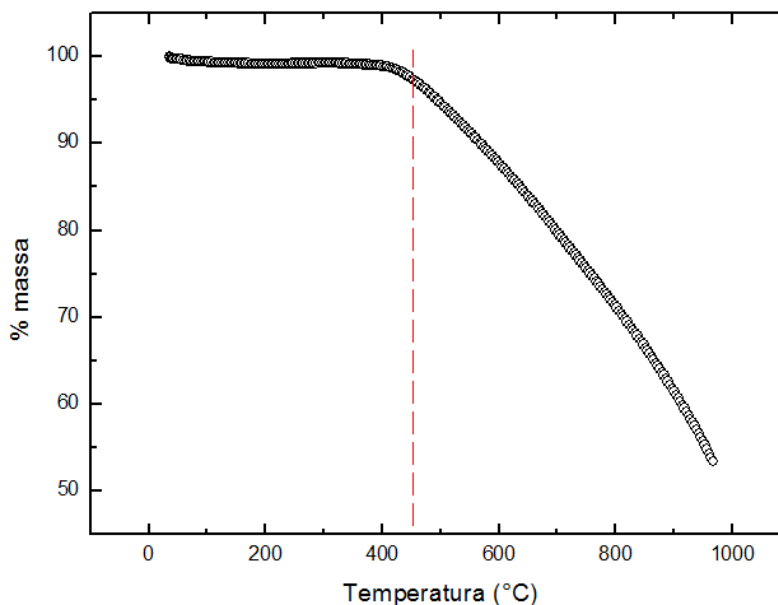


Figura 2.13 – Curva da análise TGA do rGO.

A temperatura de decomposição pode ser considerada quando se tem 5% de perda de massa. No caso do rGO, obtido através de HFCVD, podemos considerar que a temperatura de decomposição é de aproximadamente 450 °C [64].

2.3.6 Curvas Corrente-Potencial (I x V)

A Figura 2.14 mostra as curvas da fotocorrente (I) em função do potencial (V) sob iluminação de 100 mW cm^{-2} das DSCs: A (com 0,5 mg de rGO), B (com 1,0 mg de rGO), C (com 1,5 mg de rGO), D (com 2,0 mg de rGO) e E (com 3,0 mg de rGO).

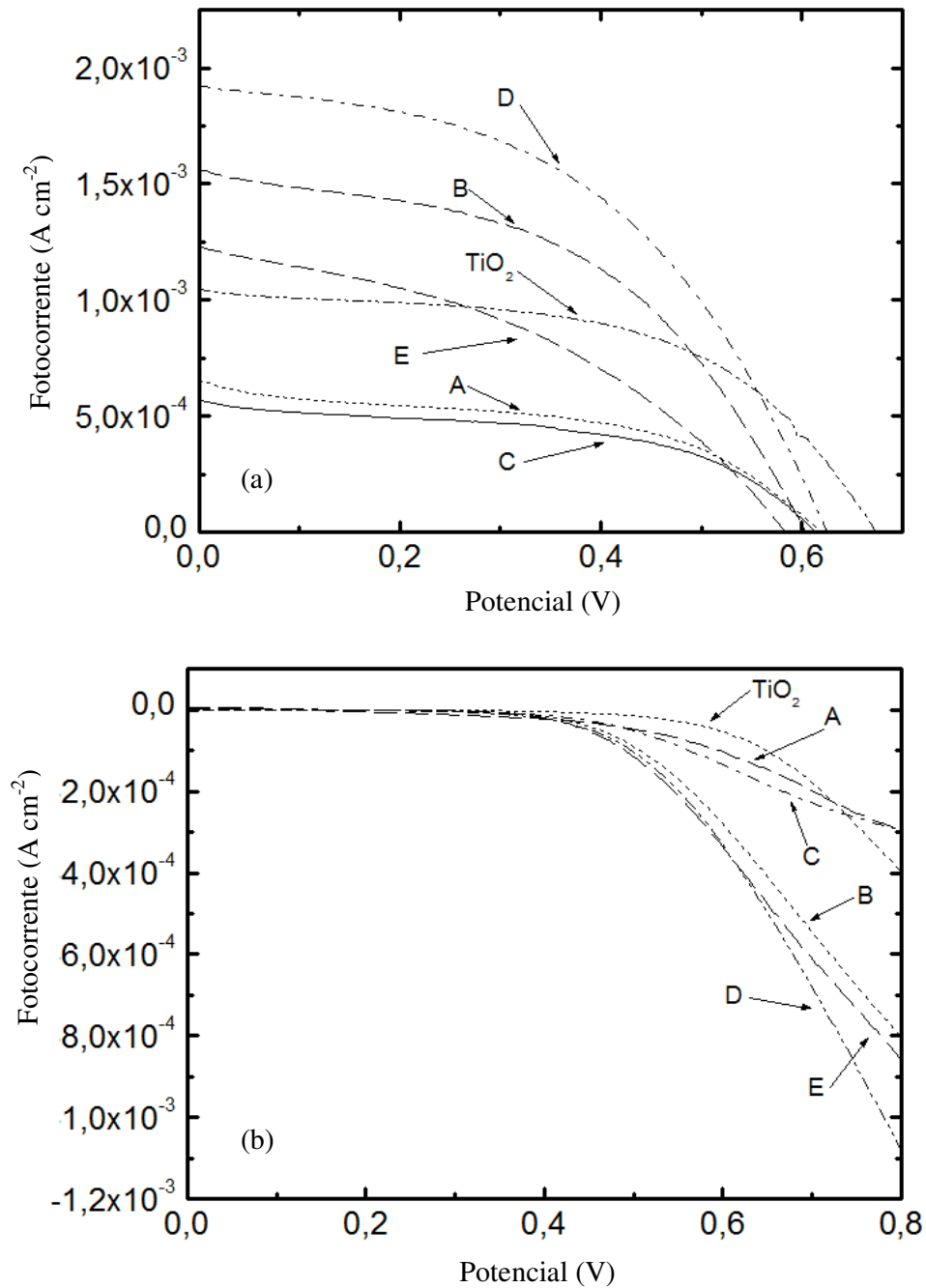


Figura 2.14 – As curvas apresentam a fotocorrente (I) em função do potencial (V) quando as células estão iluminadas (a) e no escuro (b) das amostras com adição de rGO (amostra A com 0,5 mg de rGO; amostra B com 1,0 mg de rGO; amostra C com 1,5 mg de rGO; amostra D com 2,0 mg de rGO; amostra E com 3,0 mg de rGO), em comparação com a amostra sem rGO (TiO_2).

A Tabela 2.1 apresenta os valores de densidade de corrente de curto-circuito (I_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), o fator de preenchimento (FF) e o rendimento na conversão de energia.

Tabela 2. 1 – Parâmetros elétricos obtidos através das curvas I x V de células solares submetidas à iluminação de 1 sol.

CÉLULA	I_{sc} (mA/cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω cm ⁻²)
TiO ₂	4.2	0.68	0.54	1.5	165
TiO ₂ + A (0,5 mg)	2.3	0.61	0.50	0.7	240
TiO ₂ + B (1,0 mg)	6.3	0.60	0.48	1.8	142
TiO ₂ + C (1,5 mg)	2.6	0.62	0.47	0.8	274
TiO ₂ + D (2,0 mg)	7.7	0.63	0.48	2.3	100
TiO ₂ + E (3,0 mg)	4.93	0.58	0.40	1.2	175

A Figura 2.15 apresenta a comparação entre a célula DSC com óxido de grafeno reduzido de melhor rendimento com uma célula sem a adição do material.

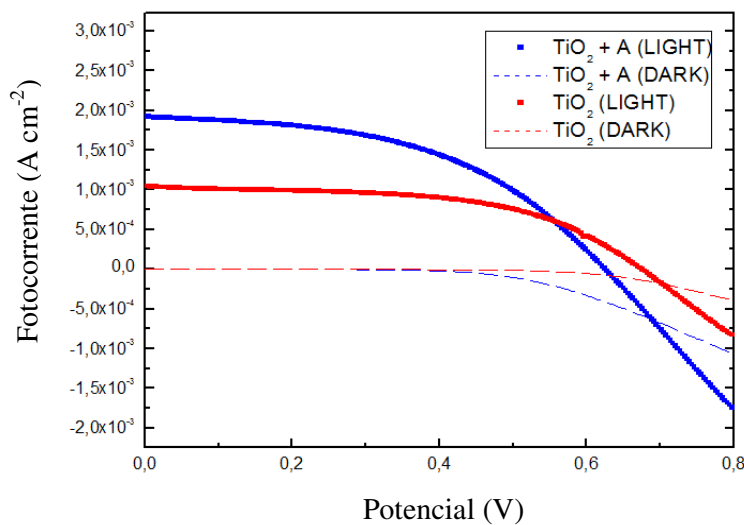


Figura 2.15 – Curvas I x V no claro e no escuro, mostrando a diferença das características entre a DSCs sem adição de rGO e a amostra A com adição de rGO.

Foi possível observar que o aumento da concentração de rGO produziu o aumento da corrente de curto-circuito, porém com a diminuição da tensão de circuito aberto. Mesmo assim, há aumento da potência elétrica gerada quando o material nanoestruturado é adicionado à pasta de TiO_2 e, portanto, fica evidente o aumento da eficiência do dispositivo. Há relatos na literatura de que quando se aumenta a concentração do material carbonáceo, há melhora do transporte eletrônico no fotoeletrodo. Como consequência imediata todos relatam melhora da condutividade elétrica e dos valores de fotocorrente [65]. O gel polimérico utilizado também contribui no aumento da fotocorrente e na estabilidade das células solares, porém com limitação da corrente de curto circuito e, conseqüentemente, limitação da eficiência. Apesar da alta condutividade obtida pelo eletrólito, a recombinação na interface também aumenta, afetando os valores de V_{oc} [66].

O aumento da fotocorrente pode estar relacionado com a melhora do transporte eletrônico devido à interação entre as nanopartículas de TiO_2 e o rGO. Tal interação permite transporte de carga mais eficiente para o circuito externo. Porém, com o aumento da concentração de rGO, o valor da corrente de curto circuito diminui, provavelmente devido à competição entre a absorção óptica do rGO e das moléculas do corante, assim como a possibilidade de curto circuito produzido por agregados da estrutura de carbono [65].

Os valores de V_{oc} mostraram comportamento oposto ao dos valores da fotocorrente, decrescendo com a quantidade de rGO. A diminuição na tensão pode ser resultado do decréscimo da banda de condução entre o TiO_2 e do potencial redox do iodo/iodeto do eletrólito ou devido ao aumento da taxa de recombinação entre os elétrons foto injetados com os cátions do corante [66].

O aumento da concentração de rGO também afeta os valores de R_s , observado na Tabela 2.1. O aumento da condutividade elétrica dos filmes de TiO_2 com adição de rGO fica evidente porque há a diminuição da R_s dos dispositivos [67].

2.4 CONCLUSÕES

Foi possível obter filmes uniformes e sem trincas mesmo com a adição de grandes quantidades de rGO, o que tornou possível utilizar a técnica do bastão (*doctor blading*) para a construção e caracterização das células DSC.

Através das imagens obtidas por microscopia, de varredura e de transmissão, dos espectros Raman e da análise termogravimétrica confirmamos o crescimento de nanofolhas de grafeno por HFCVD. Através da análise termogravimétrica é possível verificar que o rGO têm estabilidade térmica menor que o grafite, que possivelmente é causado devido ao tamanho das estruturas. Este material somente começa a se degradar a partir da temperatura de 450 °C, confirmando que mesmo após o tratamento térmico dos substratos com o filme de dióxido de titânio com óxido de grafeno reduzido (rGO), as características do grafeno são mantidas, mostrando que não há um subproduto do material com outro tipo de estrutura. O mesmo é confirmado no espectro Raman do filme de TiO_2 com rGO, no qual podemos claramente observar os picos característicos da estrutura de grafeno.

CAPÍTULO 3

Construção de Células Solares Orgânicas com Óxido de Grafeno Reduzido (rGO)

3. INTRODUÇÃO

3.1 Células solares orgânicas

Células solares orgânicas (OPV – *Organic Photovoltaics*) empregam materiais orgânicos, polímeros ou pequenas moléculas para absorver luz e produzir elétrons livres. O interesse pelas OPVs começou por volta de 1990 quando Sariciftci et al [68] demonstrou a transferência de carga foto induzida entre moléculas orgânicas. As OPVs têm atraído atenção nas últimas décadas por ser uma alternativa como fonte de energia renovável. Os polímeros utilizados na montagem dos dispositivos OPV apresentam alto coeficiente de absorção óptica e apenas uma pequena quantidade do material é utilizada para fabricar o dispositivo [69]. Ainda há a vantagem dos polímeros poderem ser dissolvidos em solventes e depositados nos substratos usando técnicas como *spin coating* ou *roll-to-roll* (R2R), tornando possível a fabricação de células solares em larga escala.

As OPVs também se tornam interessantes pelo fato de formar uma estrutura cristalina rígida, possibilitando a produção de dispositivos flexíveis. Krebs et al [70] demonstrou uma aplicação potencial dos dispositivos flexíveis em um festival de música na Dinamarca. Os pesquisadores montaram as OPVs em chapéus que alimentavam rádios portáteis.

3.1.1 Principais limitações para o aumento de eficiência das DSC

Existem duas diferentes geometrias para a montagem das OPVs: normal e invertida, como mostra a Figura 3.1.

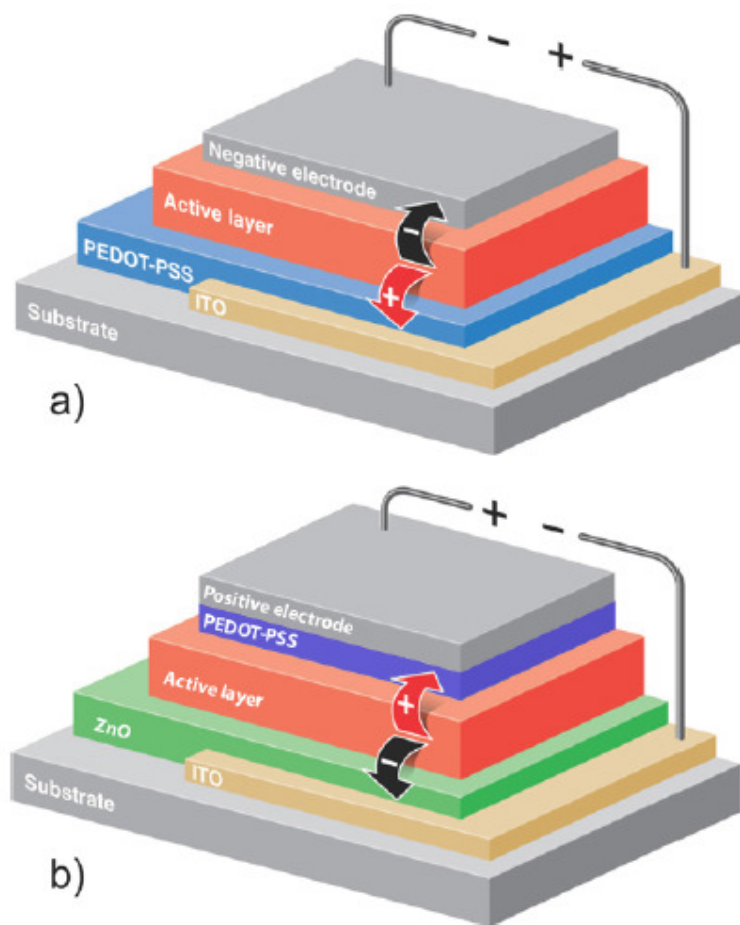


Figura 3.1 – Arquiteturas das OPV: a) célula normal, b) célula invertida [71].

Na montagem normal o ITO (*Indium Tin Oxide*) é o anodo, ou eletrodo positivo, e o catodo, ou eletrodo negativo, é um metal com função trabalho menor que a do ITO (geralmente utiliza-se alumínio). Nas células invertidas o ITO é o catodo e o metal, com função trabalho maior que a do ITO (geralmente prata ou ouro), é o anodo.

Cada geometria apresenta vantagens e desvantagens. O dispositivo montado na forma normal resulta em dispositivos mais eficientes. Porém, na configuração invertida as OPV se apresentam mais estáveis e mais práticas para o processamento em solução [72].

Nas células solares orgânicas o material ativo é responsável pela absorção da luz, produção dos portadores de carga e separação de cargas. O material ativo é composto pelo doador de elétrons P3HT (*poly (3-hexylthiophene)*) e o fulereno PCBM (*[6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester*) como material aceitador de elétrons.

Inicialmente os materiais eram depositados em camadas, uma sobre a outra, formando uma junção de duas camadas (*bilayer junction*). Tal montagem resulta em baixa eficiência devido à dissociação dos éxcitons [19]. Como resultado, somente os éxcitons gerados próximos à interface podem ser separados em portadores de carga livres.

A mistura dos materiais doadores e aceptadores, chamada de heterojunção (*bulk heterojunction*), foi descrita por Yu et al em 1995 [73]. A heterojunção *bulk* conseguiu aumentar de maneira significativa a eficiência dos dispositivos aumentando o acesso dos éxcitons às interfaces dos doadores e aceptadores. A Figura 3.2 mostra exemplos das junções.

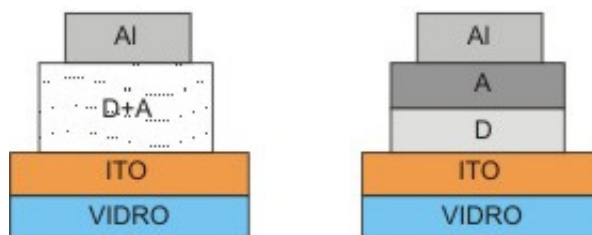


Figura 3.2 – Junções do tipo *Bilayer* e *Heterojunction*.

Os materiais orgânicos são responsáveis pela geração de portadores de carga livres através da absorção da luz do Sol. O mecanismo de funcionamento de uma OPV está ilustrado na Figura 3.3 e pode ser descrito da seguinte maneira:

1 – Um elétron no orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) absorve um fóton e é excitado no orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO), criando um éxciton (par elétron-buraco).

2 - O éxciton se difunde para a interface dos dois materiais (doador de elétrons e aceitador de elétrons).

3 – O éxciton é dissociado ou separado na interface.

4 – Os novos portadores de carga livres separados se difundem para os eletrodos da célula, fluindo para a carga externa, realizando trabalho.

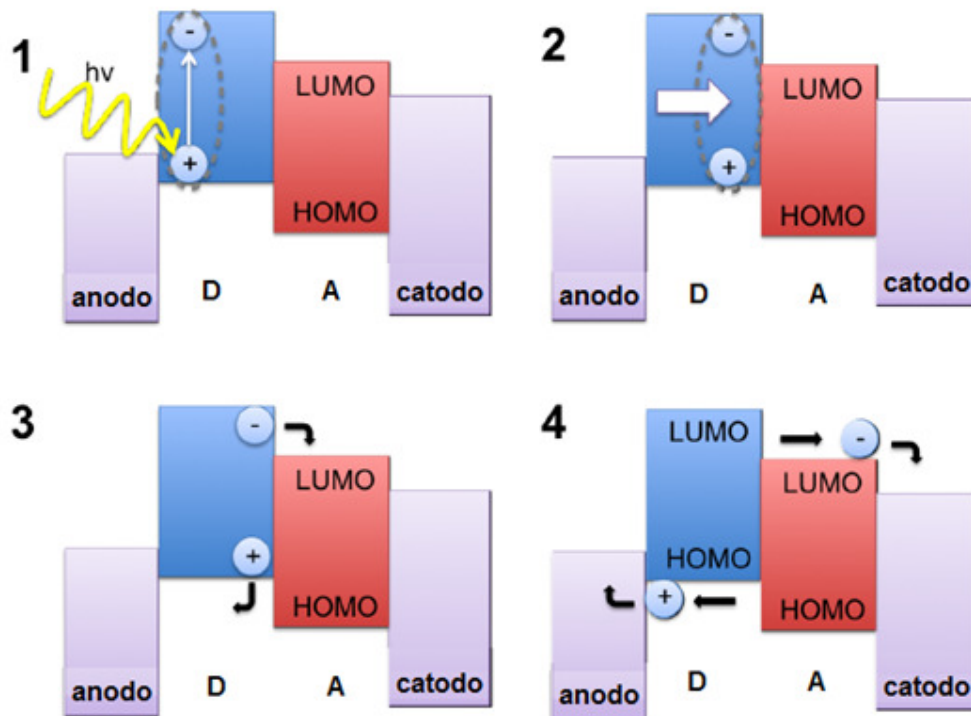


Figura 3.3 – Geração dos portadores de carga nas OPVs, **D** – material doador de elétrons e **A** – material aceitador de elétrons [6].

As OPVs podem ser classificadas pelo tipo de material doador-aceitador empregado: polímero-fulereno, polímero-polímero e as células híbridas. Os polímeros geralmente são conjugados, alternando as ligações de carbono entre simples e dupla e possuem elétrons deslocalizados que podem absorver fótons. Os polímeros podem ser

utilizados como material aceitador e doador. Os fulerenos (estruturas de carbono esféricas, elípticas ou em forma de tubo) são excelentes doadores de elétrons. As células híbridas são aquelas em que são incorporados nanopartículas de óxidos metálicos no material orgânico ativo [74].

A montagem mais comum das OPVs é do tipo polímero-fulereno com o P3HT como doador e o fulereno PCBM como material aceitador [6]. A Figura 3.4 mostra a estrutura do P3HT e do PCBM.

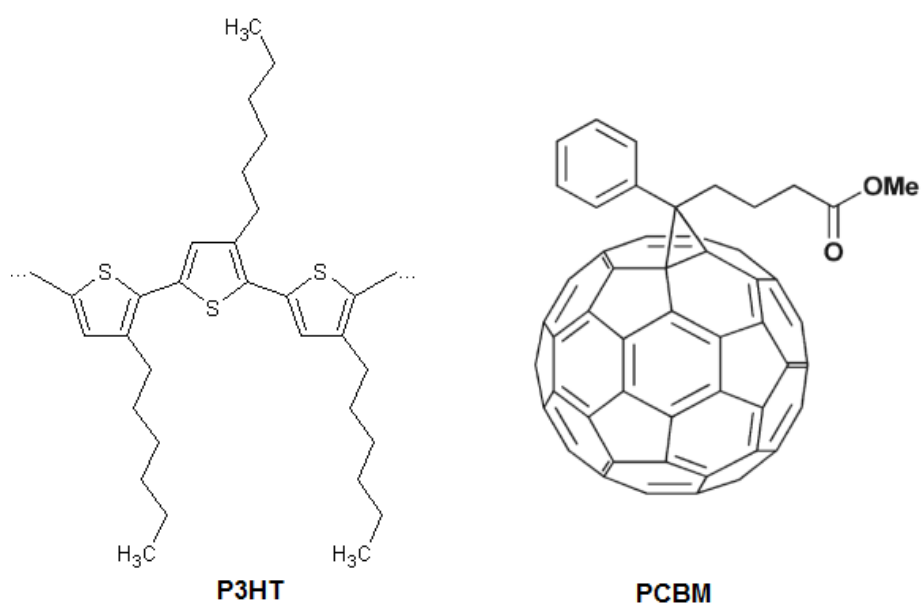


Figura 3.4 – Estrutura do polímero P3HT e do fulereno PCBM [75].

Segundo Kirchartz et al., a máxima eficiência teórica de uma OPV é por volta de 20% [76]. Na prática, a máxima eficiência alcançada é de 12% pela empresa Heliatek, uma companhia que fabrica OPVs com base em Dresden, Alemanha [77]. Esta diferença entre a eficiência de conversão teórica e experimental pode ser explicada pelos seguintes mecanismos de perda [10].

1 – Perda óptica. A luz incidente é absorvida pelos materiais da célula que não estão envolvidos na produção dos portadores de carga.

2 – Perda de éxcitons. Os éxcitons não conseguem chegar até a interface dos materiais doadores / aceitadores.

3 - Perda por recombinação. Os portadores de carga se recombinaem nos defeitos do filme ou nas bordas das camadas.

4 – Perdas por coleta. A mobilidade dos portadores de carga não é suficiente para o transporte até os eletrodos.

O mecanismo de perda que mais interfere no aumento da eficiência é o de recombinação do éxciton na interface entre o material doador e o material aceitador resultando em níveis de energia incompatíveis entre os dois materiais orgânicos^{6,10}.

Por possuir alta condutividade elétrica o grafeno pode servir como uma ponte para garantir mobilidade suficiente para os portadores de carga garantindo o transporte até os eletrodos [78].

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Preparação do Óxido de Grafeno Reduzido (rGO) por HFCVD

O rGO foi preparado conforme descrito no capítulo 2, página 28.

3.2.2 Montagem das células solares

Inicialmente, os substratos de ITO foram limpos e então recobertos com uma camada de ~ 100 nm de PEDOT:PSS (Bayer). A solução de P3HT com rGO foi preparada 24 horas antes da montagem dos dispositivos. A seguir, a camada ativa foi depositada de soluções dos materiais (polímero e óxido de grafeno reduzido) clorobenzeno (8 mg/ml) por *spin-coating* (840 rpm por 40 s), obtendo filmes de ~ 100 nm de espessura. Os substratos foram então introduzidos na evaporadora para a deposição do

filme de alumínio de aproximadamente 80 nm. Cada dispositivo apresentou área ativa de aproximadamente $0,1 \text{ cm}^2$.

O óxido de grafeno reduzido (1 mg) foi diluído em clorobenzeno (ClBz) nas seguintes proporções:

CÉLULA PADRÃO: 4mg de P3HT + 4mg de PCBM/0,5mL de ClBz;

CÉLULAS COM rGO:

- 4mg de P3HT + 0,1% da solução de 1mg de rGO/0,5mL de ClBz;
- 4mg de P3HT + 0,3% da solução de 1mg de rGO/0,5mL de ClBz;
- 4mg de P3HT + 0,5% da solução de 1mg de rGO/0,5mL de ClBz;
- 4mg de P3HT + 1% da solução de 1mg de rGO/0,5mL de ClBz;
- 4mg de P3HT + 5% da solução de 1mg de rGO/0,5mL de ClBz;

3.2.3 Curvas Corrente-Potencial (I x V)

As curvas de corrente em função do potencial (I-V) foram obtidas sob iluminação AM 1.5 de 100 mW cm^{-2} utilizando-se um simulador solar contínuo Orbital, modelo AM15 x 100 (classe C, da Orbital Engenharia). Os dados de corrente e potencial foram monitorados com o auxílio de um potenciostato Autolab PGSTAT-30. Curvas I-V também foram obtidas na ausência de iluminação. O ajuste das curvas I-V é realizado utilizando-se o programa CurrentModel [54].

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3.1 apresenta os valores de densidade de corrente de curto-circuito (I_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), o fator de preenchimento (FF) e o rendimento (η) na conversão de energia das OPVs montadas com P3HT com a adição de rGO.

Tabela 3.1 – Parâmetros elétricos obtidos através das curvas I x V de células solares P3HT com rGO submetidas à iluminação de 1 sol.

CÉLULA	I_{sc} ($\mu A/cm^2$)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
P3HT + 0,1% rGO	0,25	0,0004	24	$4,0 \times 10^{-6}$
P3HT + 0,3% rGO	0,67	0,002	24	$4,0 \times 10^{-6}$
P3HT + 0,5% rGO	2,45	0,007	21	$9,0 \times 10^{-6}$
P3HT + 1% rGO	3,11	0,03	24	$3,0 \times 10^{-5}$
P3HT + 5% rGO	0,71	0,0061	24	$3,0 \times 10^{-6}$

A Tabela 3.2 apresenta os valores de densidade de corrente de curto-circuito (I_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), o fator de preenchimento (FF) e o rendimento (η) na conversão de energia das OPVs montadas com P3HT e PCBM com a adição de rGO.

Tabela 3.2 – Parâmetros elétricos obtidos através das curvas I x V de células solares de P3HT com PCBM e rGO submetidas à iluminação de 1 sol.

CÉLULA	I_{sc} ($\mu A/cm^2$)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
P3HT + PCBM + 1% rGO	255,1	0,02	23	0,003
P3HT + PCBM + 5% rGO	2,44	0,007	25	0,00001
P3HT + PCBM	314,3	0,36	32	0,092

A densidade de corrente apresentou evolução com a adição de rGO. A Figura 3.5 mostra a evolução dos parâmetros elétricos dos dispositivos montados.

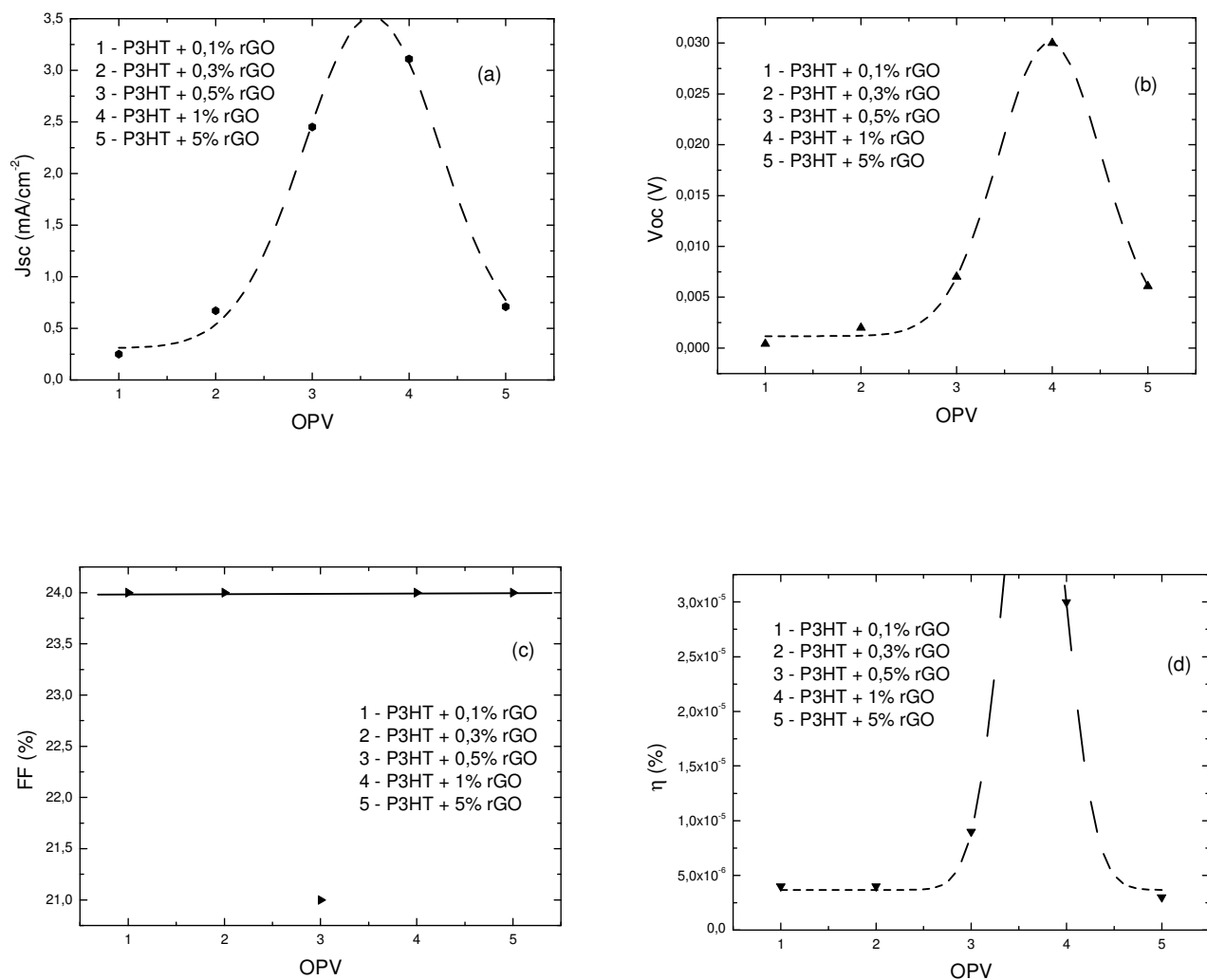


Figura 3.5 – Características elétricas das OPVs. (A) Densidade de corrente, (B) Tensão de circuito aberto, (C) Fator de preenchimento e (D) Rendimento. As curvas que unem os pontos são apenas um guia visual para facilitar a análise dos dados.

A Figura 3.6 apresenta a evolução dos parâmetros elétricos das células OPV de P3HT com PCBM e adição de rGO.

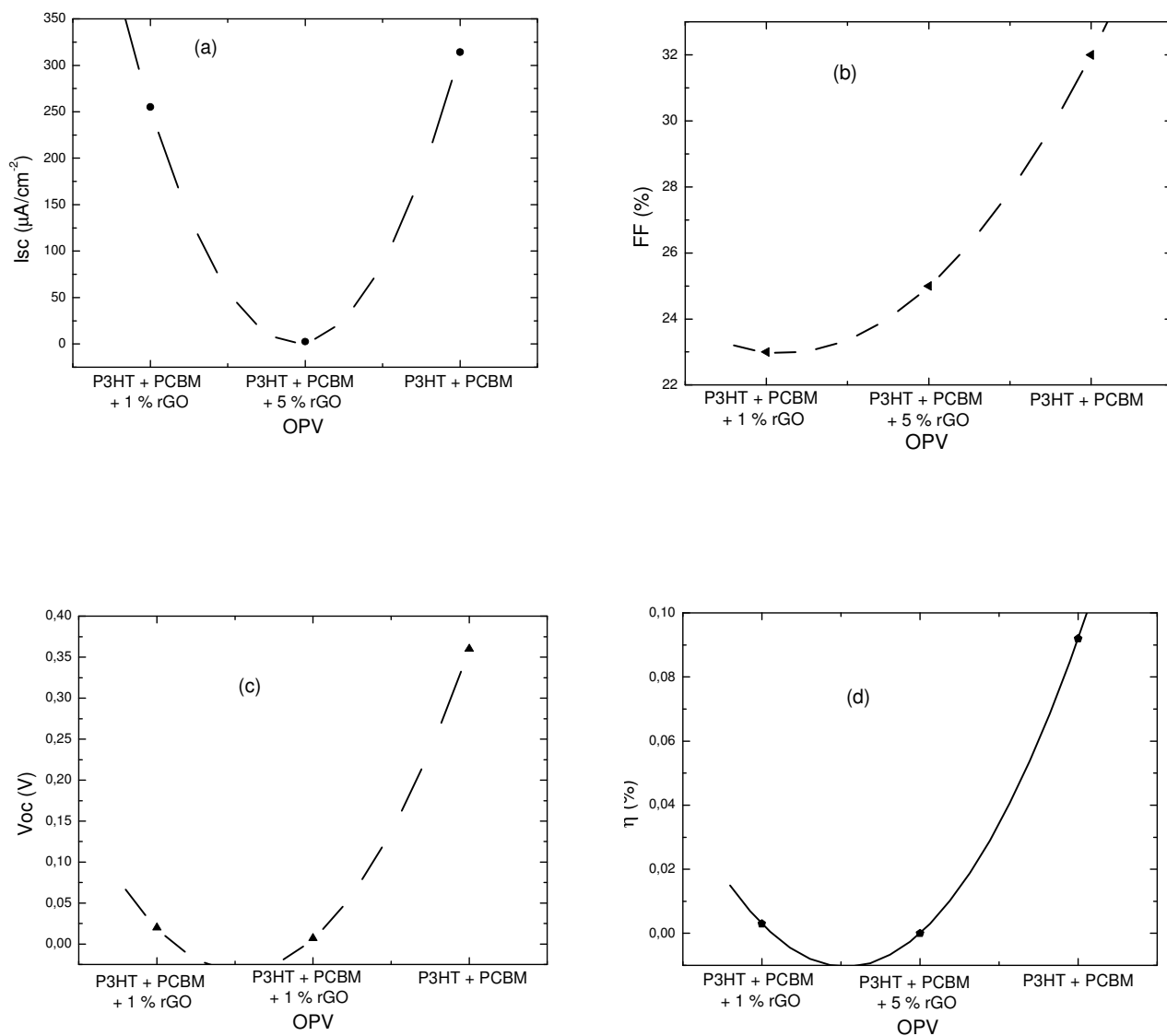


Figura 3.6 – Características elétricas das OPVs. (A) Densidade de corrente, (B) Tensão de circuito aberto, (C) Fator de preenchimento e (D) Rendimento. As curvas que unem os pontos são apenas um guia visual para facilitar a análise dos dados.

A Figura 3.7 apresenta as curvas I x V obtidas das OPVs de P3HT com adição de rGO.

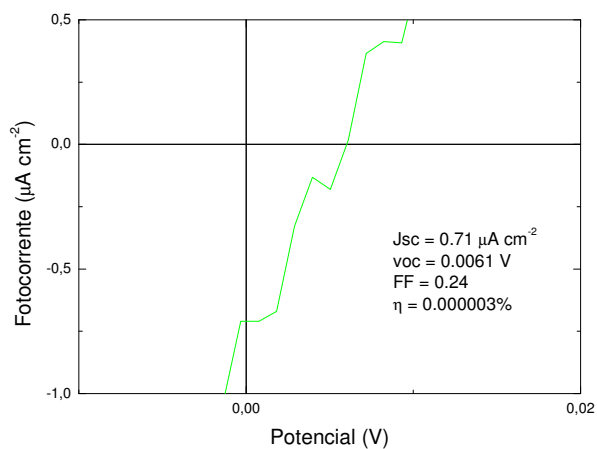
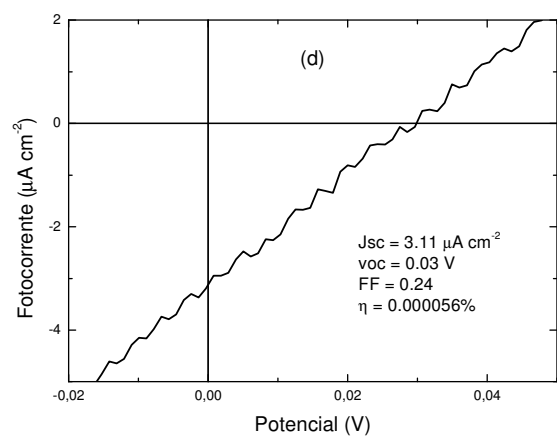
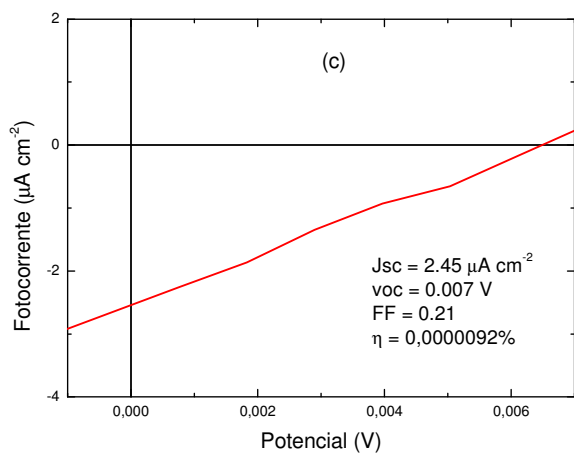
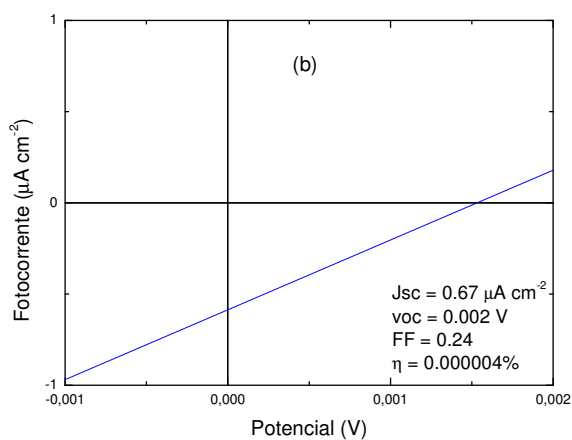
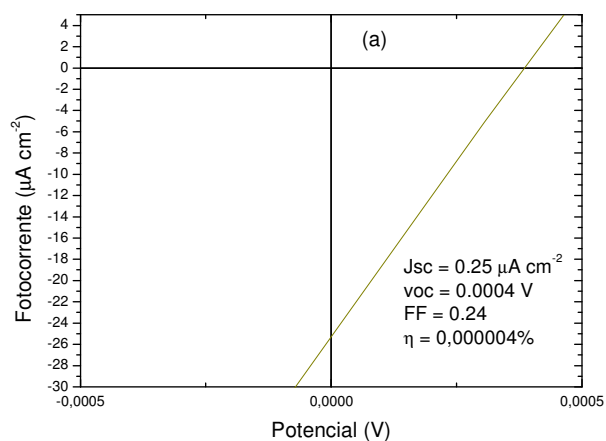


Figura 3.7 – Curvas I x V dos dispositivos montados com o polímero P3HT com adição de rGO: (a) 0,1% da solução de 1mg de rGO/0,5mL de ClBz; (b) 0,3% da solução de 1mg de rGO/0,5mL de ClBz; (c) 0,5% da solução de 1mg de rGO/0,5mL de ClBz; (d) 1% da solução de 1mg de rGO/0,5mL de ClBz; (e) 5% da solução de 1mg de rGO/0,5mL de ClBz.

A Figura 3.8 apresenta as curvas I x V obtidas das OPVs de P3HT e PCBM com adição de rGO.

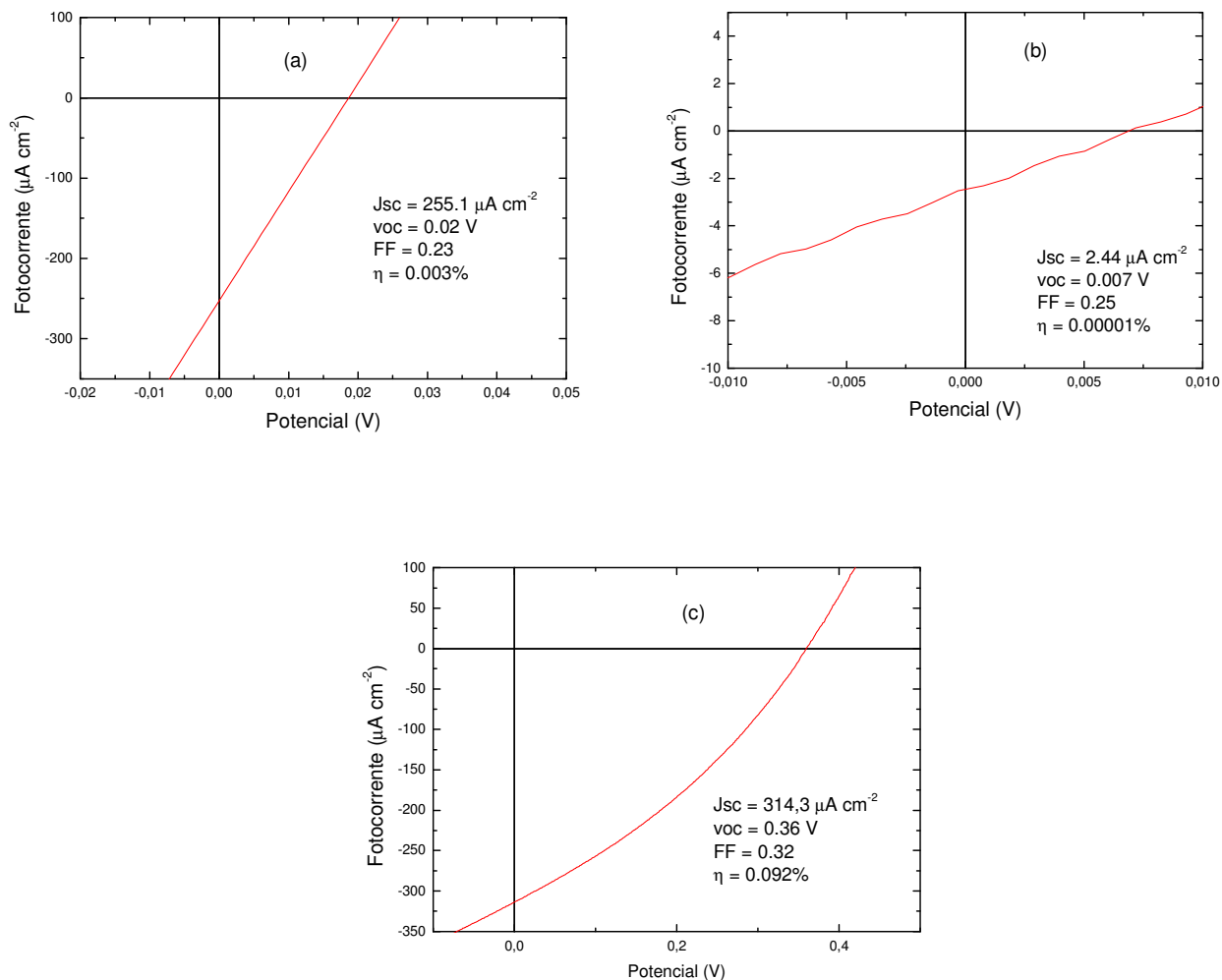


Figura 3.8 – Curvas I x V dos dispositivos montados com o polímero P3HT e do fulereno PCBM com adição de rGO: (a) 1% da solução de 1mg de rGO/0,5mL de ClBz; (b) 5% da solução de 1mg de rGO/0,5mL de ClBz; (c) sem adição de rGO.

Houve grande dificuldade em obter um filme homogêneo misturando-se diretamente P3HT com o rGO devido à agregação do rGO na matriz do polímero. A agregação do rGO geralmente tem o efeito de deteriorar o transporte de cargas e a separação de cargas [79]. Os resultados na tabela 2.1 mostram que a eficiência das OPVs com P3HT e rGO, apesar de muito baixas, evoluem e chegam a ter um aumento

de uma ordem de grandeza. Os valores de V_{oc} também evoluem de maneira significativa, mostrando evolução com o aumento da concentração de rGO nos dispositivos. Os resultados mostram claramente que as melhores OPVs (P3HT+rGO) foram obtidas com a adição de 1% da solução de rGO.

O fator de preenchimento (FF) descreve a qualidade de uma célula solar e é determinado pelos portadores de carga foto gerados e a fração que atinge os eletrodos. O FF depende da concorrência entre a recombinação dos portadores de carga e os processos de transporte eletrônico.

3.4 CONCLUSÕES

Os filmes obtidos não eram homogêneos e trincavam facilmente, dificultando em muito a montagem dos dispositivos.

O baixo valor do FF mostra que as OPVs montadas precisam ter o processo de montagem melhorado para reduzir as perdas e melhorar o rendimento.

Os dispositivos montados com P3HT e rGO apresentaram aumento da corrente de curto-circuito e da tensão de circuito aberto com aumento considerável da potência de conversão.

CAPÍTULO 4

Desenvolvimento de Células DSC com Contraeletrodo de Nióbio e Alumínio

4. INTRODUÇÃO

4.1 A função do contraeletrodo

As células solares DSC são uma alternativa promissora de energia renovável que poderá ser comercializada em um futuro muito próximo [80,81].

O contraeletrodo (CE) tem papel muito importante nas DSCs, recebendo elétrons do circuito externo e reduzindo as espécies redox no eletrólito para regenerar o corante depois da injeção de elétrons. O CE geralmente é feito de uma fina camada de platina (Pt) depositada em vidro, e a alta temperatura do processo impede a aplicação em substratos plásticos, impossibilitando a confecção de DSCs flexíveis. Devido à natureza escassa deste metal nobre é importante o desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados como CE que sejam mais baratos, que existam em abundância na natureza, não tóxicos e capazes de melhorar a eficiência de conversão das DSCs [82]. O CE ideal deve ter baixa resistência elétrica e alta atividade eletrocatalítica relacionada à reação do par redox iodeto/tri-iodeto e ainda ser estável [83].

Estudos anteriores tentaram reproduzir a atividade catalítica da Pt usando diferentes materiais carbonáceos como carbono preto (sozinho ou com pó de grafite) [84], carbono ativado [85], nanotubos de carbono de parede simples e dupla [86,87,88] e óxido de grafeno reduzido [89]. Estes materiais apresentam resistência à corrosão e boa atividade eletrocatalítica em relação à redução do tri-iodeto. Os sítios ativos responsáveis pela catálise estão localizados nas bordas dos cristais de carbono [90] e seu desempenho é altamente afetado pela área superficial envolvida na reação [91].

4.1.1 Desenvolvimentos recentes dos contraeletrodos das DSCs

Como visto anteriormente, o CE na DSC tem a tarefa de coletar elétrons do circuito externo e catalisar a redução do eletrólito redox ou transportar buracos. Alta condutividade para transporte de carga, boa atividade eletrocatalítica para reduzir o par redox e estabilidade são essenciais para materiais candidatos a CE [92]. Materiais nobres como a platina (Pt), ouro (Au) e a prata (Ag) são atualmente utilizados como CE por possuírem as características já citadas [93]. Porém, os metais nobres são caros e estão sujeitos à corrosão em eletrólitos líquidos. Então várias alternativas vêm sendo exploradas na tentativa de substituir os CE de metais nobres.

4.1.2 Materiais Carbonáceos

Os materiais carbonáceos como carbono poroso, nanotubos de carbono e grafeno têm sido utilizados como CE devido à sua boa atividade eletrocatalítica, alta condutividade elétrica, alta estabilidade térmica e resistência à corrosão [94,95,96,97]. Estudos recentes mostraram que ao combinar dois materiais carbonáceos, como carbono poroso/nanotubos de carbono, pode amplificar a atividade eletrocatalítica do CE [98].

4.1.3 Compostos Inorgânicos

Os sulfetos (por exemplo, CoS_2 , CuInS_2 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Co_9S_8 , Cu_2S e CoMoS_4) [99,100,101,102,103,104], carbonetos (por exemplo TiC) [105], nitretos (por exemplo TiN , ZrN) [106,107], fosfetos (por exemplo Ni_2P e Ni_5P_4) [108], teluretos (por exemplo CoTe e NiTe_2) [109] e óxidos metálicos (por exemplo WO_2 e V_2O_5) [110] também têm sido utilizados como alternativa de CE devido à possível aplicação na produção de DSCs em larga escala.

4.1.4 Polímeros Condutores

Os polímeros condutores como polianilina (PANI), poly(3,4 – etilenodioxítiofeno) (PEDOT) e o polipirrol têm sido empregados como CE para as DSCs devido à alta condutividade, transparência e estabilidade [111,112,113]. Entre eles o PEDOT é mais comumente utilizado como CE pela possibilidade de dopagem e melhoria das suas propriedades. Apesar dos muitos polímeros encontrados à disposição, a preocupação com o custo e a eficiência dos dispositivos permanece. Ainda há muito a ser feito para que a aplicação de polímeros condutores como CE em DSCs se torne definitivamente possível.

4.1.5 Materiais Compósitos

Os CE compósitos são constituídos de dois materiais ou mais que combinam suas propriedades. Em particular compósitos de carbono e outros materiais orgânicos/inorgânicos como grafeno- Pt/TaON/NiS₂/NiO/TiN/PPy [28] e nanotubos de carbono- Pt/TiN/NiS/WS₂/PEDOT:PSS já foram estudados [114]. A Tabela 3.1 apresenta os resultados obtidos na literatura usando diferentes CE.

Tabela 4.1 – Rendimento das DSCs utilizando CE com materiais compostos [115].

Contraeletrodo	Sensibilizador	Eletrólito	η (%)	vs. Pt (%)
Grafeno	TaON FNE29	Co(bpy) ₃ ^{3+/2+}	7,65	7,91
Grafeno	NiS ₂ N719	Iodeto	8,55	8,15
Grafeno	PPy N719	Iodeto	5,27	6,02
Grafeno	NiO N719	Iodeto	7,42	8,18
CNT	grafeno N719	Iodeto	8,23	7,61
CNT	NiS N719	Iodeto	7,9	6,36
CNT	WS ₂ N719	Iodeto	6,41	6,56
CNT	PEDOT:PSS N719	Iodeto	8,3	7,5
CNT	TiN N719	Iodeto	5,41	5,68
PEDOT:PSS	CuInS ₂ N719	Iodeto	6,5	6,51
PEDOT:PSS	TiN CYC	Iodeto	6,67	6,57
PEDOT:PSS	CoS N719	Iodeto	5,4	6,1

A aplicação de novos materiais para alternativa como CE em DSCs ainda precisa ser muito explorada para que se obtenha um material de menor custo, fácil processamento, de grande aplicação e com resultados que sejam satisfatórios.

Nesta parte do trabalho utilizamos substratos de alumínio com filme de DLC (*diamond like carbon*) e nióbio com filme de diamante condutor, propondo alternativas inovadoras de CE para células DSC.

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 Preparação do DLC e do Diamante Condutor por HFCVD

Os filmes finos de diamante condutor foram preparados pela técnica HFCVD. O substrato de alumínio ou nióbio, previamente lixado e limpo, é colocado no reator e a bomba de vácuo é ligada. Após alguns minutos o fluxo de gases (N_2 , Ar, H_2) é ligado. A fonte de tensão é então ligada e o filamento começa a ser lentamente aquecido, ajustando-se a tensão/corrente. Quando a temperatura estiver próxima a temperatura de operação inicia-se o fluxo de etanol. A figura 4.1 mostra o esquema do reator utilizado para crescimento do filme por HFCVD sobre alumínio e nióbio.

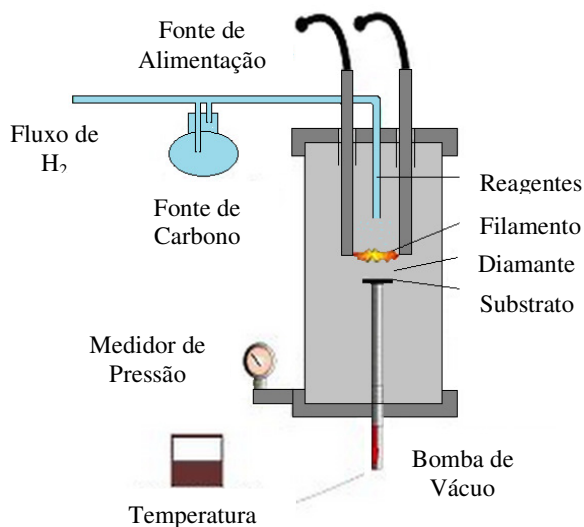


Figura 4.1 – Esquema do reator para crescimento do diamante por HFCVD.

Os parâmetros de crescimento dos filmes nos substratos de alumínio e nióbio estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados para crescimento dos filmes nos substratos de Al e Nb.

Amostra	Substrato	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	Fluxo de H ₂ (sccm)	Temperatura (°C)	Tempo de crescimento (minutos)
A	Nb	35	40	25	450	120
B	Nb	35	40	25	550	90
C	Nb	15	0	85	550	60
D	Al	50	0	40	340	80

4.2.2 Preparação das Soluções Poliméricas

A solução para a preparação do eletrólito foi feita através da dissolução em acetona do copolímero e dos aditivos. Foi adicionado 0,3 g de copolímero P(EO/EM) e 0,7 g de GBL em 5 ml de acetona. O copolímero, aditivo e o solvente permaneceram 72 horas sob agitação mantendo-se os frascos lacrados. Após esse período, foi adicionado 0,2 g de LiI e 0,02 g de I₂. As soluções permaneceram lacradas e sob agitação por 72 horas antes do uso.

4.2.3 Preparação do contra e fotoeletrodo

Foi utilizada a pasta de TiO₂ Evonik, P90 P.A. com tamanho médio de partícula de 14 nm, área superficial ~90 m²/g e 99,9% anatase.

Os substratos de FTO (SnO₂ dopado com flúor FTO, *Hartford, USA*) foram lavados com detergente e limpos com álcool isopropílico em estimulação ultrassônica durante 10 minutos.

Uma pequena quantidade da pasta de TiO₂ foi depositada sobre um vidro condutor transparente e o método de espalhamento escolhido foi o de bastão de vidro, também

conhecido como *doctor blading*. Fitas adesivas de 50 µm de espessura (*Scotch Magic Tape*, 3M) foram previamente aderidas sobre o substrato condutor para controlar a espessura dos filmes. Os filmes foram então secos por 30 min e posteriormente introduzidos em um forno (*EDG3P – S da EDG*) para tratamento térmico a 350 °C por 15 min e 450 °C por 30 min utilizando velocidade de aquecimento de 10 °C/min. O filme de TiO₂ foi então sensibilizado a partir de uma solução 1x10⁻³ mol L⁻¹ do corante cis-bis(isotiocianato)-rutênio(II)-2,2-bipiridina-4,4-dicarboxilatobis-tetrabutilamônio (*Solaronix*). Esse corante é comumente abreviado como N719.

4.2.4 Montagem das células solares

O fotoeletrodo (FTO/TiO₂/corante) recebeu a solução polimérica e em seguida foi finalizada com o depósito do contraeletrodo de nióbio/D ou alumínio/DLC sob o topo do eletrólito. Em seguida, o sistema foi pressionado formando um “sanduíche”. Para evitar curto circuito e manter a espessura do dispositivo, foi previamente aderida no fotoeletrodo uma fita adesiva de 50 µm de espessura (*Scotch Magic Tape* (3M)).

4.2.5 Curvas Corrente-Potencial (I x V)

As curvas corrente-potencial (I-V) foram obtidas sob iluminação AM 1.5 de 100 mW cm⁻² utilizando-se um simulador solar contínuo Orbital, modelo AM15 x 100 (classe C, da Orbital Engenharia). Os dados de corrente e potencial foram monitorados com o auxílio de um potenciostato Autolab PGSTAT-30. Curvas I-V também foram obtidas na ausência de iluminação. O ajuste das curvas I-V é realizado utilizando-se o programa CurrentModel [54].

4.2.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de óxido de grafeno reduzido e dos filmes de TiO_2 foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Raman, *Renishaw System 2000* com excitação por laser de Ar ($\lambda = 488 \text{ nm}$) com potência de 6 mW.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (SEM-FEG)

A análise morfológica através das imagens por microscopia de varredura foi obtida por um microscópio JEOL6330F *Scanning Electron Microscope* operado a 5 kV.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados para os contraeletrodos de alumínio. A Figura 4.2 apresenta as imagens de microscopia de varredura do filme crescido sobre o alumínio com diferentes magnificações.

Através das imagens de SEM dos filmes de DLC pode-se observar a textura do material obtido, ficando evidente a natureza nanocristalina do filme.

Os espectros da amostra obtidos por espectroscopia Raman são apresentados na Figura 4.3. Podemos identificar quatro bandas entre 1000 e 2000 cm^{-1} . O pico centrado em 1600 cm^{-1} , conhecido como banda G, está relacionado com o estado vibracional dos átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 em um arranjo hexagonal bidimensional, correspondendo a um modo E_{2g} do grafite [116] e o pico D, centrado em 1350 cm^{-1} , devido à desordem [117]. Contudo, a relação entre as hibridizações sp^3/sp^2 e os picos G e D, especialmente entre sp^3 e o pico G, às vezes é confusa. Acredita-se que a mudança de posição dos picos G e D está relacionada com a fração de ligações do tipo sp^3 . O pico em torno de 1170 cm^{-1} pode ser atribuído ao transpoliacetileno (ligações C-H) associado à formação de nanodiamantes [118,119,120].

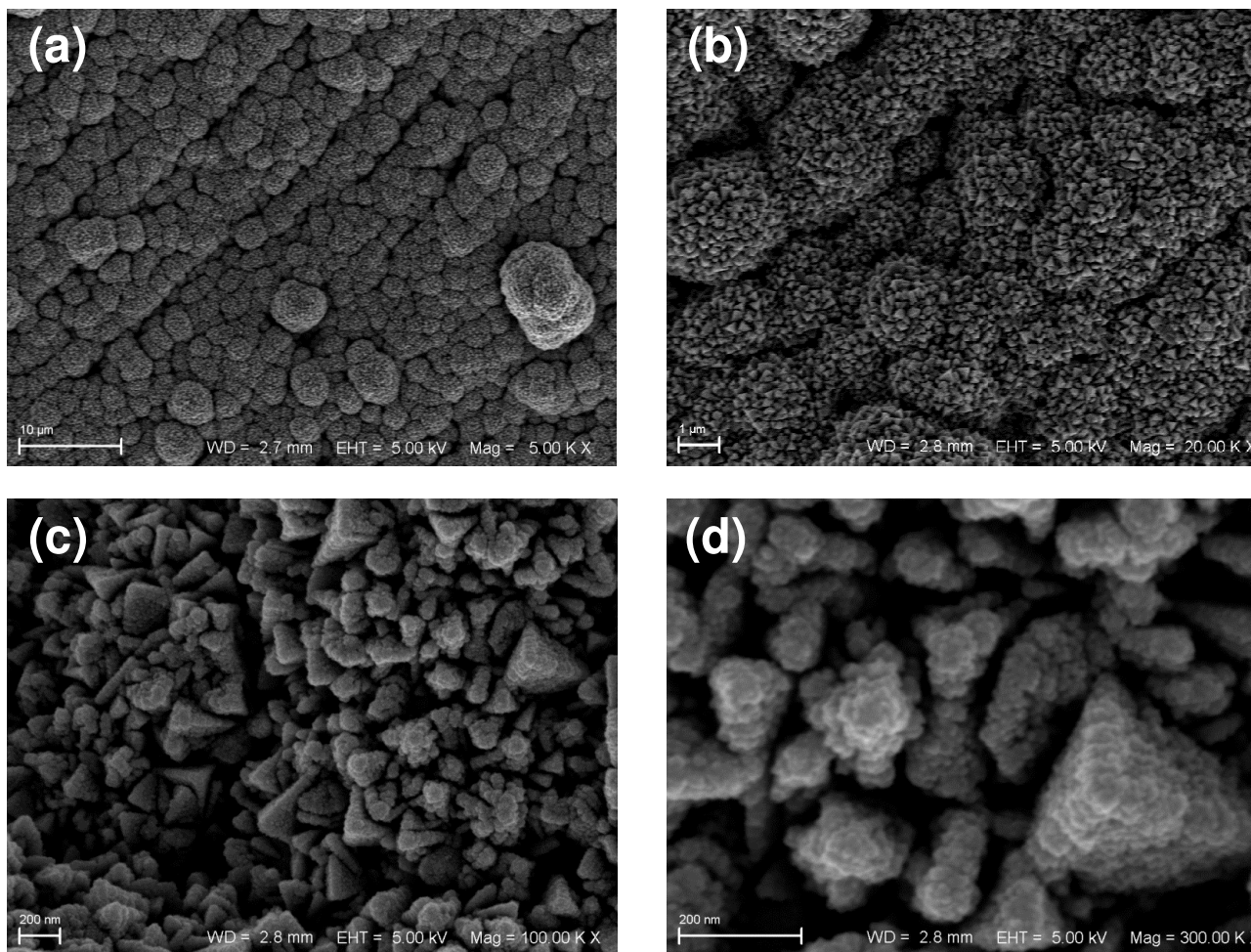


Figura 4.2 – Imagens do filme de DLC crescido sobre o Al com diferentes magnificações (a-d).

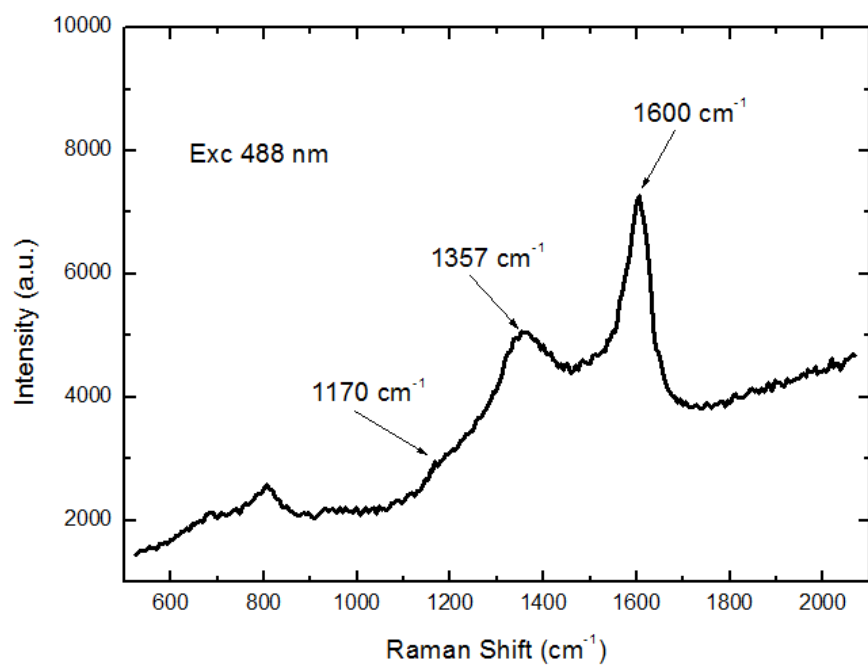


Figura 4.3 – Espectro Raman típico do filme de DLC crescido sobre Al.

Os substratos de alumínio com DLC não apresentaram resultados significativos quando utilizados como CE nas células solares. Provavelmente porque, devido ao baixo potencial de oxidação do alumínio, há uma reação muito rápida com o oxigênio, adquirindo uma camada superficial de óxido de alumínio (Al_2O_3) fortemente aderida, atrapalhando a condução elétrica do material, tornando-o inviável como substrato para aplicação como CE.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para os contraeletrodos de nióbio. A Figura 4.4 apresenta o espectro Raman do filme crescido por HFCVD. Os espectros mostram características que podem estar relacionadas aos NCDs (*nanocrystalline diamond*). Primeiro, temos o pico centrado em $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$, pouco intenso e largo, é causado pela redução do tamanho de grão para a escala nanométrica. A banda em $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ e em $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ correspondem às bandas D e G [121].

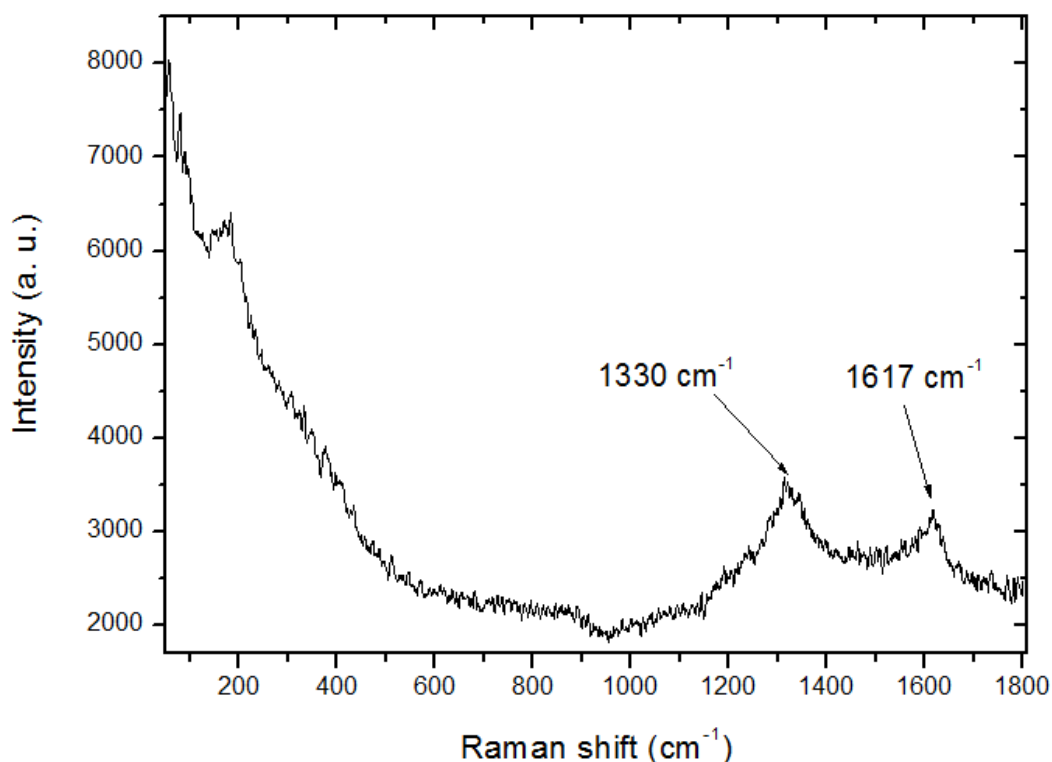


Figura 4.4 – Espectro Raman típico das amostras de nióbio após o crescimento do filme diamantífero por HFCVD.

As Figuras 4.5 (a – f) e 4.6 (a – f) apresentam as imagens SEM dos filmes obtidos sobre o substrato de nióbio. Nas imagens da Figura 4.6 E e F fica evidente a estrutura do diamante ao observarmos a textura do filme formado.

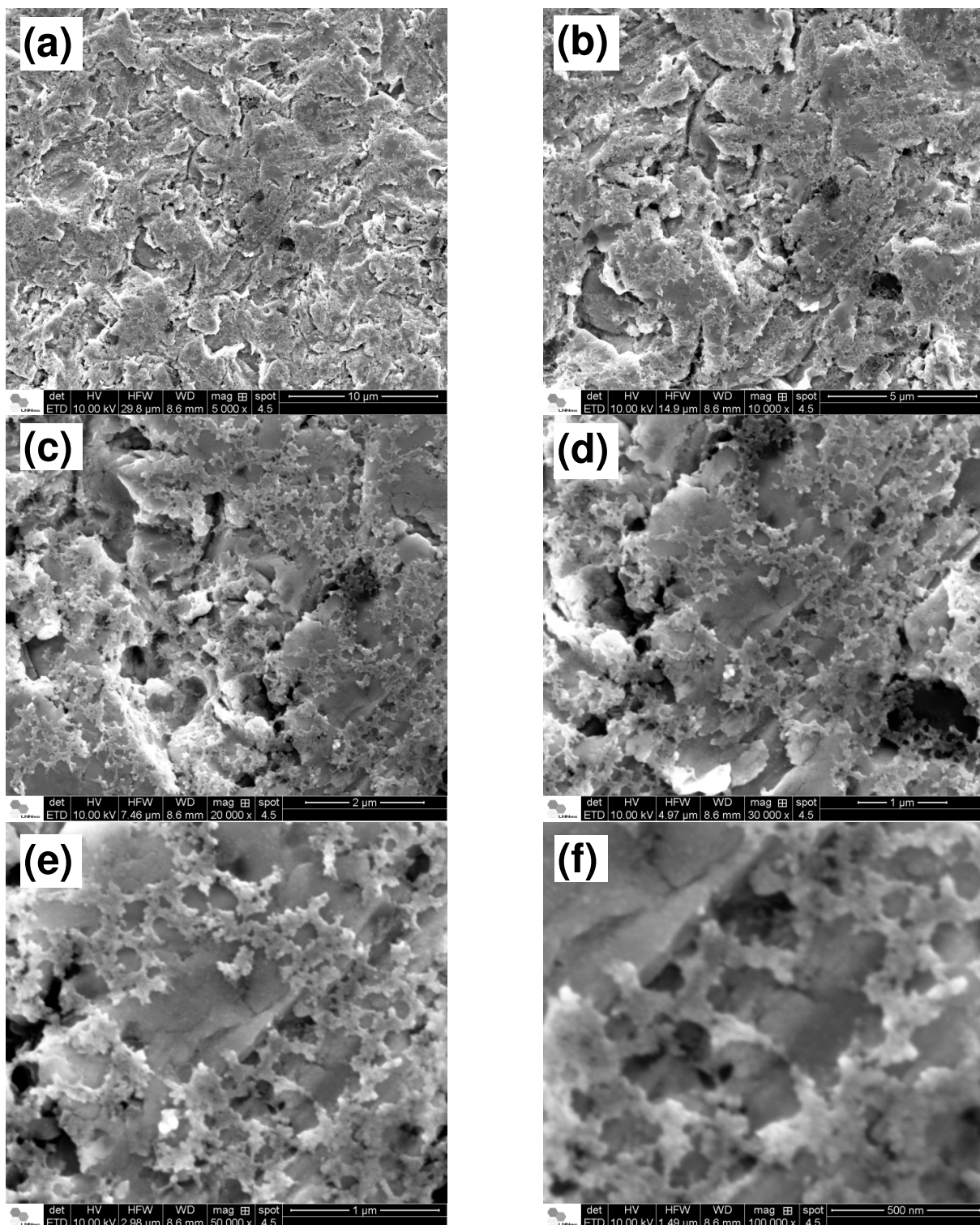


Figura 4.5 – Imagens de microscopia de varredura da amostra A com diferentes magnificações (a - f).

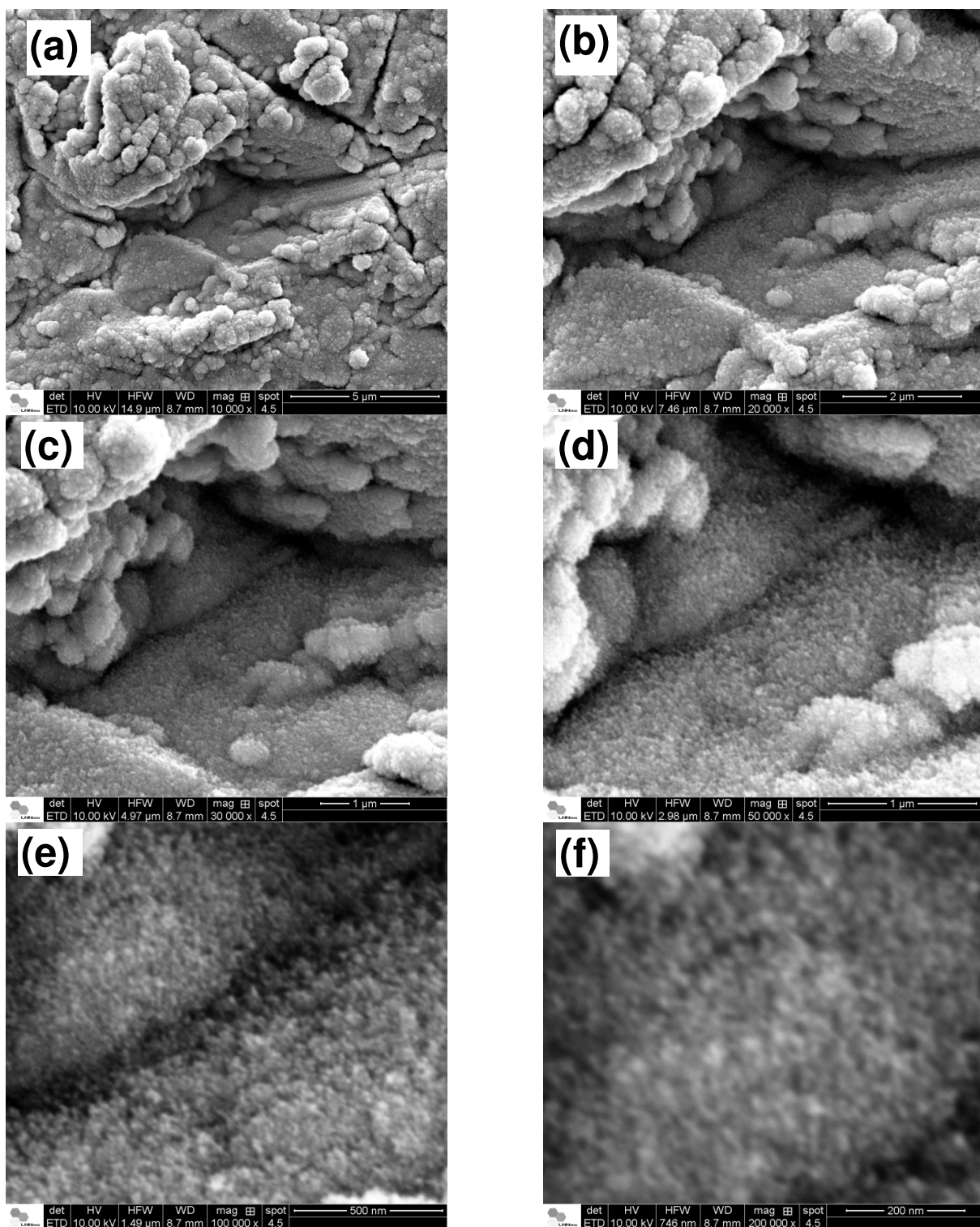


Figura 4.6 – Imagens de microscopia de varredura da amostra B com diferentes magnificações (a - f).

A Figura 4.7 mostra as curvas I-V sob iluminação de 100 mWcm^{-2} das DSCs com contraeletrodo de nióbio/D com diferentes parâmetros de crescimento. A Figura 4.8 apresenta a relação entre a potência em função da carga. Através deste gráfico é possível determinar a máxima transferência de potência para a DSC.

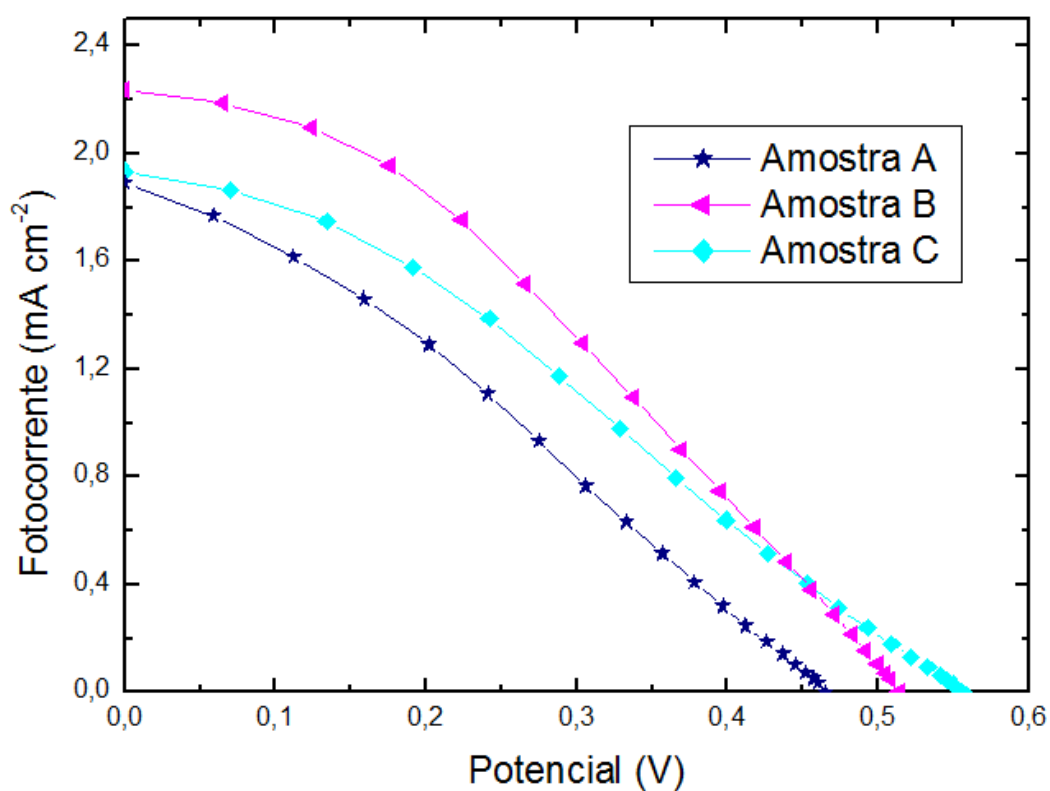


Figura 4.7 – Curvas I-V sob iluminação de 100 mWcm^{-2} . A área fotoativa das células foi de $0,25 \text{ cm}^2$.

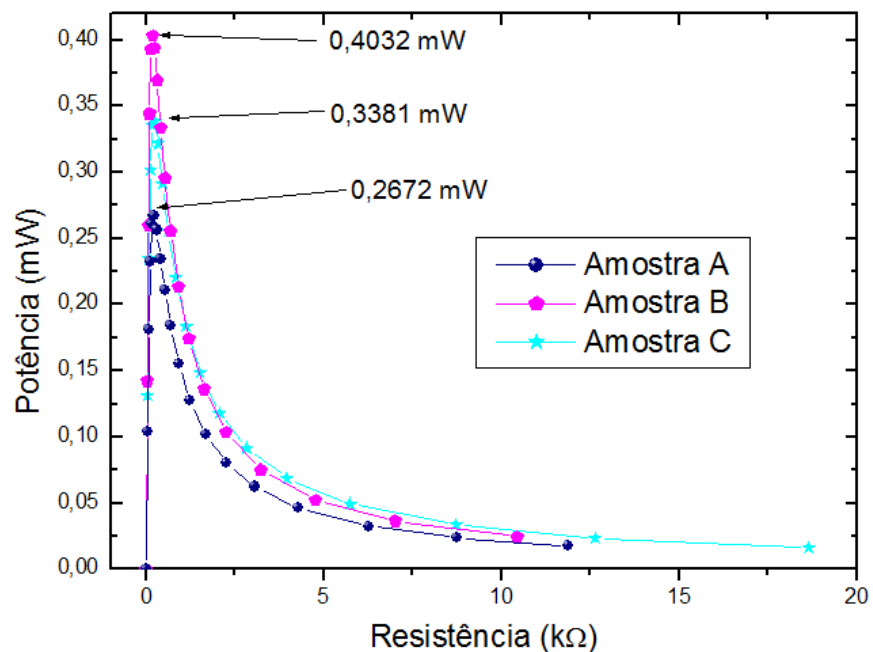


Figura 4.8 – Potência em função da carga das células DSC com CE de Nb/D.

As Figuras 4.9 apresenta a curva I-V da célula DSC montada com CE de platina (Pt) para parâmetro de comparação. A Figura 4.10 apresenta a curva de potência em função da carga da célula DSC padrão.

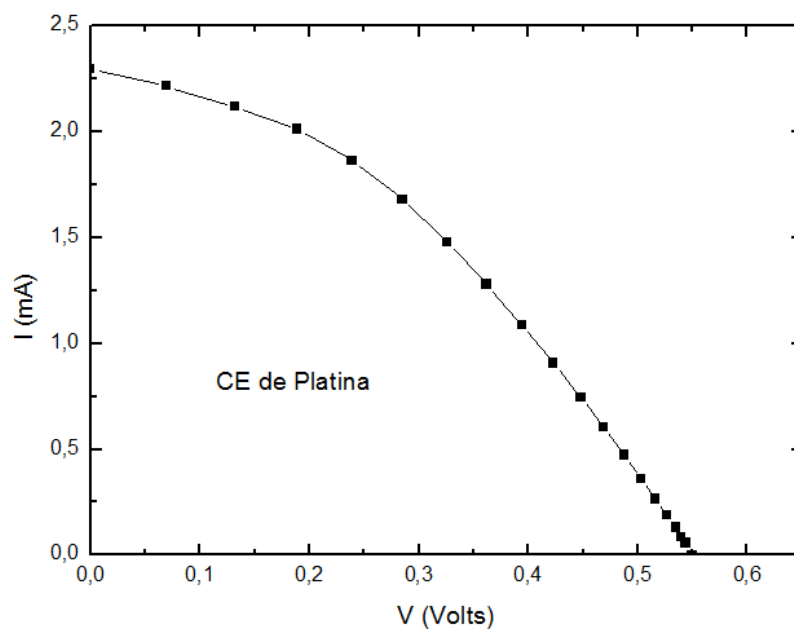


Figura 4.9 – Curva I-V sob iluminação de 100 mWcm⁻² da célula padrão montada com CE de Pt.

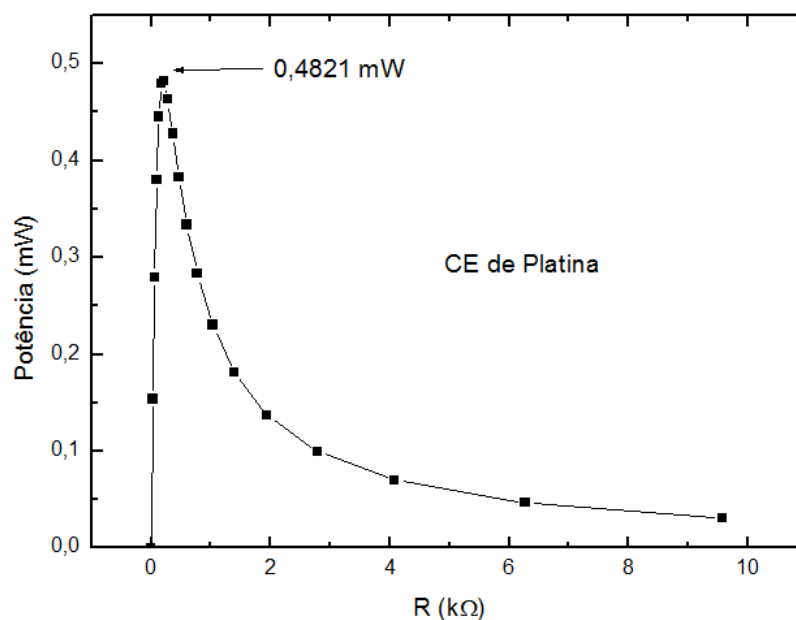


Figura 4.10 – Potência em função da carga da célula DSC com CE de Pt.

A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros elétricos das DSCs obtidos pela análise das curvas I-V.

Tabela 4.3 – Parâmetros elétricos obtidos a partir das curvas I-V de DSCs com CE de Nb/D e Pt sob iluminação de 100 mW cm⁻².

CÉLULA	I _{sc} (mA/cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)	R _s (Ω cm ⁻²)
Amostra B	8,9	0,51	0,35	1,61	120,6
Amostra C	7,7	0,56	0,31	1,35	188,2
Amostra A	7,6	0,47	0,30	1,07	172,6
CE de Pt	9,2	0,55	0,38	1,93	117,8

O aumento da eficiência pode ter relação com a espessura dos filmes depositados e com a porosidade. Somente as amostras com 60 minutos ou mais de crescimento funcionaram como CE para as células solares.

Quando comparamos as DSCs com CE de Nb/D com a DSC padrão percebemos que não há grande diferença nas características, o que mostra que o substrato de nióbio/D pode se tornar, em um futuro próximo, um material para a substituição da Pt como CE.

4.4 CONCLUSÕES

Foi possível verificar que o alumínio/DLC não tem as características necessárias para ser aplicado com CE em células DSC. Foi bastante trabalhoso fazer o crescimento do filme de DLC em substrato de Al devido à temperatura de operação do reator e ao ponto de fusão do substrato. Com a otimização dos parâmetros de crescimento foram obtidos filmes de ótima qualidade e que podem, no futuro, servir para outras aplicações.

O crescimento de diamante condutor em substrato de nióbio foi realizado com sucesso. Os parâmetros obtidos permitem a reprodutibilidade do crescimento dos filmes. Ainda há a necessidade de explorar diferentes possibilidades de crescimento como o aumento da espessura e tamanho do substrato utilizado.

Os CE de Nb/D funcionaram bem, visto que os parâmetros obtidos estão muito próximos aos parâmetros da DSC com CE de Pt. Há ainda a necessidade de melhorar o processo de montagem das células, evitando que o corante e o eletrólito polimérico se evaporem.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Os resultados alcançados mostram que é possível a utilização das nanoestruturas de carbono obtidas pela técnica HFCVD aplicadas à construção de células solares orgânicas e inorgânicas de diversas maneiras, aproveitando as técnicas já existentes de montagem dos dispositivos.

O óxido de grafeno reduzido (rGO) trouxe melhorias para as células DSC, mostrando aumento da densidade de corrente e do rendimento com a adição do material, ficando evidente que as estruturas de carbono contribuem de maneira significativa no transporte eletrônico. Além disso, a técnica HFCVD mostrou-se muito eficiente na obtenção de rGO de alta qualidade e de fácil obtenção, evitando as rotinas complexas de obtenção do material via rota química.

Nas células orgânicas a utilização do rGO como alternativa de substituição do PCBM funcionou, porém com baixo rendimento. As OPVs utilizando o PCBM juntamente com o rGO também funcionaram, melhorando o rendimento dos dispositivos com o aumento da concentração.

Os contraeletrodos de alumínio revestidos com DLC apresentaram características muito promissoras e quando aplicadas na construção das DSCs até apresentaram sensibilidade à luz, mas a curva IV não apresentou a característica de uma célula solar. Devido ao baixo custo e a qualidade do filme depositado sobre o alumínio, há a necessidade de explorar este contraeletrodo aplicado em diferentes tipos de células e outras aplicações como sensores ópticos.

Os contraeletrodos de nióbio com diamante condutor funcionaram de maneira excelente nas células DSC, com características elétricas muito próximas as das células

montadas com contraeletrodo de platina, tornando viável a aplicação do material em células solares com custo reduzido, além de ser um material inovador neste tipo de aplicação.

Há algumas evidências que o processo de montagem das OPVs necessita ser ajustado, pois o contraeletrodo de alumínio pode estar se difundindo pelas camadas do material orgânico, colocando em curto-circuito a célula solar.

O processo de montagem das células solares pode ser melhorado e mesmo automatizado garantindo que a construção dos dispositivos seja mais rápida e com maior reprodutibilidade, com controle da viscosidade das pastas de TiO_2 , da espessura dos filmes obtidos, da velocidade de deposição do filme, da quantidade de corante, da qualidade do eletrólito polimérico utilizado, da temperatura durante a montagem, da temperatura do substrato no instante da montagem e da maneira que o dispositivo será montado.

Diante de todos os resultados obtidos, o presente trabalho cumpriu com os objetivos propostos tanto no uso do rGO para melhoria do transporte das cargas e aumento da eficiência das células solares orgânicas e inorgânicas, como na inovação proposta para substituir e reduzir o custo dos contraeletródos de platina aplicados em DSCs utilizando substrato de Al com filme de DLC depositado e Nb com filme de diamante condutor nanoestruturado. As ideias que surgiram durante o desenvolvimento desse trabalho são promissoras para a continuação dessa linha de pesquisa, em especial no desenvolvimento de contraeletródos.

5.2 Trabalhos Futuros

- Desenvolvimento de contraeletródos transparentes com materiais carbonáceos obtidos por HFCVD;

- Explorar novos materiais para obter contraeletrodos baratos e eficientes como alternativa para substituir a Pt;
- Construir uma máquina que possa substituir a técnica “*Doctor Blading*” e garantir filmes sempre com a mesma espessura e também com controle de velocidade de deposição;
- Explorar novas possibilidades de materiais para substituir o eletrólito polimérico;
- Desenvolver novas soluções de montagem e encapsulamento das células solares;
- Desenvolvimento de contraeletrodos transparentes flexíveis com o uso de plasma à temperatura ambiente;

5.3 Contribuições do Autor

Enhancing the performance of quasi-solid state dye-sensitized solar cells by using rGO-TiO₂ composite photoelectrodes

Thiago F. P. da Silva^{II}, Vitor Baranauskas^{II}; Helder J. Ceragioli^{II,*}, Alfredo C. Peterlevitz^{II} João E. Benedetti^I, Agnaldo D. Gonçalves^I, Andréia de Moraes^I and Ana F. Nogueira^I

^IInstitute of Chemistry, University of Campinas – UNICAMP, P.O. Box 6154, 13083-970, Campinas, SP, Brazil.

^{II}Department of Semiconductors, Instruments and Photonics, School of Electrical and Computer Engineering, University of Campinas – UNICAMP, P.O. Box 6101 13083-970, Campinas, SP, Brazil

Corresponding author: Thiago F. P. da Silva, e-mail: thiagofps@yahoo.com

Fax: +55 19 3289 1395 Phone: +55 19 3521 3851.

Materials Science and Engineering: B (Artigo submetido em jan. de 2015)

Abstract

Reduced graphene oxide (rGO) was prepared by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD). Raman spectra evidenced the formation of graphene oxide from the characteristic signals at 1345 cm⁻¹ and at 1594 cm⁻¹. Scanning electron microscopy (SEM) images from rGO samples showed a rough surface with high surface area. Results from thermogravimetric analyses (TGA) indicated a decomposition temperature of ca. 450 °C for rGO samples synthesized by HFCVD, which is suitable for the heat treatment conditions usually employed when processing photoelectrodes for dye-sensitized solar cells (DSCs). Quasi-solid state DSCs were assembled from composite photoelectrodes based on TiO₂ and rGO. Composite photoelectrodes were prepared by using TiO₂ nanoparticles and rGO samples in different ratios in the paste composition. Quasi-solid state DSCs based on composite photoelectrodes and a gel polymer were assembled with Pt counterelectrodes. Energy conversion efficiencies improved by increasing rGO loading in the photoelectrode.

Preliminary results on the application of niobium-coated conductive CVD-grown diamond as counterelectrode material for DSCs

Thiago F. P. da Silva, Agnaldo D. Gonçalves, Helder J. Ceragioli, Alfredo C.

Peterlevitz, Vitor Baranauskas, Leandro T. Manera

Department of Semiconductors, Instruments and Photonics, School of Electrical and Computer

Engineering, University of Campinas – UNICAMP, Brazil

e-mail: thiagofps@yahoo.com

EuroNanoForum 2015 (Resumo aceito para o congresso em junho de 2015)

Abstract

Dye-sensitized solar cells (DSCs) comprise a promising solution as a renewable energy source, especially in view of its recent debut in the consumer electronics market. As a photoelectrochemical device, the counterelectrode (CE) plays an important role in regenerating oxidized species in the electrolyte, usually triiodide, to iodide, on its catalytic layer. Therefore, some properties of CEs are the catalytic activity toward redox mediators in the electrolyte and electrical conductivity in order to use electrons from the external circuit in the reduction of oxidized mediator molecules. The aim of this work is to apply, for the first time, a conducting diamond layer onto niobium (Nb) substrates as CE for DSCs. The conducting diamond layer was deposited onto Nb substrate by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD). DSCs were based on quasi-solid state gel polymer electrolyte and ca. 10- μ m-thick TiO₂ layer sensitized by the N-719 dye. Current-voltage (I-V) curves were measured under 100 mW cm⁻² (AM1.5) at a Sciencetech solar simulator (class AAA). Raman spectroscopy data has evidenced the growth of diamond layers. Surface roughness was observed by scanning electron microscopy (SEM) images, corroborating the growth of nanostructured diamond layers. Excellent electrical parameters were observed from I-V curve measurements, with a power conversion efficiency of 1.6% under one sun illumination. In light of this promising performance result, further research is underway in our laboratories in order to optimize the solar cells with this novel CE material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] National Oceanic US Department of Commerce and Atmospheric Administration. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Estados Unidos, 2015. Disponível em < <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>>. Acesso em: 09 jan. 2015.
- [2] McKibben, B. Yale School of Forestry & Environmental Studies. The tipping point. 2008. Disponível em < http://e360.yale.edu/feature/the_tipping_point/2012/>. Acesso em: 09 jan. 2015.
- [3] Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional. Relatório Final 2014. Disponível em < <https://ben.epe.gov.br/>>. Acesso em: 10 jan. 2015.
- [4] European Photovoltaic Industry Association (EPIA). Global market outlook for photovoltaics until 2016. Disponível em <<http://www.epia.org/news/publications/>>. Acesso em: 10 jan. 2015.
- [5] Becquerel, A. E. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. 1839; 9: 145-149.
- [6] Smith, W. Effect of Light on Selenium during the passage of an Electric Current. Nature. 1873; 7: 303.
- [7] Pochettino, A. Sul comportamento foto-elettrico dell' antracene. Acad. Lincei Rend. 1906; 15: 355.
- [8] Hoegl, H. On Photoelectric Effects in Polymers and Their Sensitization by Dopants. J. Phys. Chem. 1965; 69: 755-766.
- [9] Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. J. Appl. Phys. 1954; 25: 676.
- [10] Zao, J. et al. 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. App. Phys. Lett. 1998; 73: 1991.
- [11] Ramanathan, K. et al. Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells. Prog. Photovolt: Res. Appl. 2003; 11: 225.
- [12] Revcroft, P. S.; Ulal, H. Photovoltaic properties of polymer films. Sol. Ener. Mater. 1979; 2: 217-228.
- [13] Horowitz, G. Organic Semiconductors for new electronic devices. Adv. Mater. 1990; 2: 287-292.
- [14] Minami, N.; Sasaki, K.; Tsuda, K. Improvement of the performance of particulate phthalocyanine photovoltaic cells by the use of polar polymer binders. J. Appl. Phys. 1983; 54: 6764.

-
- [15] Sasabe, H.; Furuno, T.; Takimoto, K. Photovoltaics of photoactive protein/polypeptide LB films. *Synthetic Metals*. 1989; 28: 787-792.
- [16] Sariciftci, N. S. et al. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*. 1992; 258: 1474-1476.
- [17] Bernède, J. C. et al. From the organic electroluminescent diodes to the new organic photovoltaic cells. *Current Trends in polymer Sciences*. 2001; 6: 135-155.
- [18] Yoon, Y.B. et al. Organic light-emitting devices with a mixed layer acting as a hole transport and as an emitting/electron transport layer. *Thin solid Films*. 2007; 515: 5095-5098.
- [19] Krebs, F. C. *Polymeric Solar Cells: Materials, Design, Manufacture*. Lancaster, Pennsylvania: DEStech Publications, Inc, 2010.
- [20] Shockley, W; Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *Journal of Applied Physics*. 1961; 32: 510-519.
- [21] Carvalho, E. F. A.; Calvete, M. J. F. Solar energy: Past, present... a whole future. *Rev. Virtual Quim*. 2010; 2 (3): 192-203.
- [22] Green, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 44), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2014; 22: 701-710.
- [23] Shaheen, S. E.; Ginley, D. S.; Jabbour, G. E. Organic-based photovoltaic's: towards low cost power generation. *MRS Bulletin*. 2006; 30: 10 - 19.
- [24] LoCascio, M. *Application of semiconductor nanocrystals to photovoltaic energy conversion devices*. Troy, NY: Evident Technologies, 2002.
- [25] Sharp. Sharp Develops Concentrator Solar Cell with World's Highest Conversion Efficiency of 44.4%. Disponível em: <<http://sharp-world.com/corporate/news/130614.html>>. Acesso em: 12 jan. 2015.
- [26] NREL, National Center For Photovoltaics. Best research solar cells efficiencies, NREL, 2014.
- [27] The Renewable Energy Website. How do pv solar panels work. Disponível em: <<http://www.reuk.co.uk/How-Do-PV-Solar-Panels-Work.htm>>. Acesso em: 12 jan. 2015.
- [28] WIKIVERSITY. Photovoltaic effect on p-n junctions. Disponível em: <<http://en.wikiversity.org/wiki/File:PnJunction-PV-E.PNG>>. Acesso em 12 jan. 2015.
- [29] Gregg, B. A.; Hanna, M. C. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. *Journal of Applied Physics*. 2003; 93(6): 3605-3614.

-
- [30] National Instruments. Part II, Photovoltaic cell i-v characterization theory and labview analysis code. Development Zone. Disponível em: <<http://zone.ni.com/devzone/cda/tut/p/id/7230>>. Acesso em: 02 jan. 2015.
- [31] Green, M. A. Solar cell fill factors: General graph and empirical expressions. *Solid-State Electronics*. 1981; 24: 788 – 789.
- [32] O'Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. 1991; 353: 737-740.
- [33] Grätzel, M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Accounts of Chemical Research*. 2009; 42: 1788-1798.
- [34] Stathatos, E. et al. A quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on a sol-gel nanocomposite electrolyte containing ionic liquid. *Chemistry of Materials*. 2003; 15: 1825-1829.
- [35] Haque, S. A. et al. Charge separation versus recombination in dye-sensitized nanocrystalline solar cells: the minimization of kinetic redundancy. *Journal of the American Chemical Society*. 2005; 127: 3456 – 3462.
- [36] Evonik. Aeroxide TiO₂ P25. Disponível em: <www.aerosil.com/product/aerosil/en/industries/dye-sensitized-solar-cells/pages/default.aspx>. Acesso em 28 dez. 2014.
- [37] Mathew, S. et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*. 2014; 6: 242-247.
- [38] Polizzotti, A. et al. Third Generation Photovoltaics. Investigating New Materials and Architectures for Grätzel Cells. Intech, 2012.
- [39] Agnaldo, J. S. et al. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante, *Rev. Bras. Ensino Fís.* 2006; 28: 77.
- [40] Morais, A. et al. Enhancing in the performance of dye-sensitized solar cells by the incorporation of functionalized multi-walled carbon nanotubes into TiO₂ films: The role of MWCNT addition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2013; 251: 78.
- [41] Wan, X. et al. Graphene – A Promising Material for Organic Photovoltaic Cells. *Advanced Materials*. 2011; 20: 1.
- [42] Novoselov, K. S. et al. A roadmap for graphene. *Nature*. 2012; 490: 192.
- [43] Rocha, C. G. et al. Graphene Synthesis and Applications. Tailoring the Physical Properties of Graphene. CRC Press, 2012.

-
- [44] Peierls, R. Quelques propriétés typiques des corps solides. Annales d' Institut Henri Poincaré. 1935, 5: 177.
- [45] Landau L. Zur Theorie der Phasenumwandlungen II. Physikalische Zeitschrift Sowjetunion. 1937; 11: 26.
- [46] Mermin, N. D. Crystalline order in two dimensions. Physical Review. 1968; 176: 250.
- [47] Novoselov, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science. 2004; 306: 666-669.
- [48] Novoselov, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. Nature. 2005; 438: 197.
- [49] de Jesus, K. A. et al. Grafeno: Aplicações e Tendências. Revista de Química Industrial. 2012; 14: 737.
- [50] Park, S.; Ruoff, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. Nature Nanotechnology. 2009; 4: 217-224.
- [51] Zabin, A. J. G.; Oliveira, M. M. Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis? Quim. Nova. 2013; 36(10): 1533-1539.
- [52] Zanin, H. G. Desenvolvimento de eletrodos cilíndricos de diamante para tratamento de águas. Campinas, 2012. Tese de Doutorado em Engenharia Elétrica – Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação – FEEC.
- [53] Costa S. V. Construção de Células Solares Sensibilizadas por Corante a partir de Nanoestruturas de ZnO obtidas por Método Hidrotermal. Santo André, 2011. Dissertação de Mestrado em Energia - Universidade Federal do ABC.
- [54] Princeton Instruments. Raman Spectroscopy Basics. Disponível em <http://content.piacron.com/Uploads/Princeton/Documents/Library/UpdatedLibrary/Raman_Spectroscopy_Basics.pdf>. Acesso em 18 de abr. 2015.
- [55] Pang, L. S. K.; Saxby, J. D.; Chatfield, S. P. Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles. J. Phys. Chem. 1993; 97 (27): 6941–6942.
- [56] Goldstein, J. et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Kluwer Academic. 2003.
- [57] Fultz, B.; Howe, J. Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. Springer. 2012.
- [58] Wang, G. et al. Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications. Journal of Phys. Chem. C. 2008; 112: 8192.

-
- [59] Stankovich, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*. 2007; 45: 1558.
- [60] Parkin, I. V.; Palgrave, R. G. Self-cleaning coatings. *J. Materials Chemistry*. 2015; 15: 1689-1695.
- [61] Moura, K. F. de. *TiO₂ obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante*. João Pessoa, 2013. Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Federal da Paraíba.
- [62] Jian, J.-M. et al. Fast and sensitive detection of Pb²⁺ in foods using disposable screen-printed electrode modified by reduced graphene oxide. *Sensors*. 2013; 13(10): 13063-13075.
- [63] Khenfouch, M. et al. Synthesis and characterization of mass produced high quality few layered graphene sheets via a chemical method. *Graphene*. 2014; 3: 7-13.
- [64] Yuan, X. Y. et al. Improved properties of chemically modified graphene/poly (methyl methacrylate) nanocomposites via a facile in-situ bulk polymerization. *Express Polymer Letters*. 2012; 6: 847-858.
- [65] Sawatsuk, T. et al. Dye-sensitized solar cells based on TiO₂-MWCNTs composite electrodes: performance improvement and their mechanisms. *Diamond and Related Materials*. 2009; 18: 524-527.
- [66] Benedetti, J.E., et al. A polymer gel electrolyte composed of a poly(ethylene oxide) copolymer and the influence of its composition on the dynamics and performance of dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*. 2010; 195: 1246-1255.
- [67] Avellaneda, C.O. et al. Preparation and characterization of core-shell electrodes for application in gel electrolytebased dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*. 2010; 55: 1468-1474.
- [68] Sariciftci, N. S. et al. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*. 1992; 258: 1474-1476.
- [69] Li, J. Solarmer Energy Inc. breaks psychological barrier with 8.13 efficiency. *Solarmer Energy*. 2010.
- [70] Krebs, F. C. Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009; 93(4): 465 – 475.
- [71] Shaheen, S. E. et al. Inverted bulk-heterojunction plastic solar cells. *SPIE*. 2007: 1-3.

-
- [72] Krebs, F. C. Roll-to-roll fabrication of monolithic large-area polymer solar cells free from indium-tin-oxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009; 93(9):1636 – 1641.
- [73] Yu, G. et al. Polymer photovoltaic cells—enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*. 1995; 270: 1789–1791.
- [74] Arango, A.C. et al. Efficient titanium oxide/conjugated polymer photovoltaics for solar energy conversion. *Advanced Materials*. 2000; 12: 1689-1692.
- [75] Klimov, E. et al. Scanning near-field and confocal raman microscopic investigation of p3ht-pcbm systems for solar cell applications. *Macromolecules*. 2006; 13(39): 4493-4496.
- [76] Kirchartz, T.; Taretto, K.; Rau, U. Rau. Efficiency limits of organic bulk heterojunction solar cells. *J. Phys. Chem.* 2009; 113(41): 17958-17966.
- [77] Heliatek. The future is light: Organic solar films by Heliatek Disponível em <<http://www.heliatek.com/>>. Acesso em: 26 dez. 2014.
- [78] Robaey, P. et al. Enhanced performance of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells upon graphene addition. *Appl. Phys. Lett.* 2014; 105: 83306.
- [79] Dingshan, Y. et al. Soluble P3HT-Grafted Graphene for Efficient Bilayer Heterojunction Photovoltaic Devices. *AcsNano*. 2010; 4(10): 5633-5640.
- [80] Oregan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. 1991; 353: 737-740.
- [81] Oregan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991; 353: 737-740.
- [82] Smestad, G.; Bignozzi, C.; Argazzi, R. Testing of dye sensitized TiO₂ solar cells I: Experimental photocurrent output and conversion efficiencies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1994; 32: 259-272.
- [83] Grätzel, M. The artificial leaf, bio-mimetic photocatalysis. *Cattech*. 1999; 3: 3-17.
- [84] Kitamura, T. et al. Improved solid-state dye solar cells with polypyrrole using a carbonbased counter electrode. *Chemistry Letters*. 2001; 30: 1054-1055.
- [85] Imoto, K. et al. High-performance carbon counter electrode for dye sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2003; 79: 459-469.
- [86] Suzuki, K. et al. Application of carbon nanotubes to counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Chemistry Letters*. 2003; 32: 28-29.
- [87] Ramasamy, E. et al. Spray coated multiwall carbon nanotube counter electrode for tri-iodide reduction in dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*. 2008; 10: 1087-1089.

-
- [88] Cha, S. I. et al. Pt-free transparent counter electrodes for dye-sensitized solar cells prepared from carbon nanotube micro-balls. *Journal of Materials Chemistry*. 2009; 20: 659-662.
- [89] Cruz, R.; Tanaka, D. A. P.; Mendes, A. Reduced graphene oxide films as transparent counter-electrodes for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*. 2012; 86: 716-724.
- [90] Murakami, T. N. et al. Highly efficient dye-sensitized solar cells based on carbon black counter electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2006; 153: A2255-A2261.
- [91] Murakami, T.; Grätzel, M. Counter electrodes for DSC: application of functional materials as catalysts. *Inorganica Chimica Acta*. 2008; 361: 572-580.
- [92] Yen, Y. S. et al. Recent developments in molecule-based organic materials for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem*. 2012; 22: 8734-8747.
- [93] Wu, M. et al. Platinum-Free Catalysts as Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem*. 2012; 5: 1343-1357.
- [94] Fan, S. Q. et al. Ordered Multimodal Porous Carbon as Highly Efficient Counter Electrodes in Dye-Sensitized and Quantum-Dot Solar Cells. *Langmuir*. 2010; 26: 13644-13649.
- [95] Mei, X. et al. High-performance dye-sensitized solar cells with gel-coated binder-free carbon nanotube films as counter electrode. *Nanotech*. 2010; 21: 395202.
- [96] Wang, H. et al. 3D Honeycomb-Like Structured Graphene and Its High Efficiency as a Counter-Electrode Catalyst for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem*. 2013; 125: 9380-9384.
- [97] Kavan, L. et al. Graphene Nanoplatelets Outperforming Platinum as the Electrocatalyst in Co-Bipyridine-Mediated Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett*. 2011; 11: 5501-5506.
- [98] Jo, Y. et al. Highly interconnected ordered mesoporous carbon-carbon nanotubenanocomposites: Pt-free, highly efficient, and durable counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun*. 2012; 48: 8057-8059.
- [99] Faber, M. S. et al. Earth-Abundant Cobalt Pyrite (CoS_2) Thin Film on Glass as a Robust, High-Performance Counter Electrode for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett*. 2013; 4: 1843-1849.
- [100] Chang, S. H. et al. Gram-Scale Synthesis of Catalytic Co_9S_8 Nanocrystal Ink as a Cathode Material for Spray-Deposited Large-Area Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano*. 2013; 7: 9443-9451.

-
- [101] Yao, R. -Y. et al. Surfactant-Free CuInS₂ Nanocrystals: An Alternative Counter-Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013; 5: 3143-3148.
- [102] Yuan, S. J. et al. Enhanced Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Using Solution-Based In Situ Synthesis and Fabrication of Cu₂ZnSnSe₄ Nanocrystal Counter Electrode. *Chem. Eur. J.* 2013; 19: 10107-10110.
- [103] Zhang, H. et al. Synthesis and Catalytic Properties of Sb₂S₃ Nanowire Bundles as Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*. 2013; 117: 10285-10290.
- [104] Zheng, X. et al. Low-cost and high-performance CoMoS₄ and NiMoS₄ counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.* 2013; 49: 9645-9647.
- [105] Zhao, Y. et al. Electrospun TiC/C nano-felt surface-decorated with Pt nanoparticles as highly efficient and cost-effective counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*. 2013; 5: 11742-11747.
- [106] Wei, W. et al. Unusual particle-size-induced promoter-to-poison transition of ZrN in counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*. 2013; 1: 14350-14357.
- [107] Wen, Z. et al. Metal nitride/graphene nanohybrids: General synthesis and multifunctional titanium nitride/graphene electrocatalyst. *Adv. Mater.* 2011; 23: 5445-5450.
- [108] Wu, M. -S. et al. Pulse-reverse electrodeposition of transparent nickel phosphide film with porous nanospheres as a cost-effective counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.* 2013; 49: 10971-10973.
- [109] Guo, J. et al. Highly efficient telluride electrocatalysts for use as Pt-free counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.* 2013; 49: 10157-10159.
- [110] Wu, M. et al. A novel catalyst of WO₂ nanorod for the counter electrode of dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.* 2011; 47: 4535-4537.
- [111] Trevisan, R. et al. PEDOT Nanotube Arrays as High Performing Counter Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells. Study of the Interactions Among Electrolytes and Counter Electrodes. *Adv. Energy Mater.* 2011; 1: 781-784.
- [112] Xia, J. et al. Application of polypyrrole as a counter electrode for a dye-sensitized solar cell. *J. Mater. Chem.* 2011; 21: 4644-4649.
- [113] Sun, W. et al. Hierarchically porous hybrids of polyaniline nanoparticles anchored on reduced graphene oxide sheets as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*. 2013; 1: 2762-2768.

-
- [114] Chen, H. Y. et al. Highly Catalytic Carbon Nanotube/Pt Nanohybrid-Based Transparent Counter Electrode for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Asian J.* 2012; 7: 1795-1802.
- [115] Wen, M. Y. X. et al. Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Materials Today.* 2015; 3(18): 155-162.
- [116] Veres, M. et al. Surface enhanced Raman scattering (SERS) investigation of amorphous carbon. *Diamond Relat. Mater.* 2004; 13: 1412-1415.
- [117] Robertson, J. Properties of diamond-like carbon. *Surf. Coat. Technol.* 1992; 50: 185-203.
- [118] Ferrari, A. C.; Robertson, J. Origin of the 1150 cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond. *Phys. Rev. B.* 2001; 12(63): 1405.
- [119] Praver, S.; Nemanich, R. J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A.* 2004; 362: 2477.
- [120] Pfeiffer, R. et al. Evidence for trans-polyacetylene in nano-crystalline diamond films. *Diamond Relat. Mater.* 2003; 12: 268-271.
- [121] Wang, L. et al. Nano-Crystalline Diamond Films for X-ray Lithography. *Lithography.* Intech, 2010.