

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL – MG

LUCAS TADEU APARECIDO DA ROSA

PREPARO DE FOTOANODOS A BASE DE TiO₂ SENSIBILIZADOS COM PONTOS QUÂNTICOS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Alfenas/MG

2019

LUCAS TADEU APARECIDO DA ROSA

PREPARO DE FOTOANODOS A BASE DE TiO₂ SENSIBILIZADOS POR PONTOS QUÂNTICOS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso

Coorientadora: Prof. Dra. Ellen Raphael

Alfenas/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas

R788p Rosa, Lucas Tadeu Aparecido.
Preparo de fotoanodos a base de TiO₂ sensibilizados por pontos quânticos para aplicação em células fotovoltaicas. -- Alfenas/MG, 2019.
82f. : il. --

Orientador: Luciano Sindra Virtuoso.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, 2019.
Bibliografia.

1. Pontos Quânticos. 2. Síntese em meio aquoso. 3. Células fotovoltaicas. I. Virtuoso, Luciano Sindra. II. Título.

CDD-541

LUCAS TADEU APARECIDO DA ROSA

PREPARO DE FOTOANODOS A BASE DE TiO_2 SENSIBILIZADOS COM PONTOS QUÂNTICOS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

A banca examinadora abaixo assinada aprova o trabalho apresentado como parte dos requisitos para aprovação da defesa do curso de mestrado em Química da Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico – Química

Aprovado em: 29/07/2019

Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso
Instituição: Universidade Federal de Alfenas
UNIFAL-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira
Instituição: Universidade Federal Fluminense
UFF

Assinatura: 

Profª. Drª. Ana Cristina Honorato de Castro
Instituição: Universidade Federal de Alfenas
UNIFAL-MG

Assinatura: 

AGRADECIMENTOS

“Ninguém que é curioso é idiota. As pessoas que não fazem perguntas permanecem ignorantes para o resto de suas vidas.”

- Neil DeGrasse Tyson

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu orientador, Dr. Luciano Sindra Virtuoso, pelos ensinamentos na área da química, profissional e humano, além pela confiança em iniciar duas linhas de pesquisa dentro do grupo: a síntese e caracterização de pontos quânticos e as células fotovoltaicas. Todo conhecimento compartilhado ao longo da execução deste trabalho e de trabalhos anteriores. Da mesma forma agradeço os conhecimentos da vivência na área obtidos por minha coorientadora, Dra. Ellen Raphael.

Também gostaria de agradecer a todo suporte técnico fornecido por diversos professores e laboratórios que permitiram a realização deste trabalho, dentro e fora de nossa universidade. Aos laboratórios: Laboratório de Fitoquímica e Química Medicinal – LFQM, Laboratório Interdisciplinar de Química – LabIQ, Laboratório de Cristalografia, Laboratório de Análise e Caracterização de Fármacos – LACFar, Laboratório de Sistemas de Liberação de Fármacos – LSLF, dentre outros situados na UNIFAL-MG.

Agradeço também a contribuição do prof. Dr. Marco Antônio Schiavon do Grupo de Pesquisa em Química de Materiais - GPQM situado na Universidade Federal de São João del-Rei UFSJ, ao Dr. Alfredo Duarte do centro de micrografia da USP-SP e, em especial, por todo o apoio recebido pelo prof. Dr. André Sarto Polo do Complexo Laboratorial Nanotecnológico (CLN) da Universidade Federal do ABC – UFABC.

Agradeço a minha família, Maria, Cecília e Creonice, por todo apoio e paciência ao longo do desenvolvimento deste trabalho, em especial ao meu avô Francisco que faleceu neste tempo. Além disto, agradeço aos meus colegas de laboratório e amigos: Ana Paula, Andressa, Cíntia, Cristina, Isabella, Luana, Lucas, Lucca, Marcello e Michele, que se tornaram uma nova família para mim. Agradeço especialmente a minha namorada Luana, por tudo que tem feito por mim até aqui.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Por fim e nem menos importante, gostaria de agradecer a todos os funcionários da UNIFAL-MG e das demais universidades por todo o trabalho que realizam de limpeza, segurança e logística que em sua ausência seria impossível a realização de trabalhos como esse.

*“A imaginação é mais importante que a ciência,
porque a ciência é limitada, ao passo que a
imaginação abrange todo o mundo.”*

- Albert Einstein

RESUMO

Um dos principais desafios enfrentados pela humanidade é o desenvolvimento de novas formas de obtenção de energia renovável. A utilização da energia solar é uma alternativa promissora, com potencial de suprir toda a demanda atual. Neste intuito, iniciou-se o desenvolvimento das primeiras gerações de células solares, sendo que a criação das células solares de corante, nos anos 90, possibilitou a expansão do modelo para que outros agentes sensibilizantes pudessem ser utilizados, como por exemplo, os pontos quânticos (PQs). O presente trabalho teve como objetivo otimizar a síntese de PQ de telureto de cádmio (CdTe) em meio aquoso e avaliar a influência do pH, solvente, ligante de superfície (LS) e a proporção Cd:LS que possibilitaram a melhora do rendimento quântico de fotoluminescência, para a utilização em fotoanodos. Os PQs sintetizados foram caracterizados por espectroscopia UV-vis, fotoluminescência, infravermelho, espalhamento dinâmico de luz, decaimento radioativo e Raios-X, além de micrografia eletrônica de transmissão, potencial Zeta e análise termogravimétrica. Na segunda etapa, os PQs sintetizados atuaram como agentes sensibilizantes em fotoanodos, para utilização em células fotovoltaicas, que foram analisadas por voltametria linear e cronoamperometria. Os PQs apresentaram variações significativas nas propriedades ópticas em função da variação do meio reacional e da proporção molar do ligante de superfície. Os melhores resultados foram obtidos para a proporção molar Cd:TGA (ácido tioglicólico) de 1:1,5, em meio formado por água + glicerina e água, respectivamente. Como referência de montagem das células solares, foi utilizado CdS (sulfeto de cádmio) como PQ sensibilizante, apresentando resultados satisfatórios. Porém a sensibilização do fotoanodo com PQs de CdTe não foi alcançada, devido a problemas com a interação entre TiO_2 (dióxido de titânio) e o CdTe, com resultados se aproximando da ausência de agente sensibilizante.

Palavras-chave: Pontos Quânticos. Síntese em Meio Aquoso. Células Fotovoltaicas.

ABSTRACT

One of the major challenges facing humanity is the development of new forms of renewable energy. The use of solar energy is a promising alternative, with potential to meet all current demand. To this end, the development of the first generations of solar cells was started, and the creation of dye solar cells in the 90s made possible the expansion of the model so that other sensitizing agents could be used, such as quantum dots (QDs). The aim of the present work was to optimize the synthesis of QD cadmium telluride (CdTe) in aqueous medium and to assess the influence of pH, solvent, surface stabilizer (SS) and the Cd:SS ratio, which enabled the quantum yield of photoluminescence to be used in photoanodes. The synthesized QDs were characterized by UV-vis spectroscopy, photoluminescence, infrared, dynamic light scattering, radioactive decay and X-rays, besides transmission electron micrograph (TEM), Zeta potential and thermogravimetric analysis. In the second step, the synthesized QDs acted as sensitizing agents in photoanodes for use in photovoltaic cells, what analyzed by linear voltammetry and chronoamperometry. The QDs presented significant variations in the optical properties as a function of the variation of the reaction medium and the molar ratio of the surface stabilizer. The best results were obtained for the molar ratio Cd:TGA (thioglycolic acid) of 1:1.5, in medium formed by water + glycerin and water, respectively. As reference for the assembly of the solar cells, CdS (cadmium sulfide) was used as a sensitizing QD, presenting satisfactory results. However, sensitization of the photoanode with CdTe QDs was not achieved due to problems with the interaction between TiO₂ (titanium dioxide) and CdTe, with results approaching the absence of sensitizing agent.

Key words: Quantum Dots. Aqueous Synthesis. Photovoltaic Cells.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica, do inglês <i>Atomic Force Microscopy</i>
AM	Massa de ar, do inglês <i>Air Mass</i>
CS	Células solares
D	Diâmetro das nanopartículas
DLS	Espalhamento dinâmico de luz, do inglês <i>Dynamic Light Scattering</i>
DSSC	Células solares sensibilizadas por corantes, do inglês <i>Dye Sensitized Solar Cells</i>
e	Elétron
ϵ	Constante de Plank reduzida
EMA	Aproximação efetiva de massa, do inglês <i>effective mass approximation</i>
ff	Fator de preenchimento, do inglês <i>fill factor</i>
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor, do inglês <i>Fluorite doped Tin Oxide</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IV	Infravermelho
J_{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito
κ	Constante de Boltzmann
LCAO	Combinação linear do orbital atômico, do inglês <i>linear combination of atomic orbital</i>
m_b	Massa do buraco
m_e	Massa do elétron
MEG	Múltipla geração de éxcitons, do inglês <i>Multiple Exciton Generation</i>
MET	Micrografia Eletrônica de Transmissão, do inglês <i>Microscopy Eletronic Transmission</i>
MPA	Ácido 3-mercaptopropiônico, do inglês <i>Mercaptopropionic Acid</i>
mV	mili Volts
meV	mili eletron Volts
η	Eficiência global de conversão
NC	Nano cristal
nm	nanômetros
ns	nanosegundos
p_b	Orbital p do buraco

PbS	Sulfeto de chumbo
PEG	Poli Etileno Glicol
pH	Potencial hidrogeniônico
PL	Fotoluminescência, do inglês <i>Photoluminescence</i>
PQ	Ponto quântico, ou do inglês <i>Quantum Dots</i>
QDSSC	Células solares sensibilizadas por pontos quânticos, do inglês <i>Quantum Dots Sensitized Solar Cells</i>
r_b	Raio de Bohr
s_e	Orbital s do elétron
s_b	Orbital s do buraco
S-Q	Limite de eficiência de <i>Shockley Queisser</i>
SILAR	Adsorção e reação em sucessivas camadas iônicas, do inglês <i>Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction</i>
TGA	Ácido tioglocólico, do inglês <i>thioglycolic acid</i>
TV	Televisão
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta visível
V_{oc}	Voltagem de circuito aberto
λ_{abs}	Comprimento de onda de absorção
μs	microsegundo
ϕf	Rendimento quântico de fotoluminescência

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Efeito do confinamento quântico em PQ.	16
Figura 2 - Tipos de passivação de superfície de PQ.	24
Figura 3 - LS para solvente aquoso.....	26
Figura 4 - Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento de uma QDSSC.....	29
Figura 5 - Esquema de montagem da síntese de CdTe one-pot.	33
Figura 6 - Esquema do método SILAR para formação do ponto quântico de CdS.....	34
Figura 7 - Contra eletrodo da latão.	37
Figura 8 - Montagem de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos.	37
Figura 9 - Comparação entre os espectros de UV-Vis (Absorção) e de fotoluminescência (Emissão) para diferentes solventes.....	45
Figura 10 - Comparação entre os espectros de UV-Vis (Absorção) e de fotoluminescência (Emissão) para diferentes ligantes de superfície.....	48
Figura 11 - Comparação entre os espectros de UV-Vis (Absorção) e de fotoluminescência (Emissão) para diferentes pH:.....	50
Figura 12 - Comparação entre o tamanho e o rendimento quântico.....	52
Figura 13 - Comparação entre os espectros de UV-Vis (Absorção) e de fotoluminescência (Emissão) para diferentes solventes no tempo de 120 minutos.....	53
Figura 14 - Decaimento radioativo para PQ de CdTe.....	55
Figura 15 - Espectro de infravermelho de PQ de CdTe.....	56
Figura 16 - Distribuição de tamanho dos PQ de CdTe.....	57
Figura 17 - Difratoograma de Raios X.	58
Figura 18 - Micrografia eletrônica de transmissão para PQ de CdTe.....	59
Figura 19 - Potencial zeta para PQ de CdTe.....	60
Figura 20 - Análise termogravimétrica da PQ de CdTe.	61
Figura 21 - Gráficos obtidos da curva de densidade de corrente em função do potencial.	63
Figura 22 - Cronoamperometria das células de referência.	64
Figura 23 - Esquema de sensibilização do fotoanodo com PQ de CdTe.	66
Figura 24 - Gráfico de corrente x potencial via gotejamento de CdTe.....	67
Figura 25 - Cronoamperometria das células sensibilizadas via gotejamento.	68
Figura 26 - Gráfico de corrente em função do potencial via imersão de CdTe.....	69
Figura 27 - Cronoamperometria para as células sensibilizadas via imersão.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho	32
Tabela 2 - Condições de síntese de CdTe testadas.	43
Tabela 3 - Dados de variação do solvente na síntese de CdTe.....	44
Tabela 4 - Dados de variação do ligante de superfície na síntese de CdTe.....	47
Tabela 5 - Dados de variação do pH na síntese de CdTe.	49
Tabela 6 - Dados de variação da proporção molar Cd:TGA na síntese de CdTe.....	51
Tabela 7 - Decaimento de meia vida determinado para os PQs.	54
Tabela 8 - Ligações identificadas no infra-vermelho.	56
Tabela 9 - Parâmetros eletroanalíticos de fotoanodos com CdS.	63
Tabela 10 - Dados eletroanalíticos das células por doctor blade.....	65
Tabela 11 - Dados da voltametria linear para gotejamento de CdTe.	67
Tabela 12 - Dados de voltametria linear para células imersas em CdTe.....	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	SEMICONDUCTORES NANOCRISTALINOS – PONTOS QUÂNTICOS	22
3.2	CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR PONTOS QUÂNTICOS	27
3.3	ÓXIDO DE SEMICONDUCTOR DE LARGO BAND-GAP	29
4	OBJETIVOS	31
5	METODOLOGIA	32
5.1	MATERIAIS	32
5.2	SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS	33
5.2.1	CdTe	33
5.2.2	CdS	34
5.3	MONTAGEM DO DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO	35
5.3.1	Fotoanodo	35
5.3.1.1	Deposição por Doctor-blade.....	35
5.3.1.2	Deposição por Screen-printing.....	36
5.3.2	Eletrólito	36
5.3.3	Contra eletrodo	36
5.3.4	Célula fotovoltaica	37
5.4	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	38
5.4.1	Espectroscopia de absorção UV-Vis	38
5.4.2	Espectroscopia de fotoluminescência	38
5.4.3	Determinação do rendimento quântico de luminescência (ϕ_f)	38
5.4.4	Precipitação seletiva	39
5.4.5	Espectroscopia de infravermelho	39
5.4.6	Difração de raios-X	39
5.4.7	Determinação do tempo de meia-vida	40
5.4.8	Determinação do potencial zeta de superfície	40
5.4.9	<i>Dynamic Light Scattering</i>	40
5.4.10	Análise termogravimétrica	41
5.4.11	Microscopia eletrônica de transmissão	41

5.4.12	Perfilometria	41
5.4.13	Curvas de densidade de corrente <i>versus</i> potencial	42
5.4.14	Cronoamperometria	42
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
6.1	PONTOS QUÂNTICOS	43
6.1.1	Influência do solvente	44
6.1.2	Influência do ligante de superfície	46
6.1.3	Influência do pH	48
6.1.4	Influência da proporção molar Cd:TGA	50
6.1.5	Tempo de meia vida	53
6.1.6	Espectroscopia infravermelho	55
6.1.7	<i>Dynamic Light Scattering</i> – DLS	57
6.1.8	Raios X	58
6.1.9	Microscopia eletrônica de transmissão	58
6.1.10	Potencial zeta de superfície	59
6.1.11	Análise termogravimétrica	60
6.2	CÉLULAS FOTOVOLTAICAS	62
6.2.1	Célula fotovoltaica sensibilizada com CdS	62
6.2.2	Célula fotovoltaica sensibilizada com CdTe	64
6.2.2.1	TiO₂ depositado por doctor blade	65
6.2.2.2	TiO₂ depositado via screen-printing	66
7	CONCLUSÃO	71
	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

A crescente industrialização e desenvolvimento global têm provocado um aumento pronunciado da demanda por energia, principalmente elétrica. Atualmente as maiores fontes de energia, que são oriundas da queima de combustíveis fósseis como carvão e gás natural, não são renováveis. Assim, é necessário desenvolver novos recursos para suprir esta demanda com foco em tecnologias economicamente viáveis, renováveis e menos poluentes, o que gera um amplo campo de pesquisa e desenvolvimento. Neste contexto, a energia proveniente do Sol, vento e água são as formas mais limpas, sendo a última a mais utilizada no Brasil. No entanto, o Brasil ainda enfrenta uma crise hídrica com diminuição dos volumes de água nos reservatórios, que, por consequência, tem gerado uma crise energética (ROSA, 2007).

As energias eólicas e solar têm-se tornado atraentes do ponto de vista ambiental. A implementação de energia eólica teve um aumento significativo nas últimas duas décadas. No Brasil a produção passou de 27,1 MW em 2005 para 11.631,9 MW em 2016, com a estimativa de 18.763,3 MW em 2019 (NASCIMENTO; AZEVEDO; SCHRAM, 2017). Porém esta tecnologia fica restrita a regiões com maior incidência de ventos, além de não produzir energia quando não ocorre este fenômeno (ZENDEHBOUDI; BASEER; SAIDUR, 2018). A energia solar, entretanto, está se destacando entre as fontes renováveis, sendo considerada uma das formas promissoras para atingir o objetivo de independência de fontes não renováveis, uma vez que o Sol pode suprir em cerca de 10.000 vezes o consumo diário de energia em todo o mundo (CARVALHO; CALVETE, 2010).

As células comercializadas atualmente são conhecidas por células de primeira e segunda geração, baseadas em silício cristalino e filmes finos, respectivamente. Entretanto, este tipo de tecnologia empregada ainda apresenta um custo elevado de produção e estão limitadas à esse limite teórico de fotoconversão entre 32,9% e 40,8% (SHOCKLEY; QUEISSER, 1961a). Estes valores foram calculados com irradiação base de 100 W.m^{-2} utilizando um filtro AM 1.5G, que simula a radiação solar após a passagem da radiação através da composição da atmosfera, em um ângulo de $48,2^\circ$ em relação a Zenith (TVRDY; KAMAT, 2010; VITORETI et al., 2017).

Porém, as células solares precisam ser competitivas em relação a outras tecnologias já estabelecidas para a produção energética, o que motiva pesquisas e inovação tecnológica para se aumentar a eficiência com redução de custos (CHANG et al., 2012; KAMAT, 2012). Nesse contexto as células solares de terceira geração, com o desenvolvimento de novos materiais, têm ganhado destaque nas pesquisas atuais, sendo classificadas como dispositivos capazes de superar

o limite teórico de eficiência de conversão de energia pela célula fotovoltaica, também conhecido por limite de *Shockley-Queisser* (S-Q) (KAMAT, 2013; SHOCKLEY; QUEISSER, 1961a, 1961b).

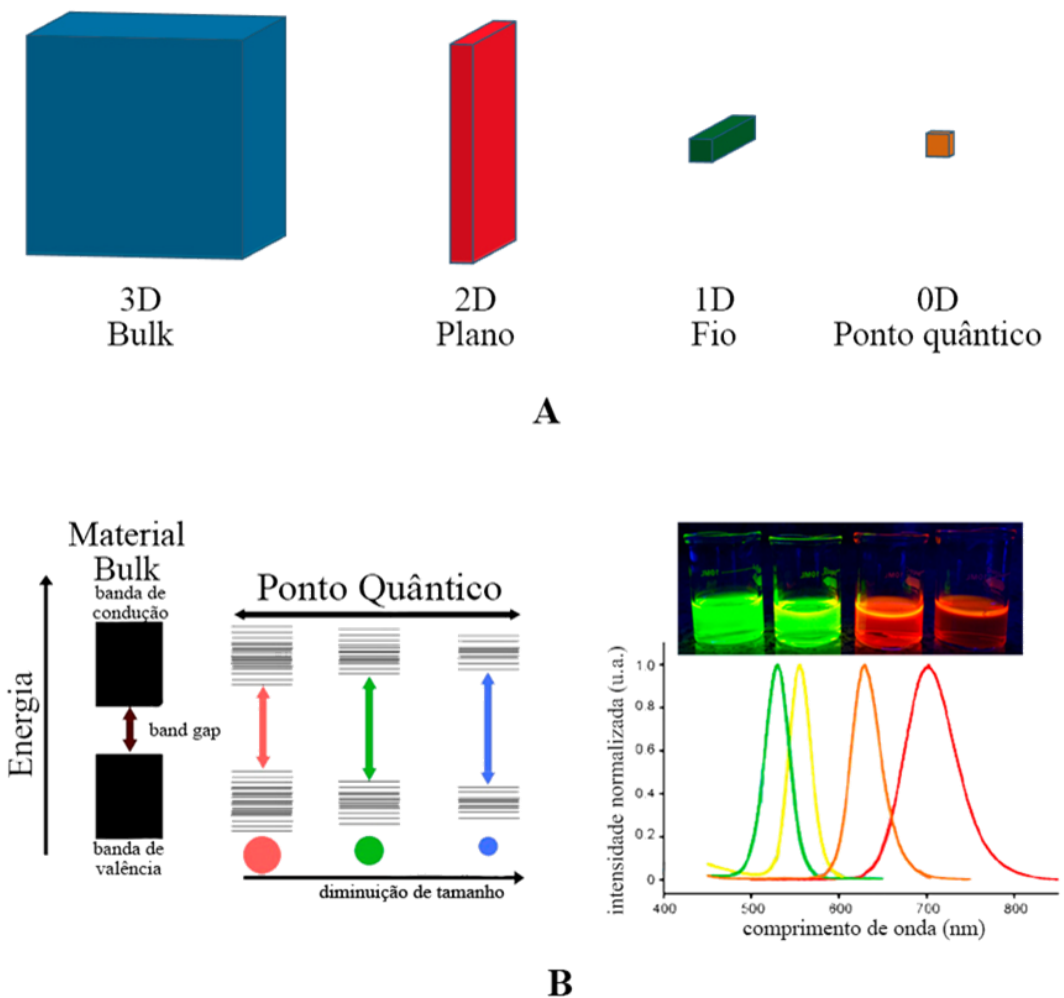
Dentro deste contexto, a utilização da nanotecnologia tem sido o foco das pesquisas e desenvolvimento de materiais para as células solares de última geração. Os pontos quânticos (PQs) servem como blocos de construção para a concepção deste tipo de célula solar da atual geração células. As propriedades ópticas e eletrônicas únicas, em particular, as suas propriedades de absorção e emissão dependentes de tamanho, que são úteis para adequar as propriedades absorvedoras de luz em células solares. Estas propriedades podem efetivamente absorver a luz solar nas regiões do visível e infravermelho próximo, podendo gerar células com múltiplos PQs, onde cada um terá a função de absorver uma região diferente do espectro eletromagnético (KAGAN et al., 2016; POLMAN et al., 2016).

Com isto, o presente trabalho teve como objetivo otimizar a síntese de PQ de CdTe em meio aquoso e utilizá-lo como agente sensibilizante em fotoanodo, para a construção de dispositivos fotovoltaicos. A síntese utilizou a estabilização orgânica com ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) e ácido tioglicólico (TGA), em diferentes condições sintéticas. As melhores condições apresentadas foram utilizando TGA e em meio formado por água + glicerina.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os pontos quânticos (PQs) apresentam tratamento zero dimensional, diferentemente de materiais *bulk*, devido às dimensões reduzidas nas três dimensões. Em materiais *bulk* não há confinamento dos elétrons, estando livres em quaisquer dimensões. Em materiais 2D o confinamento ocorre na forma de um plano, como em folhas de grafeno. Em nanofios, o confinamento ocorre em duas dimensões, podendo o elétron estar livre para movimentar ao longo de apenas uma dimensão. Os PQs, por sua vez, possuem o confinamento nas três dimensões da matéria. A Figura 1A apresenta o tratamento de materiais confinados em cada uma das dimensões.

Figura 1 - Efeito do confinamento quântico em PQ



Fonte: do autor.

Nota: em A representa a confinação em função das possíveis dimensões. Em B o efeito do confinamento em todas as dimensões sobre o *band-gap* do material semiconductor nanométrico.

Como os PQs possuem dimensões muito pequenas, a mecânica clássica newtoniana não consegue definir todas as suas características, tais como cor, transferência eletrônica e óptica, sendo suas propriedades melhor explicadas através da utilização da mecânica quântica. O confinamento quântico resulta no aumento do *band gap* do semiconductor, sendo o *band gap* a energia necessária para a existência de um par eletrostático, ou éxciton, formado pelo elétron e o buraco, a uma distância suficiente para que a força coulombiana seja insignificante. Uma melhor forma de equacionar este fenômeno é utilizando o modelo de átomo de hidrogênio de Bohr, com o qual o PQ apresenta muita semelhança. A grande diferença entre os dois é que no lugar do próton no centro é utilizado a lacuna, que possui massa muito menor do que a massa de um próton, sendo incluída na Equação 1 (BERA et al., 2010).

$$r_b = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b} \right) \quad (1)$$

Onde r_b representa o raio de Bohr do éxciton, m_e e m_b representam a massa do elétron e a massa do buraco, respectivamente. \hbar , ϵ e e representam a constante dielétrica óptica do material, a constante de Planck reduzida e a carga do elétron, respectivamente. Se o raio R do PQ for próximo à r_b ou $< r_b$, o éxciton está confinado e pode ser representado discretamente através das equações da mecânica quântica, com suas propriedades ópticas sendo dependentes do seu tamanho. À medida que ocorre a diminuição do tamanho do PQ, maior é a distância entre o elétron e a lacuna, ocorrendo o deslocamento hipsocrômico da banda de absorção e de emissão, como mostrado na Figura 1B (KLIMOV, 2006). Esta característica difere de suas estruturas análogas na forma de material *bulk*. Isso ocorre devido à diferença energética quantizada entre a banda de valência e a banda de condução, com o elétron não sendo mais livre para assumir quaisquer valores de energia (BARBAGIOVANNI et al., 2014; KUCHIBHATLA et al., 2007).

Dois modelos são utilizados para descrever este comportamento: o modelo de aproximação da massa efetiva (EMA, do inglês *effective mass approximation*) e a teoria de combinação linear do orbital atômico (LCAO, do inglês *linear combination of atomic orbital*).

O modelo EMA utiliza a abordagem da partícula na caixa, esta modelagem foi primeiramente reportada por Efros e Efros em 1982 e posteriormente modificada por Brus (BRUS, 1983; EFROS; EFROS, 1982). O modelo assume uma partícula em um poço de potencial, com as fronteiras sendo barreiras de potencial infinito. Para uma partícula livre poder assumir qualquer posição dentro da caixa, a relação entre a sua energia (E) e o número de onda angular (κ) pode ser descrito através da Equação 2.

$$E = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m^*} \quad (2)$$

O modelo de partícula na caixa assume que a Equação 2 pode ser utilizada tanto para descrever a energia do elétron quanto para a energia do buraco. O deslocamento do *band gap* (ΔE_g) causado pelo confinamento quântico em função do raio (R) do PQ pode ser descrito através da Equação 3, onde μ representa a massa do éxciton e E_{Ry}^* a energia de *Rydberg*.

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,78e^2}{\epsilon R} - 0,248E_{Ry}^* \quad (3)$$

O primeiro termo da Equação 3 representa a relação entre a energia de localização quântica da partícula na caixa e o R do PQ, enquanto o segundo termo representa a dependência da energia de interação coulombiana com o inverso do R . O termo E_{Ry}^* pode ser desconsiderado para a maioria dos PQ, pois é muito pequena em comparação à constante dielétrica dos materiais. O primeiro estado de transição de excitação (*band gap*) aumenta conforme o R do PQ diminui, tanto da mudança em termo da localização quântica para a energia mais alta com a diminuição do valor do (R^{-2}), quanto em termos da mudança coulombiana do estado eletrônico excitado que também diminui com o valor do (R^{-1}). Entretanto, este tipo de modelagem só abrange uma pequena faixa de tamanho, pois a energia E-k não pode ser aproximada como uma parábola (MURRAY; NORRIS; BAWENDI, 1993; WANG; HERRON, 1991).

O modelo LCAO utiliza a teoria de orbitais moleculares juntamente com orbitais atômicos para descrever o comportamento do *band gap* de um PQ. Este modelo consegue prever com maior precisão a estrutura eletrônica em comparação a materiais *bulks* em função do tamanho dos nanocristais (NC), nesta abordagem os PQs são considerados moléculas grandes. A medida em que o número de átomos aumenta, a energia discreta da banda muda de largos passos para pequenos degraus de energia, gerando uma banda mais contínua, como é mostrado na Figura 1B.

O estado quântico de orbitais moleculares ligantes ocupados de maior energia são chamados de HOMO, equivalente a banda de valência, e os orbitais moleculares antiligantes desocupados de menor energia são denominados como LUMO, equivalente a banda de condução. A diferença de energia entre o topo do HOMO e a parte inferior do LUMO é igual ao *band gap*, esta diferença aumenta à medida que o número de átomos que formam a molécula diminui. Desta forma, o tamanho pequeno dos PQs resulta em um estado quantizado das bandas, gerando uma estrutura intermediária entre átomos/moléculas e o material *bulk* cristalino (BERA et al., 2010; STEIGERWALD; BRUS, 1990).

Após a excitação por uma radiação externa, por exemplo um fóton para fotoluminescência, um campo elétrico para eletroluminescência e um elétron primário para catodoluminescência. A energia associada a transição das absorções ópticas são determinadas pelo material e possuem alta energia, devido ao elétron e o buraco terem transitado entre o estado fundamental e o estado excitado. A atração entre o elétron e o buraco formam o éxciton, com atração eletrostática entre eles. O elétron pode recombinar com o buraco e formar um estado de relaxamento até atingir o estado fundamental. O excesso de energia resultante da recombinação pode ser radioativo (com emissão de fótons) ou não-radioativos (com emissão de fônons ou elétrons *Auger*). Os eventos não-radioativos podem estar associados a borda da banda de emissão, defeitos na estrutura e processos não-radioativos.

O principal processo de relaxamento que ocorre em PQs é o decaimento radioativo do elétron excitado do estado de maior energia até o estado fundamental. Como ocorre a atração entre o elétron e buraco na ordem de mV, pouco menor do que o *band-gap* do material, a radiação é emitida na forma de uma banda. Para PQs formados de ZnSe, por exemplo, a banda de emissão apresenta largura a meia altura (FWHM) entre 12,7 e 16,9 nm (REISS et al., 2004).

O espectro de absorção óptica reflete a estrutura de banda dos materiais. Enquanto o espectro de luminescência do material *bulk* é bem determinado, o de PQ ainda levantam várias questões. O tempo de meia vida do CdSe com 3,2 nm pode ser de 1 μ s a temperatura de 10K enquanto o CdSe *bulk* o tempo de meia vida é de 1 ns. Isto pode ser explicado devido aos estados de superfície envolvidos na emissão, com as estruturas sendo determinadas pelos espectros de absorção ou de emissão (BAWENDI et al., 1990; EFROS et al., 1996). O espectro de emissão é associado a alguns picos adicionais entre $1s_e-1s_b$, onde os picos $1s_e-1p_b$ e $1s_e-2s_b$ são atribuídos como proibidos (BAWENDI et al., 1990).

Além disso, é observado experimentalmente a dependência do deslocamento de Stokes com o tamanho do material, sendo o deslocamento de Stokes a diferença entre o comprimento de onda máximo de emissão e o comprimento de onda máximo de absorção ($\lambda_{emissão} - \lambda_{absorção}$). Por exemplo, para um PQ de CdSe com 5,7 nm de diâmetro o deslocamento de Stokes possui 2 meV, enquanto o mesmo material com 1,7 nm apresenta 20 meV. Esta diferença é explicada através do aumento da distância entre os estados opticamente ativos e opticamente proibido para o éxciton a medida que o PQ diminui (EFROS et al., 1996; EFROS; ROSEN, 2000).

A emissão radioativa em PQ também ocorre devido a impurezas localizadas e/ou ativadores de estados no *band-gap*, onde os defeitos estão dentro das próprias bandas. Os

defeitos podem apresentar carácter de doação, com excesso de elétrons, ou carácter receptivo, com déficit de elétrons (ISSAC; VON BORCZYKOWSKI; CICHOS, 2005). Desta forma, os elétrons ou buracos são atraídos pelos estados com excesso de carga através da atração coulombiana.

Outro tipo de processo que ocorre são os sítios de armadilha que se criam entre as bandas, aprisionando o elétron ou buraco (GFROERER, 2006). Essas armadilhas podem ser separadas como superficiais ou profundas. Os defeitos superficiais apresentam níveis energéticos próximos as bandas de valência ou de condução. Na maioria dos casos, os defeitos superficiais apresentam decaimento radioativo a energia térmica (κT) suficientemente baixas, não excitando os portadores de cargas fora dos estados de armadilha. Entretanto, os estados mais profundos possuem decaimento mais lento e não-radioativo (BERA et al., 2010).

Os níveis de defeitos na luminescência podem ser identificados através de sua energia e intensidade. Tanto a destruição espectral quanto a intensidade sofrem alterações com a presença de impurezas. A energia de excitação pode ser determinada a partir do estado excitado da amostra, apesar deste estado ter curta duração devido a termalização dos portadores de carga. O decaimento dentro do κT vibracional possuem estados excitados mais rápido do que os eventos de recombinação (GFROERER, 2006).

Os defeitos presentes na superfície dos PQ são esperados apesar da passivação, devido à grande relação entre área-volume. A concentração dos estados de armadilha na superfície é uma função da síntese e do processo de passivação, aprisionando os portadores de cargas e éxciton, degradando as propriedades ópticas e elétricas, principalmente por processos não radioativos (DJURIŠIĆ et al., 2004).

Todos estes defeitos no PQ, tanto os superficiais quanto os mais profundos, acabam diminuindo o rendimento quântico de luminescência (ϕf). O procedimento para a determinação do ϕf é a comparação entre a intensidade de emissão em função da energia absorvida, em amostras e em padrões. Segundo a IUPAC, os valores de absorbância devem ser inferiores a 0,080 no comprimento de onda de excitação e realizada a integral da área da banda de emissão (EATON, 1988). A Equação 4 relaciona as medidas de absorção e de emissão do material.

$$\phi f = \phi f_p \frac{1 - 10^{-A_p} \eta^2 I}{1 - 10^{-A} \eta_p^2 I_p} \quad (4)$$

Onde ϕf e ϕf_p é o rendimento quântico (ϕf) do PQ e do padrão (sendo p = padrão), respectivamente. A e A_p são os valores de absorbância no comprimento de onda de excitação. η e η_p é o índice de refração dos solventes e I e I_p é a integral da área de emissão.

Os valores reportados de ϕf dos PQ nem sempre conferem entre os trabalhos publicados na literatura, apresentando seis principais causas para isso: (1) diferentes metodologias de medição de ϕf , (2) mudança de fendas nas medições entre as amostras e os padrões, (3) uso de diferentes comprimentos de onda de excitação entre a primeira medida e a medida de fotoluminescência, (4) concentrações inadequadas da amostra e/ou padrão, em região onde a lei de Beer não é linear, (5) não sobreposição entre as bandas de emissão das amostras e dos padrões e (6) erros experimentais como instrumentação, variação na fonte de luz etc.

O decaimento não radioativo ocorre nos estados de armadilha, com emissão de fônons. Estes decaimentos podem ser classificados em conversão interna, conversão externa e recombinação de *Auger* (WILLIAMS; HALL, 1978). Os fenômenos de conversão interna são comumente descritos como recombinação não-radioativa, onde a energia absorvida é geralmente convertida em calor por eletronfonia. A recombinação não-radioativa também ocorre na superfície do material, devido à grande presença dos átomos estarem na superfície, entre 15 e 30% dos átomos. Os estados eletrônicos na superfície são preenchidos abaixo do nível de *Fermi*, com os elétrons do núcleo dos PQ. O acúmulo de carga na superfície gera um campo elétrico, levando a variações na banda de valência e de condução. O campo elétrico é capaz de repelir os elétrons excitados e os buracos, impedindo a recombinação radioativa, sendo este processo denominado como “camada morta” (EFROS; ROSEN, 1997; GFROERER, 2006).

O processo de recombinação de *Auger* ocorre quando o elétron excitado transfere sua energia para outro elétron, com a criação de fônons. Em PQ a recombinação de *Auger* é mais proeminente do que em materiais semelhantes na forma de *bulk*, já que a recombinação de *Auger* necessita da conservação do momento e energia (KLIMOV, 2000; WILLIAMS; HALL, 1978).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica a ser descrita está separada em duas seções para melhor compreensão do assunto, sendo a primeira se referindo à pontos quânticos e posteriormente às células fotovoltaicas.

3.1 SEMICONDUTORES NANOCRISTALINOS – PONTOS QUÂNTICOS

Pontos Quânticos (PQs) são descritos como átomos artificiais. Eles possuem dimensão tão pequena ao ponto de apresentarem um raio menor do que o raio do éxciton, os diferenciando de seus respectivos materiais *bulk*. Isso ocorre devido à quantização da energia do elétron no interior da estrutura, ocorrendo no estado fundamental ou estado excitado (BARBAGIOVANNI et al., 2014; KUCHIBHATLA et al., 2007). Estas características os deixam aptos a serem utilizados em dispositivos ópticos, eletrônicos, biológicos e sensibilizantes em células fotovoltaicas (GUI et al., 2018; MATEA et al., 2017; PU et al., 2018; SINGH et al., 2017; ZHAO et al., 2018; ZHOU; LIU; ZHANG, 2015).

A síntese de PQ é datada a mais de 2000 anos, com gregos e romanos utilizando PQ de sulfeto de chumbo (PbS) para a tintura de cabelo. Mais recentemente na história, foi utilizado vidro silicato com sulfeto de cádmio (CdS) e seleneto de cádmio (CdSe) para a coloração vermelha, porém apenas em 1932, utilizando análises de raios-X, foi descoberto que o que confere esta coloração a estes materiais são os PQs (CAPATINA, 2005; EKIMOV; ONUSHCHENKO, 1981; WALTER et al., 2006). Em 1982 foi proposto o postulado dos efeitos dos pontos quânticos em relação as suas propriedades ópticas e óptico-eletrônicas em função do seu tamanho (EFROS; EFROS, 1982). Com este conhecimento empírico, foram desenvolvidas diferentes metodologias de síntese para PQs. Suas propriedades intrínsecas ao material requerem elevado cuidado durante a síntese, pois são afetadas por diferentes fatores como tamanho, forma, defeitos, impurezas e cristalinidade (MURRAY; NORRIS; BAWENDI, 1993; SPANHEL et al., 1987).

O efeito de confinamento quântico ocorre quando o tamanho é tão pequeno ao ponto de os espaços entre os níveis energéticos excederem κT (onde κ se refere a constante de Boltzmann's e T a temperatura). Quando a diferença energética é $>\kappa T$, ocorre a restrição dos

elétrons e buracos na estrutura do PQ (YOFFE, 1993, 2001). A medida que ocorre a diminuição do tamanho dos PQs, dois principais efeitos ocorrem: O aumento da distância entre o estado fundamental e o estado excitado, com o deslocamento hipsocrômico da banda de emissão e a separação dos níveis energéticos, exibindo funções de ondas de Schrödinger semelhantes às utilizadas para descrever átomos (JANG; JUN; PU, 2003; STECKEL et al., 2006).

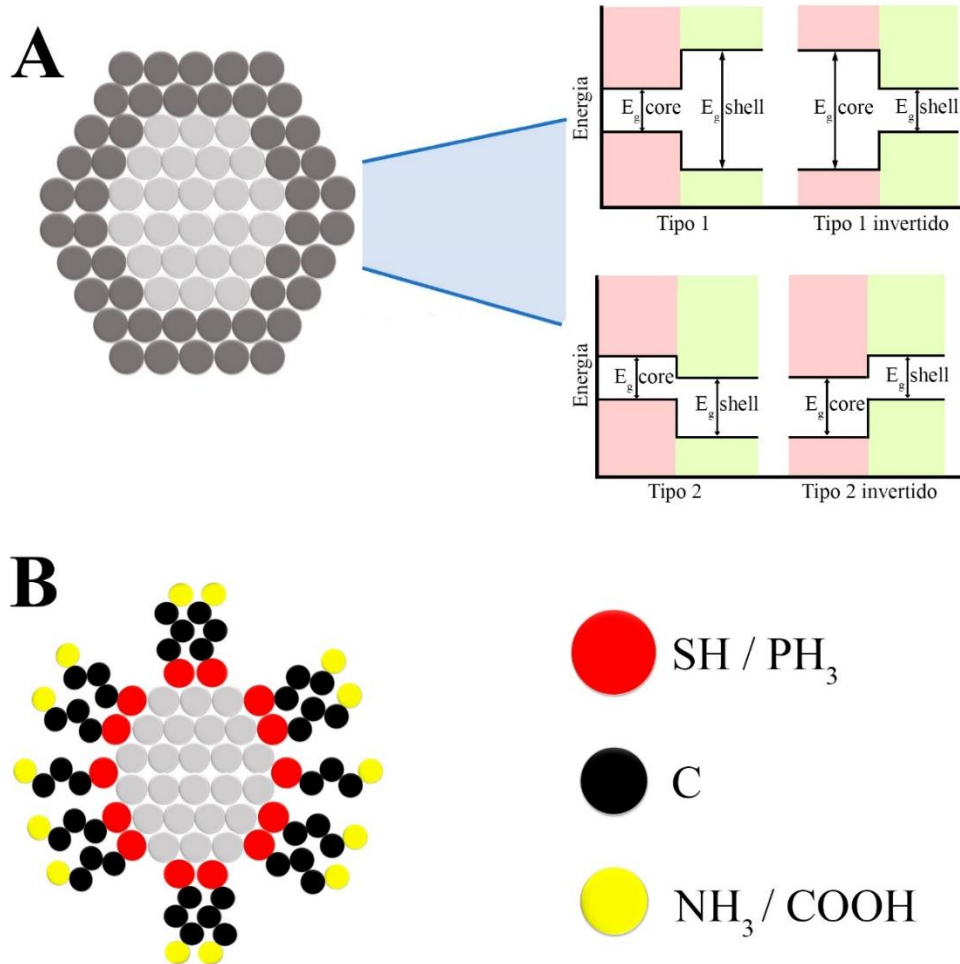
Com estas características, os PQs se classificam como semicondutores. Quando são formados pelos grupos II-VI da tabela periódica apresentam o cátion formado por zinco, cádmio e/ou mercúrio e o ânion por oxigênio, enxofre, selênio e/ou telúrio. São cristalinos e com célula unitária cúbica de face centrada (*blend* de zinco) e hexagonal. Este tipo de PQ apresenta luminescência intensa, seletiva e estreita, devido ao band-gap direto e são utilizados em dispositivos dependentes destas características, como células fotovoltaicas (YANG; HOLLOWAY; RATNA, 2003).

A superfície dos PQs é fundamental para as suas propriedades ópticas, visto que há muitos átomos nesta região. Por exemplo, para um PQ de CdS com 5 nm de diâmetro, 15% dos átomos estão na superfície (WANG; HERRON, 1991). Esta alta relação entre volume e superfície pode aumentar ou diminuir a transferência de carga, devido à alta densidade de sítios. Os estados de superfície influenciam no rendimento quântico de luminescência, intensidade de luminescência, deslocamento do pico e tempo de decaimento entre o estado excitado e fundamental (BANG; YANG; HOLLOWAY, 2006). Desta forma, podem ocorrer sítios de armadilha que se comportam como agentes redutores (elétrons) ou oxidantes (buracos). Estas reações eletroquímicas podem afetar significativamente as propriedades ópticas. Como forma de contornar este problema é realizada a passivação da superfície, aprisionando as armadilhas no núcleo. Entretanto, a passivação da superfície cria uma barreira, atuando como isolante para a condução de carga.

Os passivadores de superfície podem ter origem inorgânica ou orgânica. Os passivadores inorgânicos (Figura 2A) geralmente são formados por materiais com maior band-gap do que o PQ e recobrem a superfície, formando o *shell*, com o PQ estando no centro, sendo chamado de *core*. Geralmente estes passivadores modificam o rendimento quântico de luminescência e causam deslocamento batocrômico da banda de emissão e são divididos em tipo 1 e tipo 2, direto e invertido (CHEN et al., 2003). Esta classificação depende da forma como interagem com o PQ central, como mostrado na Figura 2A. Os passivadores orgânicos (Figura 2B) atuam na superfície do PQ, realizando ligações covalentes com o cátion e atuam simultaneamente na redução dos defeitos de superfície e como agentes estabilizantes para

suspensões coloidais. Entretanto, estes estabilizadores não são estáveis em longos períodos de tempo, ocorrendo fotodegradação com a incidência de luz UV (MA et al., 2007).

Figura 2 - Tipos de passivação de superfície de PQ



Fonte: do autor.

Nota: Passivação inorgânica (A) e passivação orgânica (B).

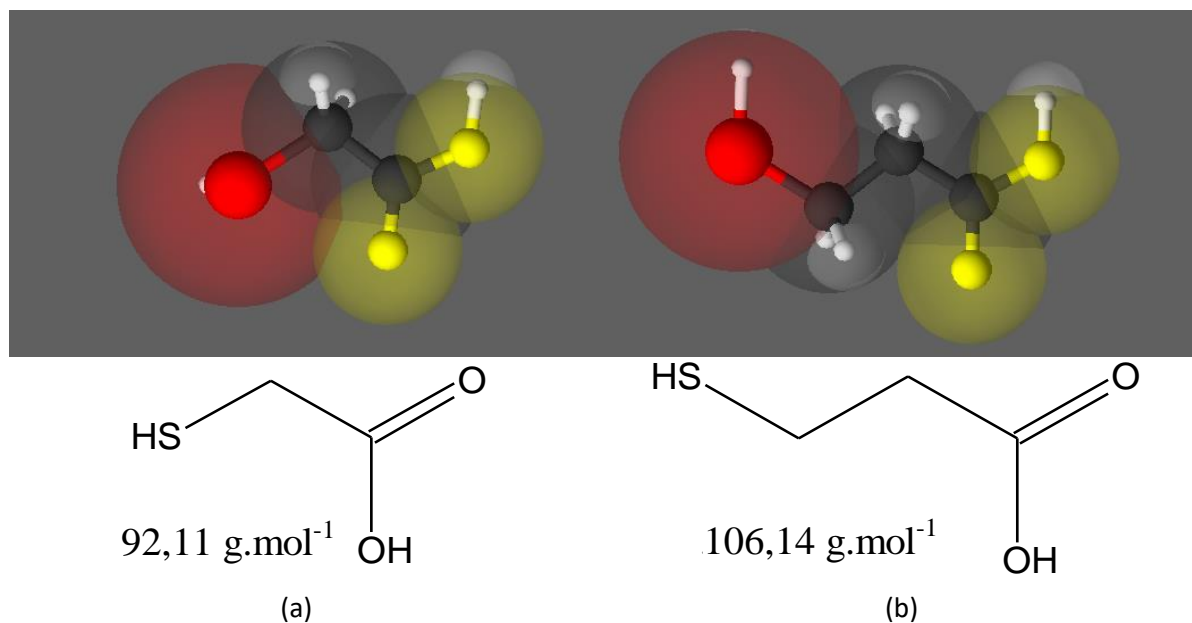
As pesquisas iniciais de síntese envolvendo estes materiais foram em meio orgânico, com temperaturas acima de 300 °C e em atmosfera inerte (JUN; JANG; CHUNG, 2006). Esta metodologia possibilitou o crescimento do PQ de forma organizada e com menos falhas em sua superfície, evitando a formação de bandas de armadilha entre as camadas de valência e de condução do semiconductor. Os PQs sintetizados em solvente orgânico apresentam rendimento quântico de até 90%, em contrapartida a síntese apresenta um elevado custo, principalmente

dos precursores e solventes, além de problemas de inflamabilidade e toxicidade à natureza e à saúde (MORADI ALVAND et al., 2019; TSURUOKA et al., 2008; WEI et al., 2016).

Estudos mais recentes têm reportado a síntese de PQs em meio aquoso, de modo a sanar estes problemas com a troca dos tóxicos solventes orgânicos pela água e ligantes de superfície menos agressivos (O'CONNOR et al., 2005; SAIKIA et al., 2017). A síntese em água também apresenta como vantagem a possibilidade de serem aplicados em células fotovoltaicas diretamente, sem a necessidade da troca de ligante e solvente (limitação apresentada na síntese em meio orgânico). Porém, tem-se enfrentado o problema da diminuição do rendimento quântico, passando de 90% em meio orgânico para rendimentos entre 20 e 60% em meio aquoso. A diminuição da temperatura de síntese, limitada pela temperatura de ebulição do solvente, juntamente com uma menor capacidade de estabilização da superfície por solventes solúveis em meio aquoso, implicam em um material com menor cristalinidade em sua estrutura, gerando defeitos na superfície e maior presença de bandas de armadilha no nanocristal formado (BOEHME et al., 2015; FLATAE et al., 2019).

Na síntese em meio aquoso, grupos polifosfatos, tióis ou fosfinas são utilizados como ligantes de superfície (LS) a fim de diminuir os defeitos da superfície dos nanocristais e evitar sua agregação, representadas na Figura 2B. Em geral, os LS apresentam uma parte não-polar (uma longa cadeia de hidrocarbonetos) e um grupo polar terminal (-SH, -PH₃, -COOH, -NH₂). Como exemplos de ligantes podemos citar o ácido tioglicólico (TGA) (Figura 3A) e o ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) (Figura 3B) (JI et al., 2008). Os ligantes devem apresentar um comportamento dinâmico “*on/off*” em torno dos nanocristais, ora permitindo o crescimento desses nanomateriais (estado “*off*”, desligados da superfície) e ora bloqueando o crescimento deles (estado “*on*”, ligados na superfície). É importante destacar que esse comportamento dinâmico pode ser fortemente influenciado principalmente pela temperatura da reação, concentração, comprimento da cadeia dos ligantes e pela escolha adequada dos solventes (JI et al., 2008; PRADHAN et al., 2007).

Figura 3 - LS para solvente aquoso



Fonte: do autor.

Nota: ácido tioglicólico (a) e ácido 3-mercaptopropiônico (b).

O MPA tem sido utilizado como agente de superfície apresentando bons resultados de rendimento quântico para PQ de CdTe, em torno de 60% (WUISTER et al., 2003). Este LS apresenta um grupo tiol –SH na ponta de sua cadeia e um ácido carboxílico na outra extremidade, podendo aumentar a estabilidade, porém dificultando o crescimento do nano cristal (NC). Para a síntese em meio aquoso, a temperatura é menor do que em meio orgânico e é necessário avaliar a concentração dos precursores e do LS, de forma a permitir o crescimento do PQ durante a síntese ao passo que também ocorra a estabilização coloidal (HUANG et al., 2014).

Com a absorção de fótons na região ultravioleta, com maior energia, os elétrons da camada de valência adquirem energia suficiente para serem excitados ao nível de energia mais alto, na camada de condução. Ao retornarem para a camada de valência, emitem fótons na região visível do espectro de luz, com menor energia. O rendimento quântico está estritamente relacionado com a quantidade de fótons que são absorvidos com a quantidade de fótons emitidos, desta forma, quanto mais próxima a quantidade de fótons emitidos fica da quantidade de fótons absorvidos, maior é o rendimento quântico (VITORETI et al., 2017).

A cor de emissão dos PQs é diretamente relacionada ao seu tamanho médio, enquanto a largura do pico de fotoluminescência é relacionada com a distribuição de tamanho. As principais técnicas para medição de tamanho dessas estruturas são a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e a microscopia de força atômica (AFM), apesar de serem técnicas precisas,

há uma baixa disponibilidade e dificuldade no preparo das amostras (MUTAVDŽIĆ et al., 2011). Para uma estimativa de tamanho é possível utilizar os dados de absorção obtidos pela espectroscopia UV-Vis. Pode-se utilizar um cálculo teórico através da Equação 5 empírica proposta por Peng *et al* (YU et al., 2003), que é reportada a correlação entre tamanho dos PQs de CdSe, CdS e CdTe obtidos por medidas de TEM pelo comprimento de onda de absorção (λ_{abs}) adquirido no UV-Vis. Com base em ajustes empíricos, foi possível obter a Equação 1 que pode determinar o tamanho dos PQs, onde que para CdTe tem-se que:

$$D = (9,8127 \times 10^{-7})\lambda_{abs}^3 - (1,7147 \times 10^{-3})\lambda_{abs}^2 + (1,0064)\lambda_{abs} - (194,84) \quad (5)$$

em que D refere-se ao diâmetro dos NC (nanocristal), em nm, e λ_{abs} ao comprimento de onda de absorção máximo da amostra.

3.2 CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR PONTOS QUÂNTICOS

Dentre as diversas formas para se converter energia solar em eletricidade, a conversão direta de luz em eletricidade através de células fotovoltaicas é o caminho mais direto, além de não produzir ruídos e permitir o acesso a regiões isoladas (VITORETI et al., 2017). O início do desenvolvimento desta tecnologia ocorreu quando, em 1839, Alexandre Becquerel observou o efeito fotovoltaico. Becquerel observou que uma fonte de luz sob uma placa de um semicondutor era capaz de fazer com que surgisse corrente elétrica dentro de um circuito. Entretanto, apenas em 1954, em uma reunião anual da *National Academy of Sciences*, foi anunciada a primeira célula solar comercial, com a pesquisa envolvendo nomes como Calvin Fuller, Gerald Pearson e Daryl Chapin (SMITH et al., 1963). A célula apresentava silício dopado positivamente e negativamente, que em contato formavam uma região com potencial que ocorria a transferência de elétrons ao ser incidida luz solar. Esta célula é conhecida como célula cristalina ou célula de primeira geração (GREEN, 2016).

As células de primeira geração foram desenvolvidas da metade do século XX até o final, com as pesquisas estando atualmente estagnadas para células cristalinas de monojunção. Entretanto, este tipo de célula já alcançou uma metodologia de fabricação que permite obter células estáveis e ter a produção em larga escala (GREEN et al., 2019). O advento de novas técnicas de fabricação diminuiu o custo por watt gerado, porém ainda é mais caro do que fontes tradicionais como carvão e gás natural, além de possuírem estrutura rígida e pesada

(Technology Roadmap: Solar Photovoltaic Energy, 2010). Com isto, foram abertas brechas para novas tecnologias de fotoconversão, como as de filmes finos.

As células solares de filmes finos, ou células de segunda geração, são células que possuem filmes de materiais semicondutores, como CdTe, CIS (Cu-In-S), CIGS (Cu-In-Ga-S) e silício amorfo (POLMAN et al., 2016). Os filmes apresentam espessura de 300 a 5000 nm, tendo certo grau de flexibilidade, transparência e baixo peso. São excelentes opções para projetos arquitetônicos, apesar da eficiência ser menor do que as células de primeira geração (KHATOUN; ZEADALLY, 2016; MATSUMOTO et al., 1984; POWALLA et al., 2013).

Na década de 90, Michael Gratzel desenvolveu o conceito da utilização de um semicondutor de largo de band-gap, como o TiO_2 , juntamente como um agente sensibilizante para captação da luz solar e excitação do elétron. Primeiramente foram utilizados corantes a base de rutênio (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991). Com este pioneirismo, surgiram um grande número de pesquisas na síntese de novos corantes e, posteriormente, a substituição por PQ e outros materiais, como perovskitas (JUN; CAREEM; AROF, 2013; KOUHNAVARD et al., 2014; VITORETI et al., 2017). Esta concepção de célula é classificada como células emergentes e/ou de terceira geração. Possuem, teoricamente, a capacidade de ultrapassarem o limite teórico de S-Q, onde algumas células de terceira geração já ultrapassam os 25% de eficiência.

A utilização de PQ como agentes sensibilizantes iniciou-se com a utilização de PQ de CdSe, CIS, PbS e CdS (CHEBROLU; KIM, 2019). A sensibilização utilizando CdSe pode ser feita apenas com o PQ, quanto com a cosensibilização com PQs de ZCISe (Zn-Cu-In-Se), atingindo valores de eficiência de 5,34 e 12,56%, respectivamente (WANG et al., 2018). Para as células construídas a base de CIS (Cu-In-S) os valores atingem 7,04%, enquanto que o CISE (Cu-In-Se) atingem até 8,10% (KIM et al., 2015; YE et al., 2017). Dentre as QDSSC, do inglês *Quantum Dots Sensitized Solar Cells*, as células sensibilizadas com PbS apresentam valores de eficiência de até 7,19% (JIAO et al., 2016). Para as células com apenas CdS como sensibilizante apresentam valores de eficiência de 3,14%, porém ao realizar misturas com outros PQs, como de CdSe apresenta valores de 3,56% de eficiência (JUSTIN RAJ et al., 2014).

Apesar da ampla utilização de CdTe como material sensibilizante em células solares de filmes finos, em QDSSC os PQ de CdTe ainda são pouco utilizados, principalmente isoladamente (CHEBROLU; KIM, 2019). Podendo, em misturas com CdSeS, apresentar valores de eficiência de 7% (YANG; ZHONG, 2016).

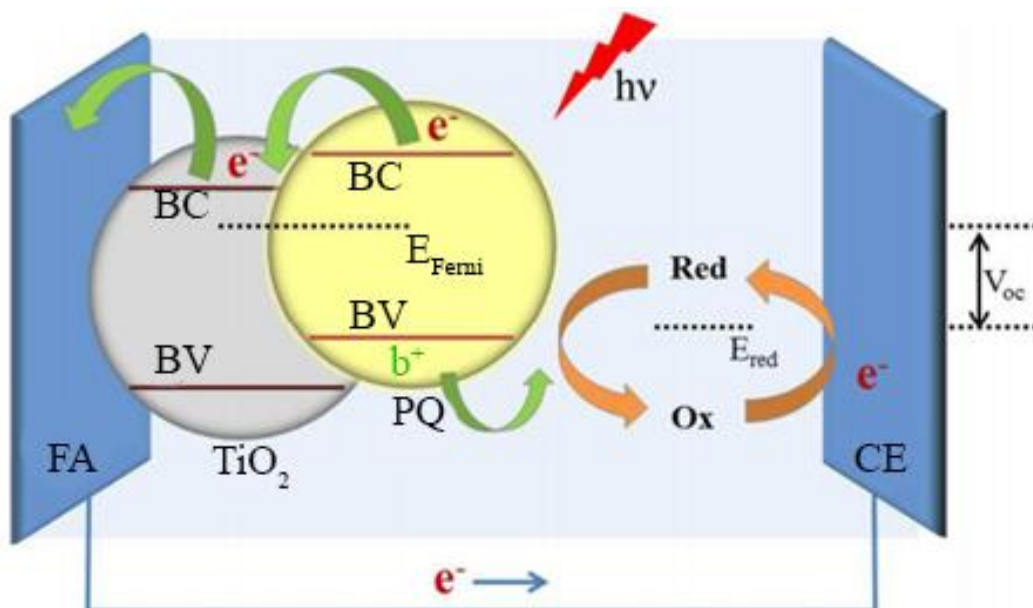
O emprego de PQs como agentes sensibilizantes se justifica por essas nanopartículas apresentarem alto rendimento quântico de fotoluminescência, elevado coeficiente de absorvidade molar e espectro de absorção abrangendo uma larga faixa do espectro

eletromagnético. Além disso os PQs podem emitir radiação em vários comprimentos de onda, sendo necessário apenas uma única fonte monocromática para excitação, apresentando espectro de emissão simétrico, estreito e ajustável ao tamanho da nanopartícula (LEE et al., 2014; MURRAY; NORRIS; BAWENDI, 1993; ZHANG; CLAPP, 2011).

Além destas propriedades, os PQs podem emitir até três elétrons por fóton absorvido, a múltipla geração de éxcitons (MEG) (POLMAN et al., 2016). Essa característica permite uma eficiência muito alta, em teoria, com a possibilidade de ultrapassar os limites teóricos de eficiência de Shockley e Queisser (S-Q), que limita a eficiência máxima que uma célula convencional a base de silício poderia alcançar, associando, dessa forma, elevada eficiência com baixo custo (JEAN et al., 2015; MACHADO; MIRANDA, 2015).

Os componentes de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos, QDSSC, são formados por: um fotoanodo, que representa o eletrodo de trabalho da célula. O fotoanodo é constituído por uma fina camada condutora, como o óxido de estanho dopado com flúor (FTO), que é depositada uma camada mesoporosa de um semicondutor de alto *band gap* (por exemplo TiO_2), sobre a camada do semicondutor é realizada a sensibilização por adsorção dos PQs. Esse fotoanodo é colocado em contato com um eletrólito, ou transportador de buracos, formado por um par redox, e por fim é acoplado com o contra eletrodo (JUN; CAREEM; AROF, 2013). A Figura 4 apresenta o esquema geral de uma QDSSC.

Figura 4 - Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento de uma QDSSC



Fonte: Figura adaptada de MENG; CHEN; THAMPI, 2015.

3.3 ÓXIDO DE SEMICONDUTOR DE LARGO *BAND GAP*

O semicondutor de largo *band gap* é um dos principais componentes da QDSSC, pois além de funcionar como um substrato para adsorver o sensibilizador, atua também no transporte de elétrons. Nas Células Solares (CS), o TiO_2 é o semicondutor que mais tem sido estudado e aplicado, obtendo melhores resultados de eficiência de conversão, entre 12 e 13% (JUN; CAREEM; AROF, 2013; KALYTCHUK et al., 2016). Entretanto outros óxidos de metais semicondutores têm sido investigados, por exemplo, ZnO , SnO_2 e Nb_2O_5 e WO_3 . O SnO_2 possui algumas vantagens em relação ao TiO_2 , como a maior mobilidade de elétrons, de $\sim 100\text{-}200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $< 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, sugerindo um rápido transporte de elétrons fotoinjjetados ao óxido condutor transparente. Além disso, ele possui um maior valor de *band gap*, 3,6 eV, quando comparado ao valor de 3,2 eV para o TiO_2 , resultando em uma menor sensibilidade de degradação à radiação UV, com a tendência de se obter células com maior estabilidade a fotodegradação (KALYTCHUK et al., 2016).

Pesquisas sobre cada um dos componentes do dispositivo fotovoltaico têm sido realizadas com o propósito de aumentar a eficiência das QDSSCs, sendo o fotoanodo um destes objetos de estudo. Diversos materiais têm sido estudados quanto à sua integração com os óxidos de metais semicondutores, como, por exemplo, nanotubos de carbono (CHEN et al., 2010; LEE et al., 2008) e óxido de grafeno (LIGHTCAP; KAMAT, 2012). A dopagem do TiO_2 com outros metais, como cobre e cobalto, também vem sendo utilizada visando aumentar o transporte de elétrons. O estado de superfície destes materiais semicondutores tem forte influência no transporte dos portadores de carga, uma vez que as armadilhas de superfície limitam o transporte eletrônico (WANG et al., 2006). A dopagem destes semicondutores pode permitir um transporte mais rápido dos buracos, reduzindo a densidade de armadilhas de superfície (KANG et al., 2011; YAMAMOTO et al., 2013). Desta forma, esta é uma área abrangente para exploração com o intuito de melhorar a eficiência de fotoconversão (VITORETI et al., 2017).

Neste trabalho, foi pretendido sintetizar e caracterizar PQ de CdTe em meio aquoso e em misturas de água:glicerina e água:PEG, realizando um controle do tamanho dos pontos quânticos através do monitoramento do tempo de síntese, pH, LS, relação de LS/precursores e a diferença da temperatura da síntese. Também foi objeto de estudo melhorar as propriedades estruturais, ópticas e, principalmente, o rendimento quântico de fotoluminescência para serem aplicados em QDSSCs. As QDSSCs montadas foram otimizadas com diferentes metodologias de deposição do semicondutor de largo *band gap* (TiO_2) e de diferentes maneiras de realizar a sensibilização com o PQ.

4 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi o preparo de fotoanodos a base de TiO_2 sensibilizados com pontos quânticos para aplicação em células fotovoltaicas. A síntese de PQ de CdTe foi otimizada para obtenção de melhores propriedades ópticas, como rendimento quântico de fotoluminescência, visando a construção de células fotovoltaicas com maior eficiência e estabilidade a ciclos de claro e escuro.

Para tal, os parâmetros de tempo de síntese, ligante de superfície, solvente e proporção molar Cd:LS foram investigados para verificar a influência destes nas propriedades ópticas dos PQ obtidos. Para os dispositivos de fotoconversão foi realizada a sensibilização com PQ de CdS como parâmetro de montagem para as demais células sensibilizadas com PQ de CdTe, sendo investigado o método de deposição por gotejamento e por imersão.

5 METODOLOGIA

A metodologia de síntese, preparo dos componentes das células fotovoltaicas, suas respectivas caracterizações e materiais utilizados estão descritos nos próximos itens.

5.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho

Material	Empresa
Cloreto de cádmio ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98%)	Sigma - Aldrich
Telurito de sódio (Na_2TeO_3 , 99%)	Sigma - Aldrich
Ácido 3-mercaptopropiônico (MPA)	Sigma - Aldrich
Ácido tioglicólico (TGA)	Sigma- Aldrich
Borohidreto de sódio (NaBH_4)	Nuclear
Sulfeto de sódio (Na_2S)	Sigma - Aldrich
Enxofre (S)	Sigma - Aldrich
Nitrato de zinco $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Sigma - Aldrich
Pasta de TiO_2 nanoestruturado 18 NR-T	Dyeson
Pasta de TiO_2 ativa (15-20 nm)	Solaronix
Pasta de TiO_2 dispersiva (200 nm)	Solaronix
Vidro condutor FTO	Sigma - Aldrich
Liga latão 260	-
Parafina plástica	Parafilm
Glicerina ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)	Proquímios
PEG 1500 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Sigma - Aldrich
[Bmim] BF_4	Sigma - Aldrich
Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)	Alphatec
Álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)	Proquímios
Ácido clorídrico (HCl)	Sigma – Aldrich
Ácido nítrico (HNO_3)	Biotec
Água Milli-Q	Milipore

Fonte: do autor.

Os materiais foram utilizados conforme recebidos, sem nenhum tipo de pré-tratamento.

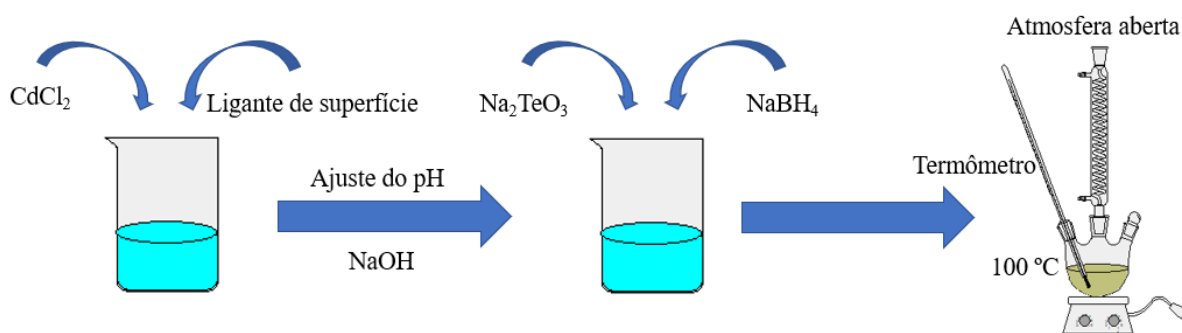
5.2 SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS

A síntese de CdTe foi realizada via aquosa, obtendo uma solução coloidal contendo os PQs. A síntese de CdS foi realizada em uma solução de água + metanol, com os pontos quânticos sendo formados diretamente na superfície do semiconductor. Os tópicos a seguir mostram em mais detalhes as respectivas sínteses.

5.2.1 CdTe

Os pontos quânticos de CdTe sintetizados foram realizados via *one-pot* (WANG; LIU, 2012a). A princípio foram adicionados 0,4 mmol de cloreto de cádmio (CdCl_2) juntamente com 0,8 mmol do ligante de superfície (TGA ou MPA) em um béquer contendo 80 mL de água milli-Q. Em seguida ajustou-se o pH em 10,0, com o auxílio de NaOH 0,20 mol L⁻¹ e então adicionou-se o telurito de sódio (Na_2TeO_3), em proporção 1:20 entre Te-Cd, e por fim, 0,1 mmol do agente redutor borohidreto de sódio (NaBH_4). A mistura foi vertida em um balão de três bocas, onde foi acoplado um condensador, um termômetro e a última foi vedada de forma que alíquotas pudessem ser retiradas a cada 30 min, em um total de 2 h de síntese. A Figura 5 apresenta esquematicamente a metodologia da síntese realizada.

Figura 5 - Esquema de montagem da síntese de CdTe one-pot

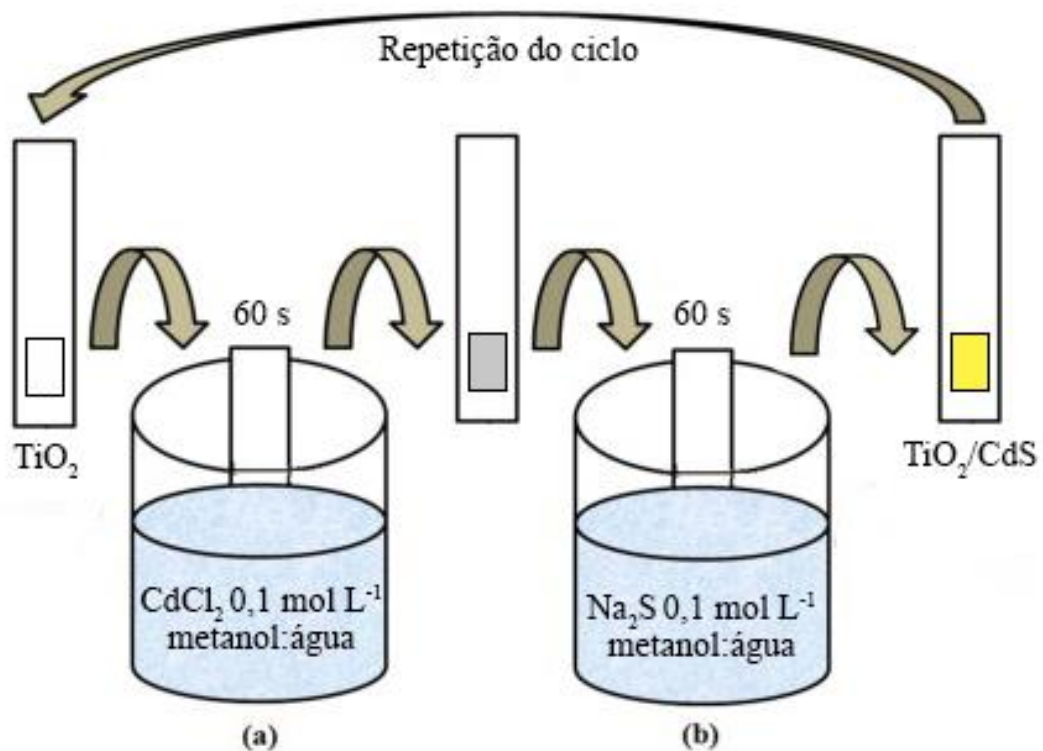


Fonte: do autor.

5.2.2 CdS

A síntese de CdS foi realizada via SILAR (PATHAN; LOKHANDE, 2004), onde o ponto quântico sendo formado diretamente na superfície do semiconductor. Desta forma uma placa de vidro condutor (FTO), onde já havia sido depositado o semiconductor TiO_2 , foi mergulhada em uma solução de CdCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em metanol:água 1:1 v/v durante 60 s. Em seguida a placa foi retirada da solução, lavada com metanol e mergulhada em uma solução de Na_2S $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em água:metanol 1:1 v/v, por 60 s. O mergulho nas duas soluções forma um ciclo SILAR, foram realizados 5 ciclos em cada placa. Após a formação do CdS, foi formada uma camada de ZnS na superfície para proteção da ação do eletrólito e evitar recombinação. Esta camada foi realizada mergulhando a placa em uma solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em água:metanol 1:1 v/v durante 60 s, retirada, lavada e mergulhada na solução de Na_2S por 60 s, formando um ciclo de ZnS, foram realizados dois ciclos. A Figura 6 apresenta um resumo da metodologia empregada na realização da síntese de CdS.

Figura 6 - Esquema do método SILAR para formação do ponto quântico de CdS



Fonte: Figura adaptada PATIL; JAGADALE; LOKHANDE, 2012.

Nota: Sendo a solução (a) de CdCl_2 na formação do CdS e de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ na formação de ZnS, e a solução (b) de Na_2S .

5.3 MONTAGEM DO DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO

Os dispositivos foram preparados pela união de três partes: Fotoanodo, onde ocorre a absorção do fóton e liberação do elétron para o circuito; Eletrólito, que regenera o elétron excitado no fotoanodo através de uma reação de oxi/redução; e o Contra eletrodo, que recebe o elétron após o trabalho realizado e o retorna ao sistema em reação com o eletrólito. Os tópicos a seguir mostram a montagem dos componentes.

5.3.1 Fotoanodo

Para a montagem do fotoanodo, utilizou-se placas de vidro condutor com resistividade de 8 ohm/sq de 3,2 mm de espessura. O procedimento pré deposição do TiO₂ inicia-se com subsequentes lavagens, na seguinte ordem. Lavagem com detergente, com submersão em solução de detergente e água deionizada durante 10 min em banho ultrassônico. A lavagem é repetida substituindo o detergente por álcool etílico, durante 15 minutos em banho ultrassônico. Após as lavagens realizadas, a camada de TiO₂ foi depositada pela técnica de *doctor-blade* e por *screen printing*.

5.3.1.1 Deposição por *doctor-blade*

A técnica de *doctor-blade* consistiu em realizar a deposição da camada ativa e a camada dispersiva de TiO₂. A sensibilização da camada ativa foi depositada isolando-se um espaço no substrato de FTO com o auxílio de uma fita (3M, Scotch Tape) e depositada uma pasta de TiO₂ comercial da Solaronix, com tamanho médio de partícula entre 15 e 20 nm. Após a deposição as fitas foram retiradas e o substrato levado ao forno tipo mufla para tratamento térmico, realizado em 400, 450 e 500 °C, por 15 min em cada patamar e rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Em seguida foi realizada a deposição da camada dispersiva sob a camada ativa. A deposição foi idêntica a realizada para a camada ativa, porém com a troca da pasta de TiO₂, com a nova pasta contendo partículas de TiO₂ com tamanho médio de 200 nm.

5.3.1.2 Deposição por *Screen-printing*

Uma pasta comercial de nanopartículas de TiO₂ (Dyeson 18 NR-T) foi depositada em spots com área de 0,196 cm² com auxílio de um equipamento na superfície do vidro condutor e aquecido a 125 °C durante 6 minutos, este procedimento foi realizado três vezes. Após a deposição, a sinterização das nanopartículas na forma anatase foi realizada aquecendo-se os filmes de TiO₂ por 5 min a 325 °C, 5 min a 375 °C, 15 min a 450 °C e 15 min a 500 °C (SAMPAIO et al., 2017).

5.3.2 Eletrólito

Como eletrólito foi utilizado um par redox formado por S/S²⁻. Foi preparada uma solução aquosa com concentração de 1 mol.L⁻¹ de Na₂S e S e mantida ao abrigo da luz até a utilização na montagem dos dispositivos(CHEN et al., 2013).

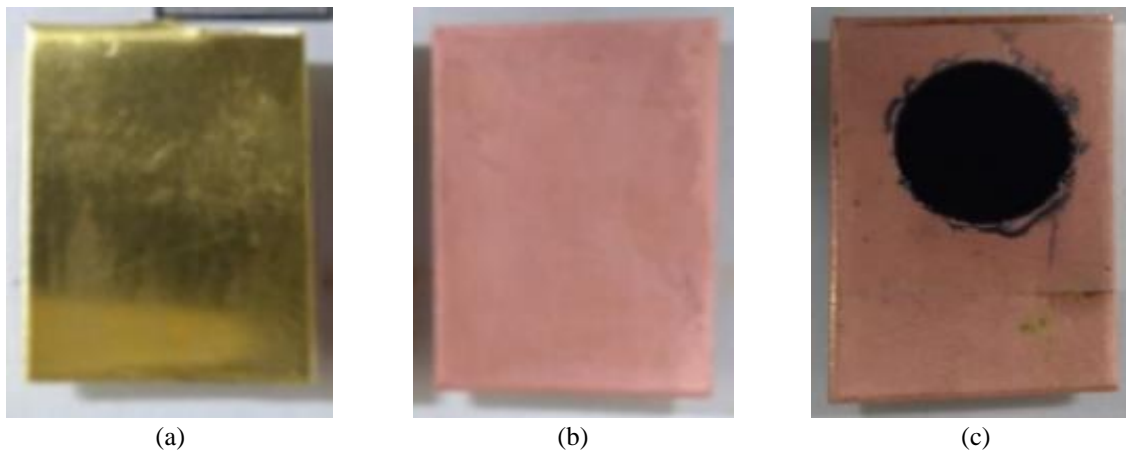
5.3.3 Contra eletrodo

Uma liga de latão 260 foi utilizada como contra eletrodo composta por 70% de cobre e 30% de zinco. A chapa de latão foi cortada do tamanho adequado para a utilização no dispositivo e realizado o tratamento em ácido clorídrico a quente para a retirada da camada de óxido na superfície e exposição da liga de latão, como é mostrado na Figura 7.

Posteriormente, foi colocada uma camada de parafina plástica com um furo no centro, de modo a delimitar o espaço que o eletrólito ocupou. Além desta função, atua como vedante e impede o curto-circuito pelo contato direto entre os dois eletrodos. Ao ser adicionado o

eletrólito no latão, ocorre a formação de sulfeto de cobre II (CuS), conforme é mostrado na Figura 7, indicando que o contra eletrodo está pronto para ser utilizado na célula.

Figura 7 - Contra eletrodo de latão



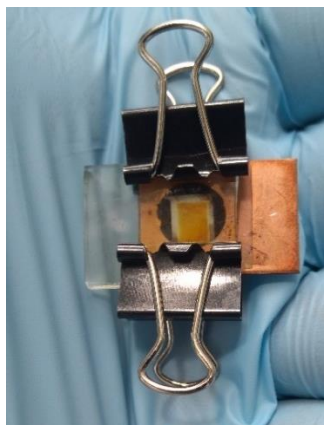
Fonte: do autor.

Nota: Em (a) o contra eletrodo antes do tratamento ácido, em (b) após o tratamento com ácido e em (c) o contra eletrodo com a camada de parafina plástica e o eletrólito.

5.3.4 Célula fotovoltaica

O dispositivo de fotoconversão foi montado com dois eletrodos colocados frente a frente, com o eletrólito entre os dois, formando uma estrutura tipo sanduíche. Prendedores de papel foram utilizados para manter o sistema estável, como mostrado na Figura 8, para que fossem realizadas as medidas de curvas de potencial e cronoamperometria.

Figura 8 - Montagem de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos



Fonte: do autor.

5.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

As metodologias utilizadas na caracterização dos materiais estão descritas neste tópico.

5.4.1 Espectroscopia de absorção UV-Vis

As análises de UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV-2550 da Shimadzu. O equipamento conta com lâmpada de tungstênio e deutério como fonte de radiação e realiza varredura de 200 a 900 nm usando duplo feixe. Para as medidas de absorção dos pontos quânticos foi utilizado o modo varredura, com leitura realizada entre 300 e 700 nm.

5.4.2 Espectroscopia de fotoluminescência

Para as medidas de emissão foi utilizado um fluorímetro X da Cary Eclipse. Foi utilizado o comprimento de onda de 355 nm para a excitação das amostras e a emissão da luminescência coletada entre 400 e 700 nm.

5.4.3 Determinação do rendimento quântico de luminescência (Φ_f)

O rendimento quântico de luminescência (Φ_f) foi realizado conforma descrito por(VALE et al., 2015). Que consiste em realizar análise de absorção no UV-Vis e de fotoluminescência de soluções em diferentes concentrações do ponto quântico e comparar com diferentes concentrações do padrão, rodamina 6G (95 % Φ_f). As medidas de UV-Vis foram realizadas em 355 nm, registrando a absorção neste comprimento de onda, e a luminescência entre 400 e 800 nm, sendo registrado a área sob a curva. Os dados foram plotados em um sistema cartesiano onde o eixo da abscissa representava a absorção e o eixo da ordenada representa a emissão em diferentes concentrações. Após a regressão linear de cada reta

passando pelo ponto (0,0), foi realizada a relação entre o coeficiente angular entre o ponto quântico e o padrão, conforme a Equação 6.

$$\phi f \left(\frac{A_{PQ}}{A_{rodamina}} \times 100 \right) \times 0,95 \quad (6)$$

5.4.4 Precipitação seletiva

Após a síntese de CdTe, em meio aquoso, foi realizada a etapa de purificação. A purificação ocorre por precipitação seletiva, com a adição de um solvente miscível em água e insolúvel para os pontos quânticos. Desta forma, foi adicionado acetona entre 2 e 3 vezes da solução aquosa de CdTe, até que ocorra o turvamento. Transferiu-se a solução para tubos tipo Falcon e centrifugou a 3000 rpm por 8 minutos, precipitando os PQ. O sobrenadante foi descartado e foi realizada a lavagem com acetona por mais duas vezes. Ao final, foi seco à 40 °C por 24 horas.

5.4.5 Espectroscopia de infravermelho

As medidas de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho Nicoleti S50 FTIR acoplado ao Pike Gladi ATR Technologies (Thermo Scientific, EUA), com a amostra diretamente sob o cristal (feixe de infravermelho), com resolução 4 cm⁻¹, 128 scan e limite entre 4000 e 500 cm⁻¹, o equipamento está localizado no Laboratório de Análises Químicas de Fármacos, na Universidade Federal de Alfenas – Minas Gerais.

5.4.6 Difração de raios X

Os difratogramas de raios-X de pó foram obtidos utilizando-se o equipamento Rigaku, modelo Última IV, com CuK,α = 1,54051 Å entre o intervalo (2θ): 10 – 80° com passo de

0,01°. As medidas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

5.4.7 Determinação do tempo de meia-vida

Para a medida de decaimento de luminescência foi utilizado um espectroscópio PicoQuant Fluotime 300, utilizando um laser de diodo como fonte de excitação (LDH-P-C-375B, 40 MHz e pulso de 52 ps) controlado por um driver PDL-820. As medidas foram realizadas no Complexo Laboratorial Nanotecnológico (CLN) da Universidade Federal do ABC – UFABC.

5.4.8 Determinação do potencial zeta de superfície

As medidas de potencial zeta foram realizadas em um equipamento Zetasizer Nano ZS, da Malvern, com laser He-Ne 633 nm com potência de 4 mW. Foi realizada titulação entre o pH 3,0 e 12,0, sendo realizadas no mínimo 3 medidas de carga de superfície em cada pH. As medidas foram realizadas no Laboratório de Sistemas de Liberação de Fármacos.

5.4.9 Dynamic Light Scattering (DLS)

A análise de espalhamento de luz dinâmico, do inglês *Dynamic Light Scattering*, ou DLS foi realizado em um equipamento Zetasizer Nano ZS, da Malvern, com laser He-Ne com comprimento de onda de 633 nm e potência de 4 mW, com a medida coletada com o auxílio do sistema NIBS, com ângulo de 173°. As medidas foram realizadas no Laboratório de Sistemas de Liberação de Fármacos.

5.4.10 Análise termogravimétrica

As medidas foram obtidas utilizando um equipamento da marca T.A. Instruments – Q600, sendo as análises realizadas com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera inerte (100 mL min^{-1}) e em gás sintético (100 mL min^{-1}), com massa inicial em torno de 2 mg. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Química – LabIQ, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

5.4.11 Microscopia eletrônica de transmissão

As microscopias eletrônicas de transmissão com alta resolução (HRTEM) foram coletadas através de um microscópio JEOL-2100 operado em 200 kV. As amostras de CdTe foram diluídas em uma solução 0,05 % de BSA e colocadas em um grid de cobre com malha de carbono (3-4 nm) (CUI et al., 2012). As medidas foram realizadas no Laboratório de Microscopia da Universidade de São Paulo - USP.

5.4.12 Perfilometria

A análise de Perfilometria foi realizada para medição da espessura do filme de TiO_2 preparado, foram avaliadas utilizando um perfilômetro da KLA Tencor – modelo P7. Este equipamento é capaz de realizar medidas de espessura da ordem de nanômetros até décimos de milímetros. As medidas foram realizadas no Complexo Laboratorial Nanotecnológico (CLN) da Universidade Federal do ABC – UFABC.

5.4.13 Curvas de densidade de corrente *versus* potencial

O desempenho dos dispositivos montados foi avaliado através da análise de densidade de corrente *versus* potencial frente à irradiação solar simulada, obtendo parâmetros como densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (ff) e eficiência global (η). Para a realização deste experimento foi utilizado um simulador solar da Newport modelo 96000 com um filtro adequado para simular a luz solar com espectro A.M. 1.5G. A intensidade de luz na amostra foi ajustada em torno de 100 mW cm^{-2} , medida com um *powermeter* da Newport modelo 842-PE acoplado a um detector de intensidade luminosa 818-P-001-12. As curvas de densidade de corrente *versus* potencial foram determinadas pela aplicação de potencial do zero até o de circuito aberto, com passo de $0,05\text{V}$ e leitura da corrente correspondente a cada potencial aplicado usando uma fonte de potência da Keithley, modelo 2410. As medidas foram realizadas no Complexo Laboratorial Nanotecnológico (CLN) da Universidade Federal do ABC – UFABC.

5.4.14 Cronoamperometria

As medidas de cronoamperometria foram realizadas utilizando um simulador solar da Newport modelo 9600 com um filtro adequado para simular a luz solar com espectro A.M 1.5G. A intensidade de luz na amostra foi ajustada em torno de 100 mW cm^{-2} , medida com um *powermeter* da Newport modelo 842-PE acoplado a um detector de intensidade luminosa 818-P-001-12. A medida consistiu em aplicar potencial zero e realizar ciclos com 1 minuto de presença e 1 minuto de ausência de luz sob a amostra, ao longo de 15 minutos. Os desempenhos dos dispositivos analisados foram registrados por um potenciostato da Autolab modelo. As medidas foram realizadas no Complexo Laboratorial Nanotecnológico (CLN) da Universidade Federal do ABC – UFABC.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos nas análises dos materiais obtidos durante este estudo. Estarão divididos primeiramente na apresentação dos resultados da síntese de pontos quânticos de CdTe e, posteriormente, na montagem das células fotovoltaicas.

6.1 PONTOS QUÂNTICOS

A síntese em meio aquoso tem apresentado desafios em obter PQ com propriedades ópticas semelhantes aos sintetizados em meio orgânico, devido ao aumento dos defeitos de superfície e consequente diminuição do rendimento quântico. Desta forma, primeiramente foram realizadas variações na síntese de CdTe em relação ao solvente, ligante de superfície, pH e proporção molar entre o cádmio (Cd) e o ligante de superfície (LS). Esta etapa teve como principal objetivo identificar qual variável é mais influente na qualidade das propriedades ópticas dos pontos quânticos obtidos. A Tabela 2 agrupa de forma resumida as condições avaliadas.

Tabela 2 - Condições de síntese de CdTe testadas

LS	Proporção molar Cd:LS	Solvente	Temperatura °C	pH	Proporção molar Te:Cd
MPA	1:2	Água	96,7	10	1:20
MPA	1:2	Água + Glicerina	102,6	10	1:20
MPA	1:2	Água + PEG 1500	97,2	10	1:20
TGA	1:2	Água	96,4	10	1:20
TGA	1:2	Água + Glicerina	103,0	10	1:20
TGA	1:2	Água	96,6	9,5	1:20
TGA	1:2	Água	96,5	10,5	1:20
TGA	1:1,5	Água	96,5	10	1:20
TGA	1:2	Água	96,6	10	1:20
TGA	1:2,5	Água	96,2	10	1:20
TGA	1:3	Água	96,4	10	1:20

Fonte: do autor.

6.1.1 Influência do solvente

O estudo da síntese de pontos quânticos foi iniciado utilizando ácido mercaptopropiônico (MPA) como LS em proporção molar de 1:2 entre Cd:LS, em pH 10 e proporção molar 20:1 entre Cd:Te. Como forma de avaliar a influência do solvente nas propriedades ópticas dos pontos quânticos obtidos, a síntese foi realizada em 4 meios diferentes: água; água + glicerina 1:1 v/v; água + PEG 1500 g.mol⁻¹ 1:1 v/v; água + [Bmim]BF₄ 1:1 v/v. Foram realizadas as análises de UV-Vis e fotoluminescência, podendo extrair informações como estimativa do tamanho, distribuição de tamanho (FWHM), deslocamento de Stokes e rendimento quântico. A Tabela 3 mostra os principais resultados obtidos em função do tempo de síntese.

Tabela 3 - Dados de variação do solvente na síntese de CdTe

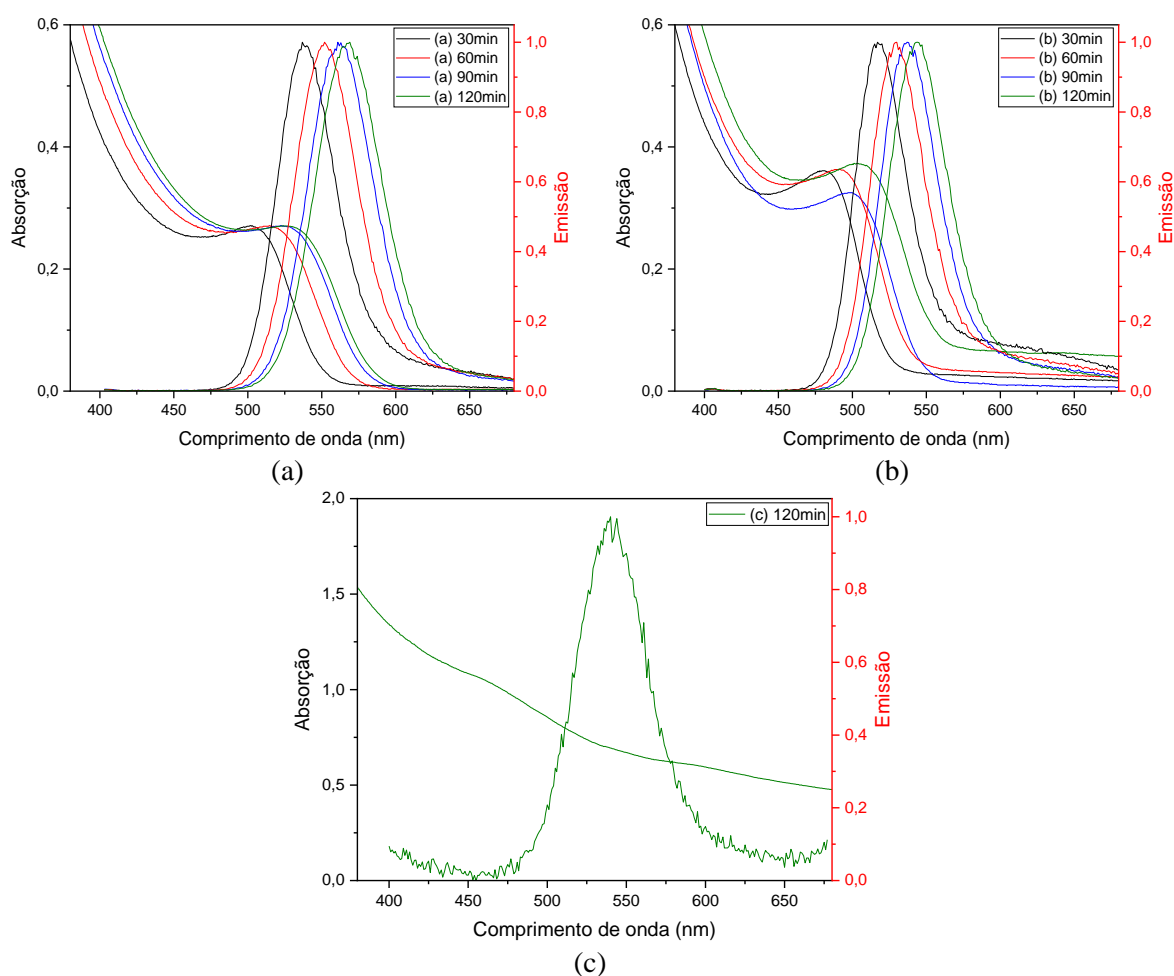
Solvente	Tempo de síntese (min)	Tamanho (nm)	Stokes (nm)	FWHM (nm)	Φf (%)
Água	30	2,41	35,56	47,42	5,00
	60	2,71	36,68	50,67	12,03
	90	2,88	37,75	52,81	21,20
	120	2,94	40,95	54,26	28,90
Água + Glicerina	30	1,71	36,52	41,15	13,69
	60	2,06	39,01	44,29	11,20
	90	2,31	37,96	46,20	20,48
	120	2,47	39,07	46,82	26,92
Água + PEG 1500	30	-	-	-	0,01
	60	-	-	-	0,35
	90	-	-	-	0,70
	120	-	-	53,06	0,99
Água + [Bmim]BF ₄	30	-	-	-	-
	60	-	-	-	-
	90	-	-	-	-
	120	-	-	-	-

Fonte: do autor.

Não foi possível obter PQ na síntese em meio de água + [Bmim]BF₄, ocorrendo a oxidação precoce do material e sua precipitação na forma de óxido de cádmio. A síntese em água + PEG 1500 g.mol⁻¹ ocorreu de forma mais lenta do que os demais meios reacionais, sem

exibir picos de absorção e emissão característicos da formação do PQ. Esta baixa formação pode estar ligada a interação do PEG com o LS, que apresentou estabilização estérica muito elevada nos PQs, impedindo o seu crescimento. Os melhores resultados foram observados na síntese realizada em água e em água + glicerina, com valores semelhantes de rendimento quântico, deslocamento de Stokes e largura a meia-altura, porém com maior diferença no tamanho dos pontos quânticos obtidos. A relação para isto pode estar ligada ao estado *on/off* do ligante de superfície, onde a presença da glicerina tenha deixado o MPA mais tempo no estado “*on*”, desacelerando a formação dos pontos quânticos, resultando em pontos quânticos menores e mais homogêneos. A Figura 9 apresenta os espectros de absorção e de emissão para os tempos de síntese coletados nas respectivas sínteses.

Figura 9 - Comparação entre os espectros de UV-Vis (Absorção) e de fotoluminescência (Emissão) para diferentes solventes



Fonte: do autor.

Nota: água (a), água + glicerina (b) e água + PEG 1500 (c), nos tempos de síntese de (—) 30 minutos, (—) 60 minutos, (—) 90 minutos e (—) 120 minutos.

Nos gráficos dos espectros obtidos do material, foi possível notar um deslocamento entre o pico máximo de absorção e de emissão, seguindo a lei de Stokes, que define como deslocamento de Stokes a diferença entre o pico máximo de absorção com o pico máximo de emissão. É relatado na literatura que quanto maior o rendimento quântico, menor é o deslocamento de Stokes para pontos quânticos de CdTe (ROGACH et al., 2007).

O motivo para a existência desta diferença se dá pelos processos envolvidos no fenômeno de emissão destes materiais, que se baseiam em dois tipos: (1) a recombinação entre o elétron que é excitado da banda de valência até a banda de emissão e o buraco formado no lugar que o elétron ocupava; (2) elétrons que decaem para as bandas de armadilha, que são regiões entre a banda de valência e a banda de condução, em processo não-radioativos, e então, os elétrons decaem da banda de armadilha para a banda de valência por um processo radioativo (VITORETI et al., 2017).

6.1.2 Influência do ligante de superfície

Foi realizado o estudo da troca do ligante de superfície, substituindo o MPA por TGA, tanto no meio reacional formado apenas por água, quanto no meio formado por água + glicerina, nas mesmas condições do estudo anterior. A estrutura do ácido mercaptopropiônico possui uma metila a mais do que o ácido tioglicólico, o que proporciona um efeito estérico mais pronunciado, cujas estruturas foram apresentadas na Figura 3. Por outro lado, o efeito de densidade de carga consegue induzir a um efeito eletrostático mais forte em toda a cadeia do ácido tioglicólico quando ocorre a desprotonação do ácido carboxílico (pKa 8,43), condição em que a síntese foi realizada. A Tabela 4 apresenta os principais dados obtidos na síntese.

Tabela 4 - Dados de variação do ligante de superfície na síntese de CdTe

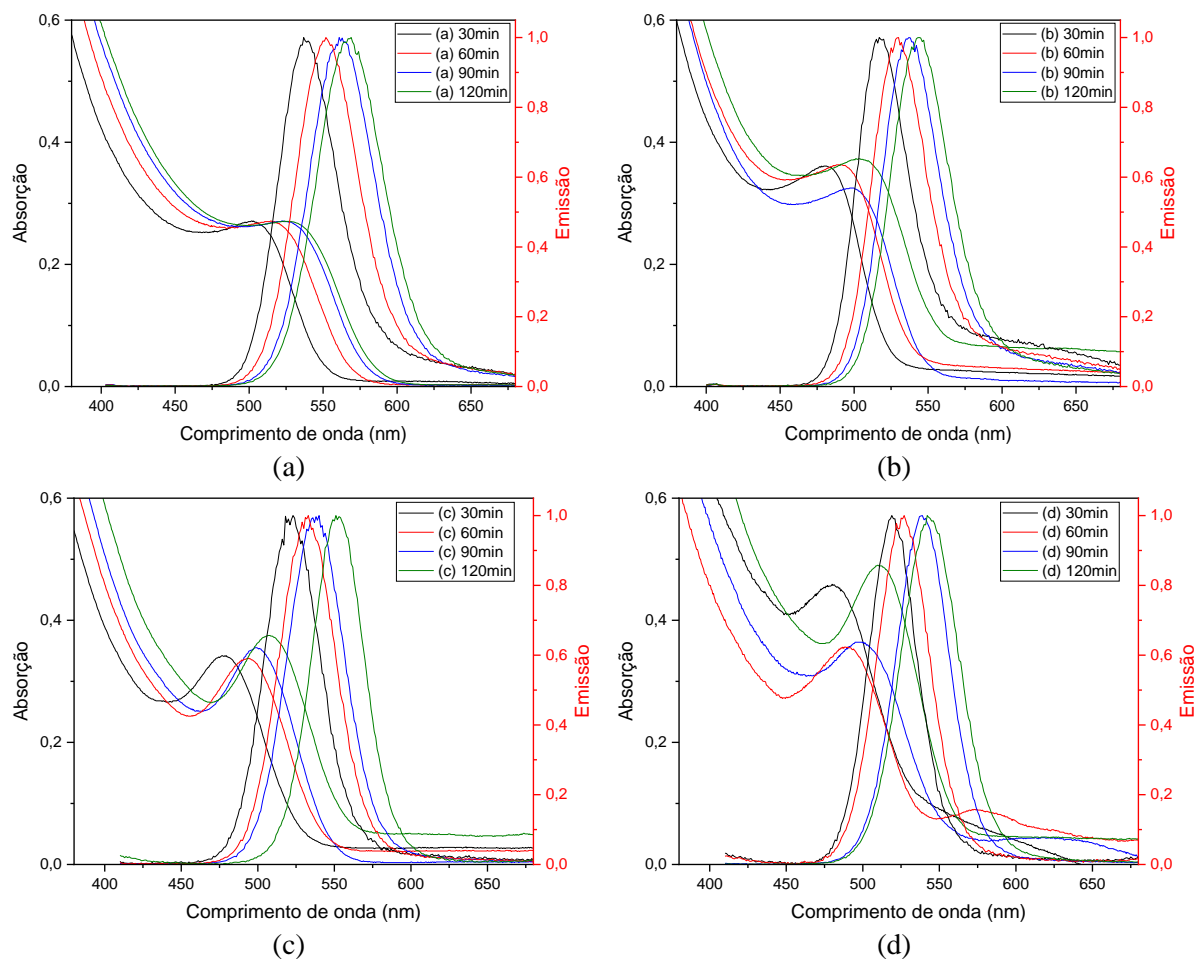
Solvente	Ligante de superfície	Tempo de síntese (min)	Tamanho (nm)	Stokes (nm)	FWHM (nm)	Φ_f (%)
Água	MPA	30	2,41	35,56	47,42	5,00
		60	2,71	36,68	50,67	12,03
		90	2,88	37,75	52,81	21,20
		120	2,94	40,95	54,26	28,90
Água	TGA	30	0,45	60,86	46,76	9,41
		60	1,28	55,25	51,22	11,53
		90	1,58	53,51	50,50	7,70
Água + Glicerina	MPA	120	1,73	55,32	53,11	13,06
		30	1,71	36,52	41,15	13,69
		60	2,06	39,01	44,29	11,20
Água + Glicerina	TGA	90	2,31	37,96	46,20	20,48
		120	2,47	39,07	46,82	26,92
		30	0,91	55,01	50,32	11,13
		60	1,29	49,68	47,69	10,03
Água + Glicerina	TGA	90	1,82	42,72	46,17	17,40
		120	2,12	38,92	46,51	23,71

Fonte: do autor.

A utilização do TGA como ligante de superfície, nas mesmas condições sintéticas às realizadas com MPA, resultou em PQ com maior deslocamento de Stokes, menor homogeneidade e menor rendimento quântico de luminescência, levando a pontos quânticos com piores propriedades ópticas. Porém, seu tamanho é significativamente menor (1,73 contra 2,94 nm em água e 2,12 contra 2,47 nm em água + glicerina, respectivamente), fato que contribui para os piores resultados obtidos (13,06 contra 28,90 % de rendimento quântico em água e 23,71 contra 26,92% para a síntese em água + glicerina, respectivamente). É relatado que ao passo que ocorre o crescimento do ponto quântico, a estrutura cristalina se organize de forma que melhore suas propriedades ópticas (WANG; ZHANG; DENG, 2017). Desta forma, foram realizadas mudanças na síntese com o objetivo de obter pontos quânticos sintetizados com TGA de tamanho semelhante aos sintetizados MPA e comparar suas propriedades ópticas.

A Figura 10 representa os espectros de absorção e emissão dos pontos quânticos obtidos nas condições testadas.

Figura 10 - Comparação entre os espectros de UV-Vis (Absorção) e de fotoluminescência (Emissão) para diferentes ligantes de superfície



Fonte: do autor.

Nota: água (a) e água + glicerina (b), com MPA como LS; água (c) e água + glicerina (d), com TGA como LS, nos tempos de síntese de (—) 30 minutos, (—) 60 minutos, (—) 90 minutos e (—) 120 minutos.

6.1.3 Influência do pH

Foram realizadas mudanças no pH no qual a síntese foi realizada com o objetivo de controle na atuação do ligante de superfície, principalmente em relação ao tempo de estado *on/off* do mesmo. A síntese foi realizada com TGA atuando como ligante de superfície e em meio aquoso. A Tabela 5 apresenta os principais resultados obtidos.

Tabela 5 - Dados de variação do pH na síntese de CdTe

pH	Tempo de síntese (min)	Tamanho (nm)	Stokes (nm)	FWHM (nm)	Taxa de crescimento (%)
9,5	30	1,37	49,7	40,48	-
	60	2,00	39,36	43,26	45,99
	90	2,30	35,49	44,22	15,00
	120	2,52	32,35	44,92	9,57
10,0	30	0,45	60,86	46,76	-
	60	1,28	55,25	51,22	184,44
	90	1,58	53,51	50,50	23,44
	120	1,73	55,32	53,11	9,49
10,5	30	0,42	60,01	44,19	-
	60	1,32	52,64	44,59	214,29
	90	1,67	51,81	50,45	26,52
	120	1,92	49,96	52,28	14,97

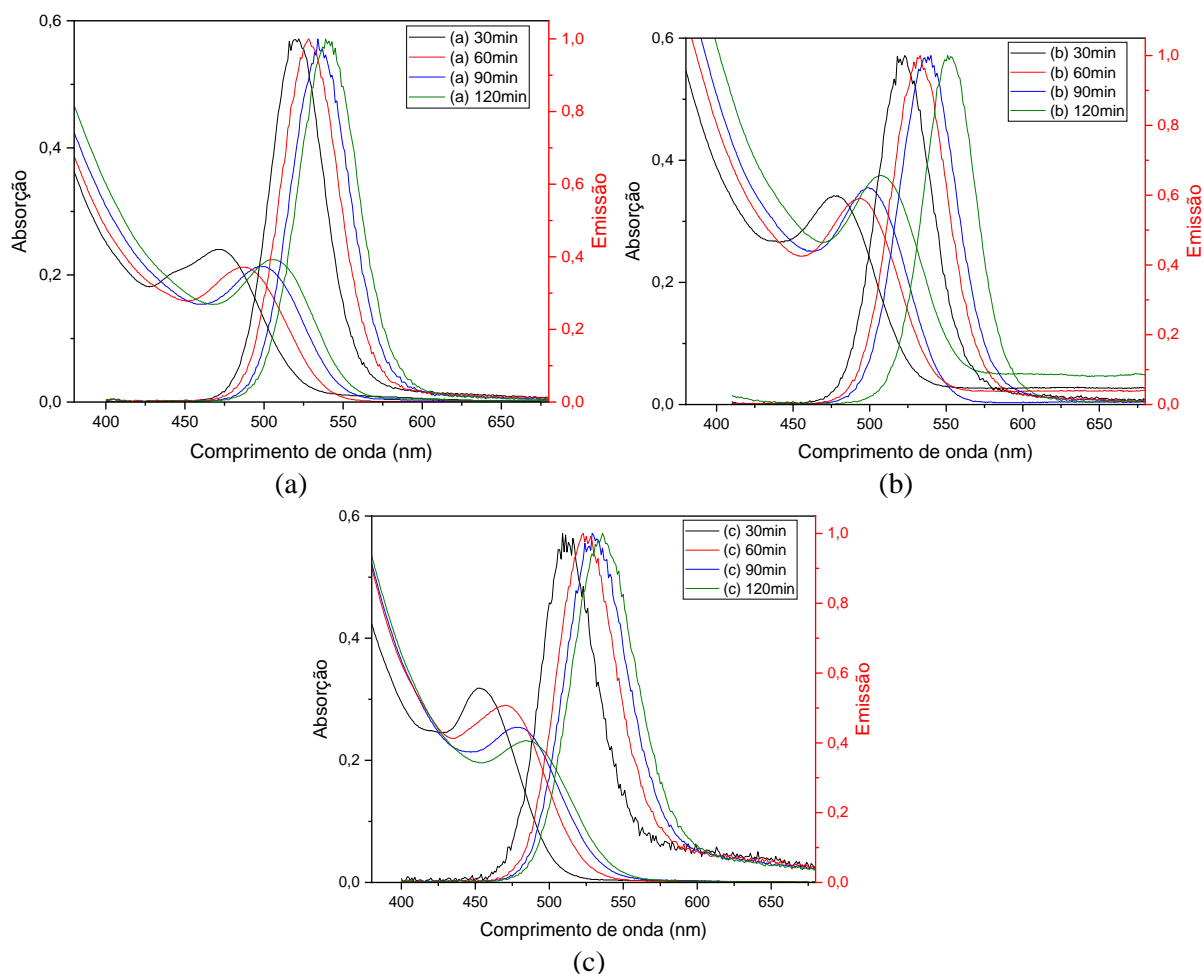
Fonte: do autor.

A análise da tabela mostra que há uma alta sensibilidade no tamanho dos pontos quânticos com o pH, onde variações de apenas 0,5 geram pontos quânticos duas vezes menores, dependendo do tempo de síntese. Os pontos quânticos sintetizados em pH 10,5 e 10,0 são semelhantes em suas propriedades, com tamanho, deslocamento de Stokes e largura à meia altura muito próximos. Portanto, um pH mais alto faz com que o ligante de superfície permaneça mais tempo no estado “on”, dificultando a formação dos PQs e tendo uma qualidade cristalina baixa até o tempo de síntese de 120 minutos.

Para os PQs sintetizados em pH 9,5 houve uma grande diminuição no deslocamento de Stokes com o tempo de síntese, porém a largura à meia altura não teve variações significativas. Esta diminuição no deslocamento de Stokes pode estar relacionada a melhorias na qualidade do cristal, com menos falhas em sua estrutura cristalina, principalmente em sua superfície. O PQ obtido possui tamanho semelhante aos realizados com MPA e valores de deslocamento de Stokes e largura a meia altura, porém, não foram realizadas medidas de rendimento quântico.

A Figura 11 apresenta os espectros de absorção e emissão para os pHs estudados nesta etapa do estudo.

Figura 11 - Comparação entre os espectros de UV-Vis (Absorção) e de fotoluminescência (Emissão) para diferentes pH



Fonte: do autor.

Nota: pH 9,5 (a), 10 (b) e 10,5 (c), nos tempos de síntese de (—) 30 minutos, (—) 60 minutos, (—) 90 minutos e (—) 120 minutos.

6.1.4 Influência da proporção molar Cd:TGA

A proporção molar do Cd para o TGA também foi testada como estratégia para obter PQs com tamanho semelhante aos obtidos utilizando MPA como ligante de superfície, a Tabela 6 apresenta os principais resultados e metodologia utilizada nesta etapa do estudo.

Tabela 6 - Dados de variação da proporção molar Cd:TGA na síntese de CdTe

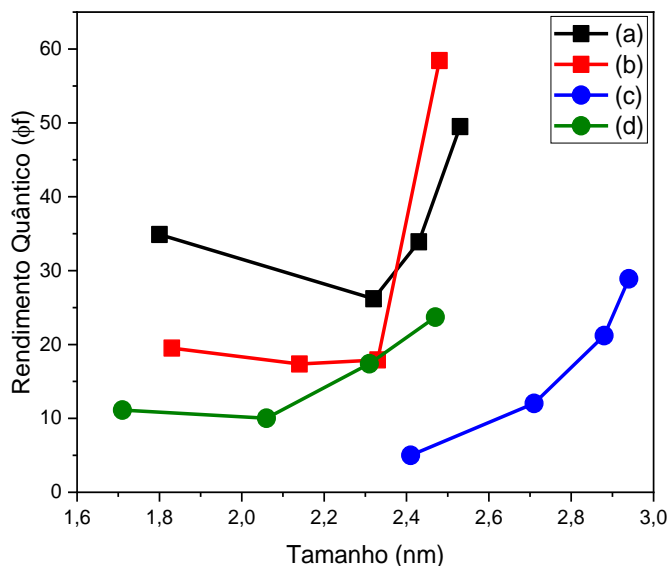
Solvente	Proporção molar Cd:TGA	Tempo de síntese (min)	Tamanho (nm)	Stokes (nm)	FWHM (nm)	Φ_f (%)
Água	1:1,5	30	1,80	42,01	39,7	34,90
		60	2,32	34,51	41,53	26,20
		90	2,43	35,6	42,94	33,90
		120	2,53	34,19	42,72	49,50
Água	1:2	30	0,45	60,87	46,76	9,41
		60	1,28	54,61	51,23	11,53
		90	1,58	53,51	50,50	7,70
		120	1,73	55,32	53,11	13,06
Água	1:2,5	30	-	105,3	41,82	0,59
		60	0,34	77,74	80,22	7,92
		90	0,78	75,85	88,41	5,68
		120	1,31	63,84	99,22	5,31
Água	1:3	30	-	115,01	78,75	1,51
		60	-	113,58	90,36	1,73
		90	-	116,38	105,29	0,92
		120	-	99,66	117,89	1,28
Água + Glicerina	1:1,5	30	1,83	34,08	36,48	19,52
		60	2,14	34,59	38,84	17,36
		90	2,33	33,4	41,42	17,92
		120	2,48	33,58	41,69	58,43
Água + Glicerina	1:2	30	0,91	55,01	50,32	11,13
		60	1,29	49,04	47,69	10,03
		90	1,82	42,54	46,17	17,40
		120	2,12	38,92	46,51	23,71
Água + Glicerina	1:2,5	30	0,50	70,82	54,28	1,90
		60	1,22	66,77	58,63	3,43
		90	1,55	63,34	62,37	3,74
		120	1,87	54,57	59,06	4,40

Fonte: do autor.

Os estudos foram realizados em meio aquoso e em meio formado por água + glicerina, com a variação da proporção molar entre Cd:TGA de 1:1,5; 1:2; 1:2,5 e 1:3. A proporção molar de 1:3 apresentou pior desempenho quando comparada com as demais proporções em água e não foi possível obter pontos quânticos no meio de água + glicerina, ocorrendo a oxidação do Cd no início da reação.

Para a proporção de 1:1,5 foi possível obter pontos quânticos com tamanho semelhante aos obtidos com MPA. A Figura 12 apresenta uma comparação entre o tamanho dos PQ na síntese utilizando MPA e TGA com os seus respectivos rendimentos quânticos.

Figura 12 - Comparação entre o tamanho e o rendimento quântico



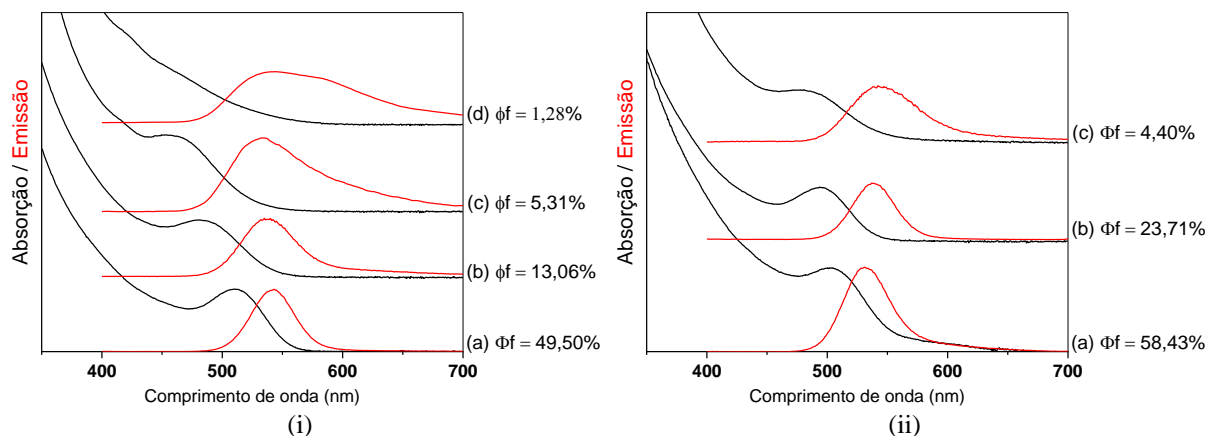
Fonte: do autor.

Nota: (a) Cd:TGA 1:1,5 em água, (b) Cd:TGA 1:1,5 água + glicerina, (c) Cd:MPA 1:2 água e (d) Cd:MPA 1:2 em água + glicerina.

Apesar da síntese realizada com MPA em água apresentar maior tamanho do que as demais, o rendimento quântico é significativamente menor em comparação as duas condições sintéticas utilizando TGA. A síntese em água + glicerina utilizando MPA como LS permite uma comparação direta entre tamanho e rendimento quântico entre os LS, em ambos os solventes. A utilização do TGA gera PQ com maior rendimento quântico, independente do solvente, sendo que a utilização de glicerina possibilita a obtenção de pontos quânticos com maior rendimento quântico, porém apenas no tempo de 120 minutos.

O crescimento dos PQs é inversamente proporcional a proporção do LS, onde uma menor concentração de ligante permite o crescimento mais rápido dos PQs. Junto com pontos quânticos maiores, as demais propriedades ópticas melhoraram. A Figura 13 apresenta os espectros de absorção e emissão para os dois solventes.

Figura 13 - Comparação entre os espectros de UV-Vis (Absorção) e de fotoluminescência (Emissão) para diferentes solventes no tempo de 120 minutos



Fonte: do autor.

Nota: Sínteses realizadas em água (i) e água + glicerina (ii), com as seguintes proporções molares entre Cd:TGA, 1:1,5 (a), 1:2 (b), 1:2,5 (c) e 1:3 (d), sendo os espectros de (—) absorção e (—) emissão.

À medida que foi aumentada a concentração do LS, houve o aumento do deslocamento de Stokes, com os picos de absorção e emissão se afastando cada vez mais. A largura à meia altura também aumentou, ao passo que o tamanho do PQ diminuiu. Portanto, quanto maior a concentração do LS, maior a dificuldade de o PQ crescer de forma ordenada e apresentar uma estrutura cristalina que apresente propriedades ópticas satisfatórias para a utilização em células fotovoltaicas.

A utilização de TGA como ligante de superfície apresentou rendimentos quânticos superiores aos obtidos utilizando MPA, desta forma os estudos foram conduzidos utilizando este ligante de superfície e na proporção molar entre o Cd e o TGA de 1:1,5. A síntese com água + glicerina apresentou aumento significativo no rendimento quântico em comparação à síntese realizada apenas em água, porém com tamanho, deslocamento de Stokes e largura a meia altura semelhantes. Desta forma foi investigado como a presença da glicerina causa este efeito.

6.1.5 Tempo de meia vida

A fim investigar o efeito do solvente no estado de superfície dos PQ, foram monitorados os tempos de meia vida de PL. As medidas foram realizadas no tempo de reação de 120 minutos,

utilizando como solvente água e água + glicerina, respectivamente, com TGA como LS. O tempo de meia vida das emissões e a contribuição de cada decaimento estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Decaimento de meia vida determinado para os PQs

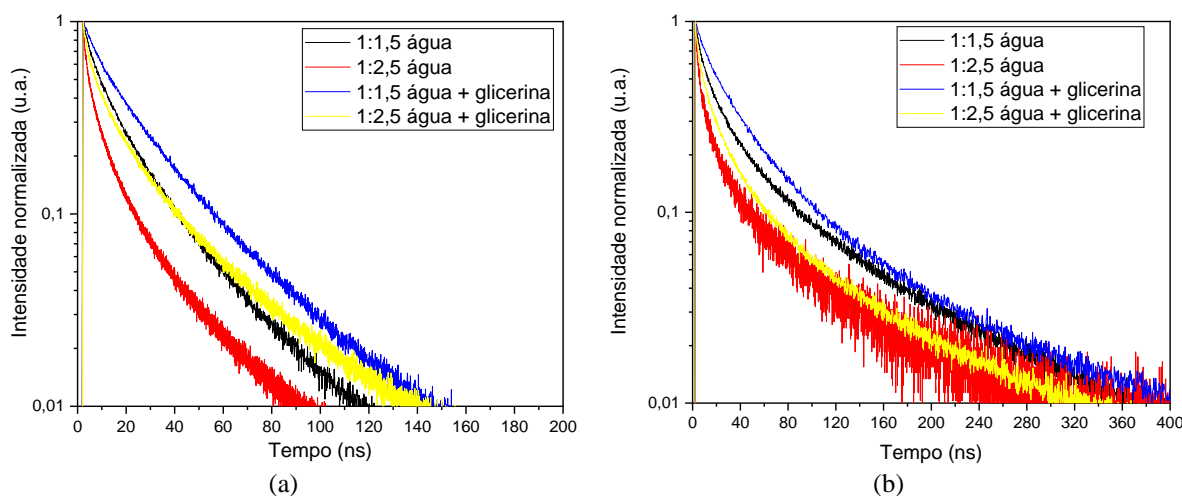
Amostra	Core				Armadilha			
	τ_1 (s)		τ_2 (s)		τ_1 (s)		τ_2 (s)	
1:1,5 água	6,0	(53 %)	23,5	(47 %)	12,90	(66 %)	70,80	(34 %)
1:1,5 água + glicerina	6,8	(43 %)	28	(57 %)	19,90	(60 %)	70,90	(40 %)
1:2,5 água	3,44	(73 %)	18,3	(27 %)	7,81	(76 %)	59,10	(24 %)
1:2,5 água + glicerina	5,27	(61 %)	26,8	(39 %)	10,60	(71 %)	59,40	(29 %)

Fonte: do autor.

O tempo de meia vida é composto por dois componentes. Os níveis de energia para os PQs de CdTe são compostos por orbitais 5p, duplamente degenerados, de Te no topo da banda de valência e orbitais 5s de Cd, não regenerado, na parte inferior da banda de condução. Devido ao acoplamento de órbita de rotação relativamente grande desses orbitais, espera-se que eles se misturem fracamente com outros. Consequentemente, as interações de troca de elétrons e buracos nesses PQs dividem o coletor em estados tripletos de energia mais alta e estados quintupletos de energia mais baixa. Propõe-se que a existência de um decaimento de emissão biexponencial ocorra a partir da superposição dos níveis de energia dos tripletos e quintupletos e exiba as vidas mais curtas. As segundas e maiores vidas úteis de emissão são do equilíbrio de éxcitons tripleto-quintupletos. (NONOGUCHI; NAKASHIMA; KAWAI, 2008)

As curvas de decaimento PL das amostras de estados de núcleo e armadilha mostrados na Figura 14, exibem um comportamento biexponencial de decaimento consistente com a emissão dos níveis de energia de tripletos e quintupletos, discutidos anteriormente. O tempo de meia vida de PL dos estados centrais foi observada no comprimento de onda máximo de absorção, observado nos espectros de emissão (em torno de 530 nm), enquanto os estados das armadilhas foram observados em uma região de energia mais baixa, onde é esperado que seja observado, em 620 nm. Os valores de cada curva são apresentados na tabela 7.

Figura 14 - Decaimento radioativo para PQ de CdTe



Fonte: do autor.

Nota: Decaimento do estado excitado (a) e da banda de armadilha (b), com as proporções molares Cd:TGA de: 1:1,5 em água (—) e em água + glicerina (—); 1:2,5 em água (—) e em água + glicerina (—).

Desta forma, os resultados para a síntese em água + glicerina corroboram para que se tenha um maior rendimento quântico de luminescência (ZHANG et al., 2017). Entre a variação na proporção do ligante de superfície não é possível observar variações significativas no decaimento, o mesmo ocorre para o estado de bandas de armadilha.

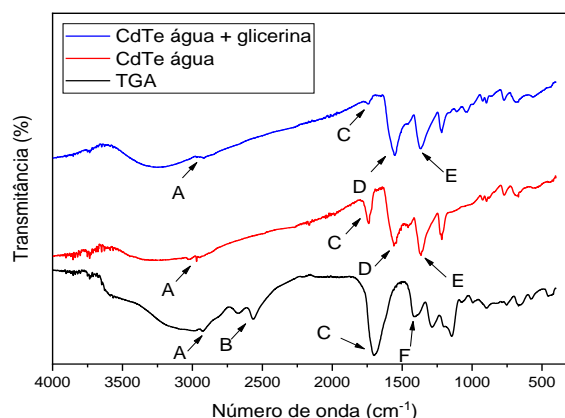
6.1.6 Espectroscopia infravermelho

A análise de infravermelho foi realizada para o TGA, o PQ de CdTe sintetizado em água e em água + glicerina. O espectro do TGA mostra o grupo tiol (S-H) com uma banda fraca entre $2600-2550\text{ cm}^{-1}$, que desaparece após a ligação com o PQ, devido a formação da ligação entre Cd-S, graças a forte afinidade que ocorre entre íons metálicos e íons sulfetos (KINI et al., 2019; LOVRIC et al., 2005; SWAYAMBUNATHAN et al., 1990). Foi possível observar também que a presença da glicerina não modifica a ligação entre o TGA e o PQ de CdTe, este comportamento de origina da natureza dos grupos funcionais e do metal do semiconductor. Um LS ideal para síntese em meio aquoso apresenta dois grupos funcionais, além do grupo tiol (VALE et al., 2015). O pH da síntese de PQ é um dos fatores mais importantes, devido às reações de protonação/desprotonação que ocorrem com os grupos funcionais do LS. Em virtude disso, o MPA e o TGA podem ser considerados LS ideais, como foi observado que no pH que

a síntese apresentou os melhores resultados (10,0) o ácido carboxílico ($pK_a = 4,34$) e o grupo S-H ($pK_a = 8,30$) estão desprotonados.

Desta forma, o ácido atua como estabilizador eletrostático do PQ em solução, enquanto o segundo grupo (tiol) coordena com a nanopartícula. Porém, a ligação entre CdTe-S-R possui uma interação pobre que leva a formação de bandas de armadilha no material, dependendo de mais um tipo de estabilização para diminuir este efeito (RAJH; MICIC; NOZIK, 2010). Por meio do espectro de infravermelho foi possível observar o desaparecimento da ligação S-H em ambas as amostras de CdTe, evidenciando a coordenação do enxofre com o PQ. Isto está de acordo com a teoria de ácidos e bases de Pearson (VALE et al., 2015), além de ser possível observar uma diminuição na banda C=O do ácido carboxílico no PQ sintetizado em água + glicerina, indicando que a glicerina pode estar atuando como um segundo estabilizador através da complexação com o Cd^{2+} (STAN; SECULA; SIBIESCU, 2012). A Figura 15 apresenta os espectros obtidos e a Tabela 8 a seguir apresenta as vibrações características dos grupos moleculares dos ligantes de superfície.

Figura 15 - Espectro de infravermelho de PQ de CdTe



Fonte: do autor.

Nota: Em (—) é representado o TGA, em (—) o PQ de CdTe sintetizado em água e em (—) o PQ de CdTe sintetizado em água + glicerina.

Tabela 8 - Ligações identificadas no infravermelho

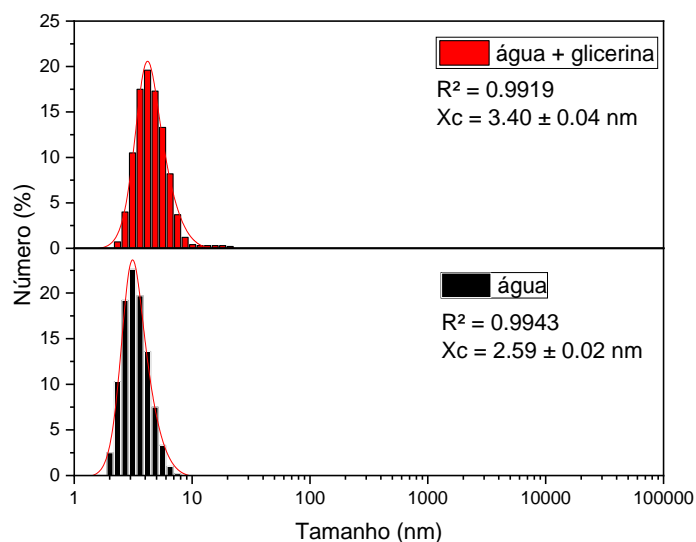
Vibração	Número de onda (cm^{-1})	Símbolo
ν_{as} C-H (CH_2)	2926	A
ν S-H	2600-2550	B
ν C=O (ácido carboxílico)	1720-1706	C
ν_{as} C=O (carboxilato)	1650-1550	D
ν_s C=O (carboxilato)	1400	E
δ C-O-H	1420	F

Fonte: do autor.

6.1.7 Dynamic Light Scattering – DLS

A distribuição do tamanho dos pontos quânticos, Figura 16, sintetizados foi mensurada utilizando a técnica de DLS, obtendo-se valores médios de 2,59 e 3,40 nm para a síntese em água e água + glicerina, respectivamente.

Figura 16 - Distribuição de tamanho dos PQ de CdTe



Fonte: do autor.

Nota: A síntese em água é representada por — e em água + glicerina é representada por —.

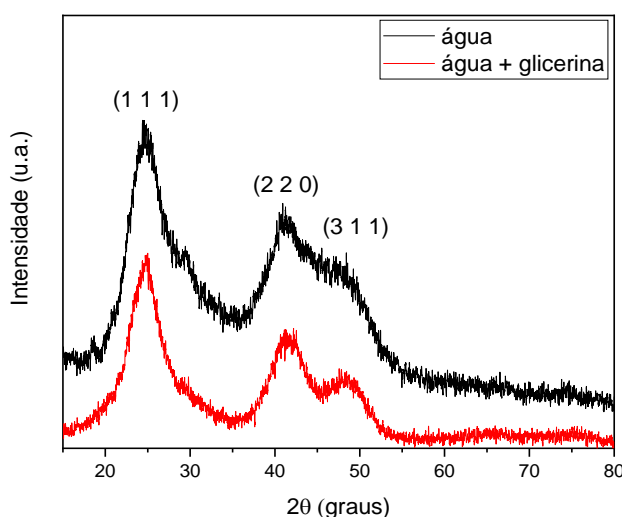
O valor obtido para a síntese em água está próximo àquele estimado pela equação de Peng, de 2,59 nm contra 2,53 nm entre a medida de DLS e da estimativa, respectivamente. Porém, embora os espectros de absorção e emissão das duas sínteses estejam próximos, o tamanho médio medido para a síntese em água + glicerina tem uma grande distância do valor estimado, apresentando 3,40 nm na medida de DLS contra 2,48 nm do tamanho estimado. Esta diferença pode ser explicada pela formação do complexo de glicerina ligado aos átomos de Cd em torno do PQ, uma vez que a técnica de DLS mediria o ponto quântico mais o que está ligado em sua superfície. (HALDAR et al., 2019)

6.1.8 Difração de raios-X

O difratograma de raios-X é mostrado na Figura 17, exibindo grandes picos típicos de PQ de CdTe, para as sínteses realizadas em água e em água + glicerina. Os principais picos difração são mostrados em 25,01, 41,85 e 48,47°, correspondendo aos índices de Miller (111), (220) e (311), que podem ser atribuídos a célula unitária cúbica de face centrada (célula de zinco). CdTe (JCPDS-75-0106) (DUAN; SONG; ZHAN, 2009; PEARSON, 1963; WANG; LIU, 2012b).

Não há evidências de outras fases secundárias na estrutura e não há diferenças significativas nos difratogramas entre os solventes estudados para a síntese dos PQs.

Figura 17 - Difratograma de Raios X



Fonte: do autor.

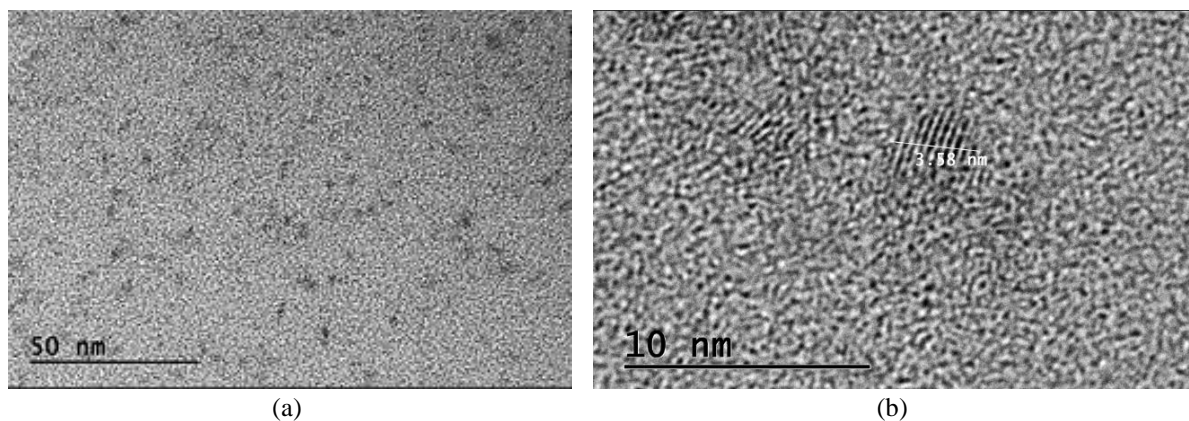
Nota: A síntese em água é representada por — e em água + glicerina é representada por —.

6.1.9 Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 18 mostra micrografias representativas de MET para a síntese em água, no tempo de 120 minutos. Em (a) observa-se que as partículas apresentam forma quase esférica e monodispersas. A distância planar (3,76 Å) extraída do padrão de difração de elétrons observada em (b) pode ser atribuída à direção (111), também de acordo com os dados de raios

X do PQ de CdTe, cúbica de face centrada, conforme relatado anteriormente (PETROVIĆ; CHELLAPPAN; RAMAKRISHNA, 2015; WANG; ZHANG; DENG, 2017).

Figura 18 - Micrografia eletrônica de transmissão para PQ de CdTe



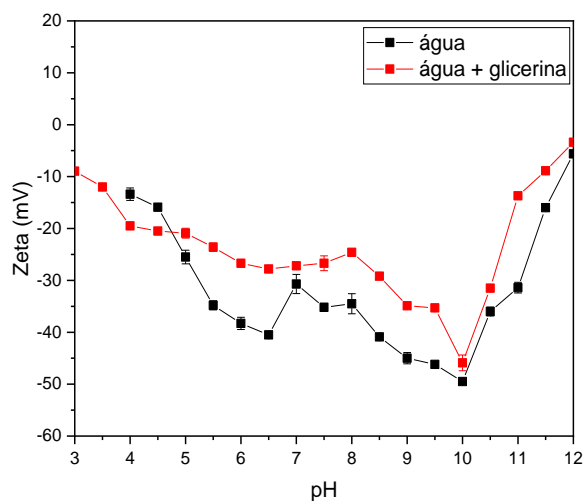
Fonte: do autor.

Nota: A micrografia representada em (a) apresentada escala de 50 nm, enquanto em (b) a escala é apresentada em 10 nm.

6.1.10 Potencial zeta de superfície

Foram realizadas medidas de potencial zeta para os PQs sintetizados em água e em água + glicerina, com o TGA atuando como ligante de superfície. A Figura 19 mostra os padrões de potencial zeta obtidos, com a ressuspensão em água dos PQ de CdTe após o processo de purificação a partir de soluções de água de nanocristais de CdTe. O pH foi variado de 3 a 12 e as medidas foram realizadas ao menos 5 vezes em cada pH.

Figura 19 - Potencial zeta para PQ de CdTe



Fonte: do autor.

Nota: A síntese em água é representada por — e em água + glicerina é representada por —.

Para os PQ de CdTe sintetizados em água, observa-se uma maior variação dos valores de potencial Zeta em função da variação do pH do meio. Foram observados valores experimentais de potencial Zeta variando de -13,4 mV em pH 4 até -40,5 mV em pH 6,5 e -49,5 mV em pH 10, atingindo valores de -5,63 mV em pH 12. Nas regiões abaixo do pH 4 não foram possíveis de obter medidas, devido à precipitação do material em solução. Provavelmente devido ao aumento do valor do potencial Zeta (aproximando de zero), levando a formação de aglomerados.

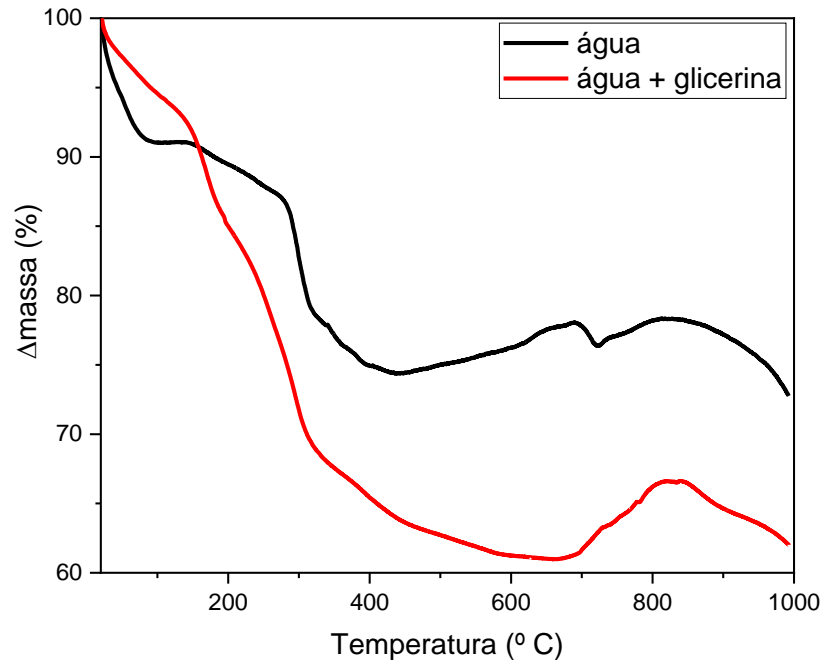
Já para a síntese realizada em água + glicerina resultou em PQ de CdTe com características de carga superficial distintas da primeira. Embora o perfil geral seja semelhante, pode-se observar que a variação dos valores de potencial Zeta foi menor: -8,85 mV em pH 3, -45,9 mV a pH 10 e atingindo valores de -3,39 mV em pH 12. Geralmente, os valores de potencial zeta foram maiores e mais constantes para o CdTe sintetizado na mistura de solvente binário, fato que pode estar associado à presença da glicerina na superfície do PQ.

6.1.11 Análise termogravimétrica

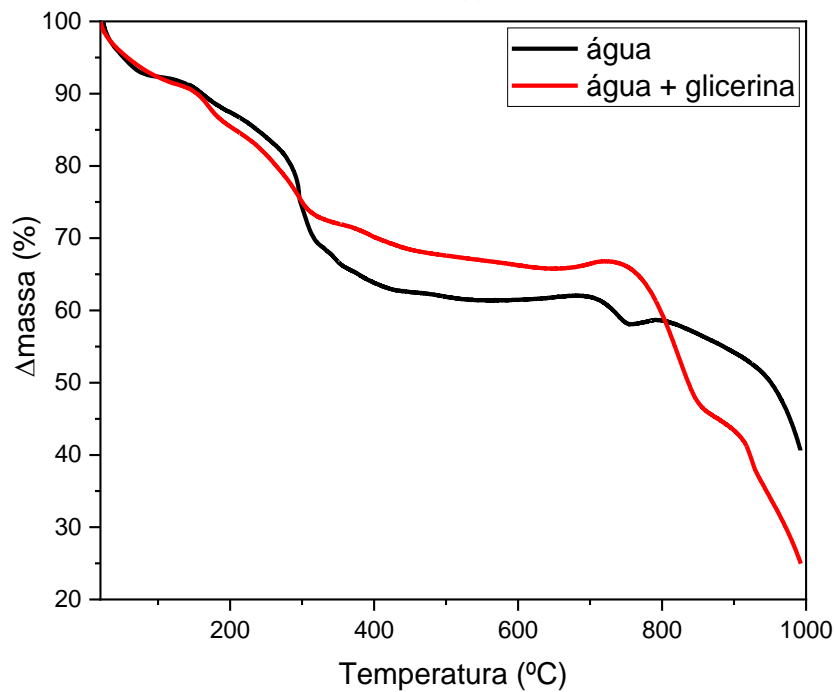
As análises termogravimétricas foram realizadas para o estudo de decomposição dos PQ em função da temperatura, em gás inerte (N₂) e em ar sintético, em ambos é possível obter

informações diferentes sobre a superfície dos PQ. Os resultados das análises são mostrados na Figura 20.

Figura 20 - Análise termogravimétrica da PQ de CdTe



(a)



(b)

Fonte: do autor.

Nota: em (a) é representada a análise em ar sintético e em (b) em gás inerte (N_2), sendo em água representado por — e em água + glicerina é representado por —.

A análise realizada em atmosfera oxidante mostra um ganho de massa inicial próximo de 400 e 665 °C, respectivamente para a síntese realizadas em água e em água + glicerina, sendo referente a temperatura de rompimento da ligação Cd-S e posterior oxidação do Cd. Desta forma, a presença da glicerina promoveu um incremento na estabilidade térmica dos PQ sintetizados. O fato é confirmado pela ausência deste fenômeno de oxidação quando a análise é realizada em atmosfera inerte de N₂ (Figura 20 b).

A variação de massa de aproximadamente 15% observada ao final da análise entre as amostras é devido a decomposição de grupos orgânicos, o que é um indício de glicerina na superfície do material. Outra ponto é a diferença de temperatura observada no primeiro evento (entre 60 e 170 °C), com uma variação de cerca de 100 °C entre as sínteses, referindo-se à perda de água, devido às interações de hidrogênio entre a água e a glicerina.

6.2 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

As montagens das células fotovoltaicas utilizando CdS foram realizadas via SILAR para a sensibilização do fotoanodo, pois o resultado já é bem estabelecido na literatura e serviu como um ponto de partida para ter avaliação da qualidade da montagem realizada (HANDOYO SUGIYARTO; KUSUMAWARDANI; KOLONIAL PRODJOSANTOSO, 2018).

Após a montagem da célula estar estabelecida, o CdS foi substituído pelo CdTe sintetizado anteriormente. O CdTe foi depositado pelo método de imersão e por gotejamento, sob duas pastas diferentes de TiO₂. Os dados obtidos são mostrados a seguir.

6.2.1 Célula fotovoltaica sensibilizada com CdS

A sensibilização do TiO₂ com CdS foi utilizada para servir de parâmetro de construção para as demais células sensibilizadas com CdTe. Com o mesmo intuito, foram realizadas as medidas com o TiO₂ sem nenhum agente sensibilizante, servindo como branco para a sensibilização do fotoanodo com o CdTe. A camada de TiO₂ foi depositada por *screen-printing* e apresentou espessura média de $11,2 \pm 0,3$ µm, a sensibilização com CdS foi realizada via

SILAR e a construção foi realizada montando a estrutura de fotoanodo/eletrólito/contraeletrodo. A Tabela 9 apresenta os valores obtidos após a análise a curva de corrente x potencial.

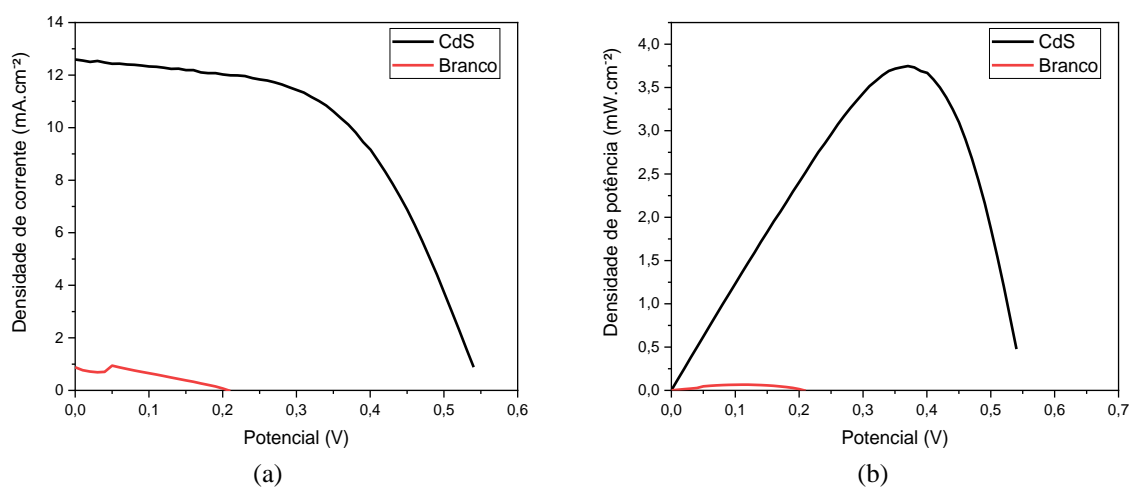
Tabela 9 - Parâmetros eletroanalíticos de fotoanodos com CdS

Sensibilizante	Voc (V)	Jsc (mA.cm ⁻²)	Densidade de Potência (mW/cm ²)	ff (%)	Eficiência (%)
CdS	0,53	12,57	3,7	55,98	3,65
Branco	0,21	0,98	0,07	31,00	0,07

Fonte: do autor.

É possível notar como a sensibilização com PQ altera a geração de energia elétrica da célula, com a densidade de corrente passando de 0,98 mA.cm⁻² para 12,57 mA.cm⁻², assim como a sua eficiência de 0,07 para 3,65%. A Figura 21 apresenta o gráfico de voltametria linear obtidos para as duas células analisadas.

Figura 21 - Gráficos obtidos da curva de densidade de corrente em função do potencial.

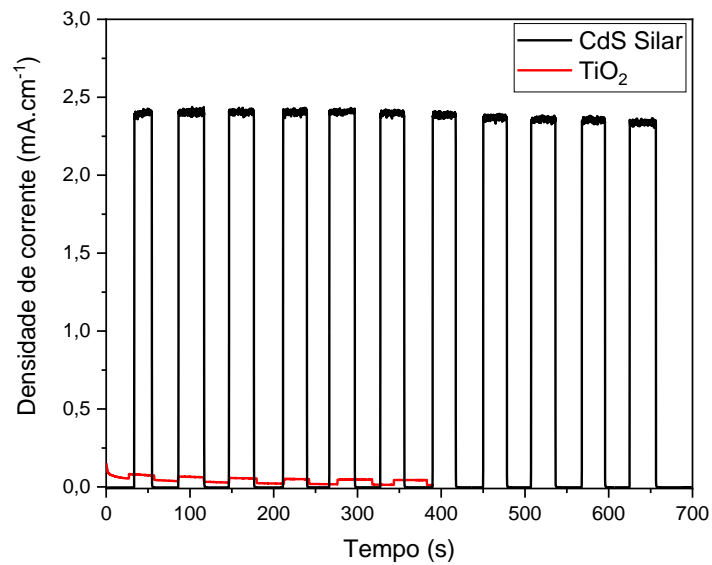


Fonte: do autor.

Nota: Em (a) é apresentada a curva de densidade de corrente x potencial e em (b) a curva de densidade de potência x potencial. A célula sensibilizada com CdS é identificada por (—) e o branco por (—).

Para a avaliação da estabilidade das células montadas com CdS e o branco, formado apenas pelo TiO₂ sem nenhum agente sensibilizante, foram realizadas medidas de cronoamperometria. Estas medidas se baseiam em avaliar a corrente gerada pela célula em função do tempo, com ciclos de 60s sob incidência e ausência de luz, respectivamente. A Figura 22 mostra um gráfico de densidade de corrente pelo tempo de avaliação.

Figura 22 - Cronoamperometria das células de referência



Fonte: do autor.

Nota: As células sensibilizadas com CdS são mostradas em (—) e o branco em (—).

As análises mostram uma grande diferença na corrente gerada após a sensibilização, passando de $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $2,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dentro do ciclo de claro a corrente apresentou pouca diminuição do começo ao fim do mesmo ciclo, mostrando uma leve diminuição apenas nos últimos 4 ciclos de claro em relação aos anteriores. Desta forma, as células construídas como padrão se mostraram eficientes e estáveis dentro do período analisado.

6.2.2 Célula fotovoltaica sensibilizada com CdTe

Após os parâmetros de branco e de construção estabelecido utilizando CdS, foi realizada a substituição do CdS pelos PQ de CdTe sintetizados em meio aquoso. Foi feita a sensibilização do TiO₂ depositado pelas técnicas de *doctor-blade* e por *screen-printing*. Os dados obtidos serão separados para discussão.

6.2.2.1 TiO₂ depositado por *doctor blade*

As células foram sensibilizadas apenas via gotejamento, utilizando uma solução aquosa de PQ com concentração de 10 mg.mL⁻¹. Foram utilizados PQ sintetizados com MPA como LS, em solução de água e em água + glicerina, e utilizando TGA, apenas em água. A placa de vidro com o TiO₂ depositado foi aquecida entre 60 e 70 °C e foram adicionadas 5 gotas de 20 µL cada até a evaporação do solvente e posterior lavagem do excesso com água, com o gotejamento das 5 gotas sendo realizado mais duas vezes. A Tabela 10 agrupa os dados obtidos da caracterização das células obtidas.

Tabela 10 - Dados eletroanalíticos das células por *doctor blade*

Sensibilizante	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Potência (mW/cm ²)	ff (%)	Eficiência (%)
MPA – água	0,50	4,59	0,26	12,89	0,26
TGA – água	0,50	4,96	0,18	40,59	0,18
TGA – água + glicerina	0,50	1,71	0,14	33,54	0,14

Fonte: do autor.

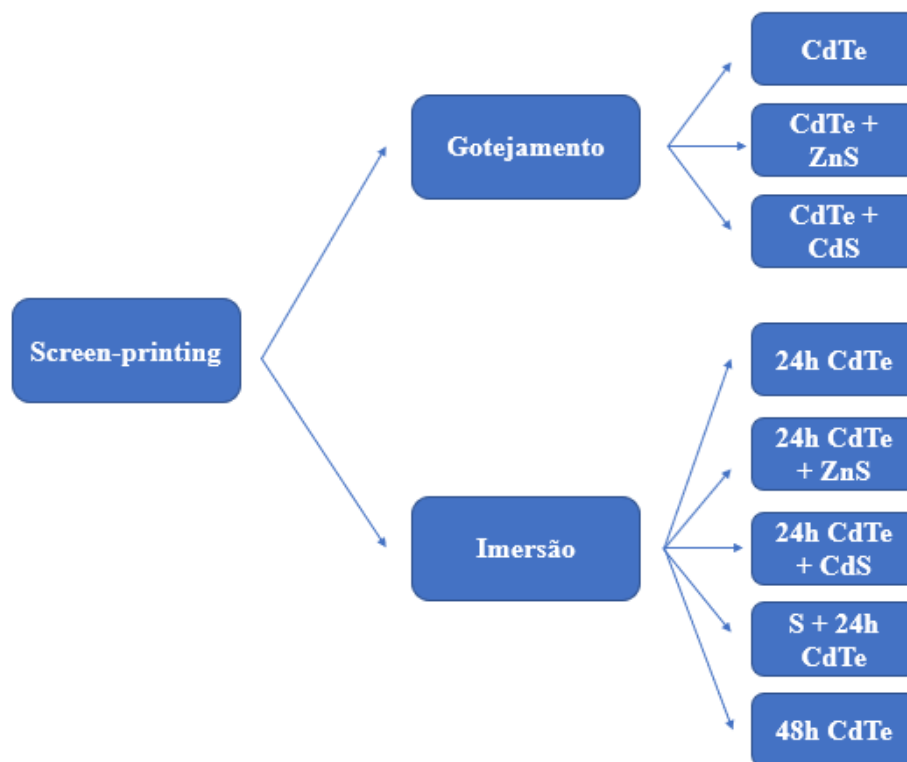
As células fotovoltaicas montadas tiveram a mesma tensão máxima, valor que se refere ao tipo de material utilizado no contra eletrodo e no eletrólito. Houve variações significativas na corrente entre o PQ que utilizou glicerina como solvente na síntese, em comparação as sínteses que utilizaram apenas água. A presença da glicerina apresentou uma diminuição na corrente máxima, aumentando a resistividade na transferência dos elétrons entre o PQ e o semicondutor. Todas as células tiveram uma eficiência baixa, com cerca de 10x menos eficiência em comparação as células do mesmo tipo encontradas na literatura (MENDONÇA, 2008).

Houve uma baixa adsorção do PQ de CdTe na superfície do TiO₂ depositado no vidro condutor, não apresentando coloração após este processo e comprovado analiticamente pela baixa eficiência obtida nas células montadas, com valores próximos aos obtidos pelo branco.

6.2.2.2 TiO₂ depositado via *screen-printing*

Os fotoanodos em que o semicondutor TiO₂ foram depositados via *screen-printing* tiveram a sensibilização por CdTe realizadas via gotejamento e por imersão. O PQ de CdTe sintetizado em água com o TGA atuando como ligante de superfície, foi utilizado como agente sensibilizante, em solução com concentração de 10 mg.mL⁻¹. Após a sensibilização por gotejamento dos fotoanodos, houve a deposição de CdS e de ZnS via SILAR, gerando 3 fotoanodos distintos. A sensibilização por imersão ocorreu durante 24 e 48 horas na solução de PQ. Após 24 horas de imersão, foi realizada a adição de CdS e de ZnS, via SILAR, também foi realizada uma camada de S pré-imersão durante 24 horas. A Figura 23 apresenta esquematicamente as sensibilizações realizadas.

Figura 23 - Esquema de sensibilização do fotoanodo com PQ de CdTe



Fonte: do autor.

As células montadas com os fotoanodos via gotejamento foram montadas pelo mesmo procedimento realizado nas demais. Foram realizadas medidas de voltametria linear e os dados foram agrupados na Tabela 11 a seguir.

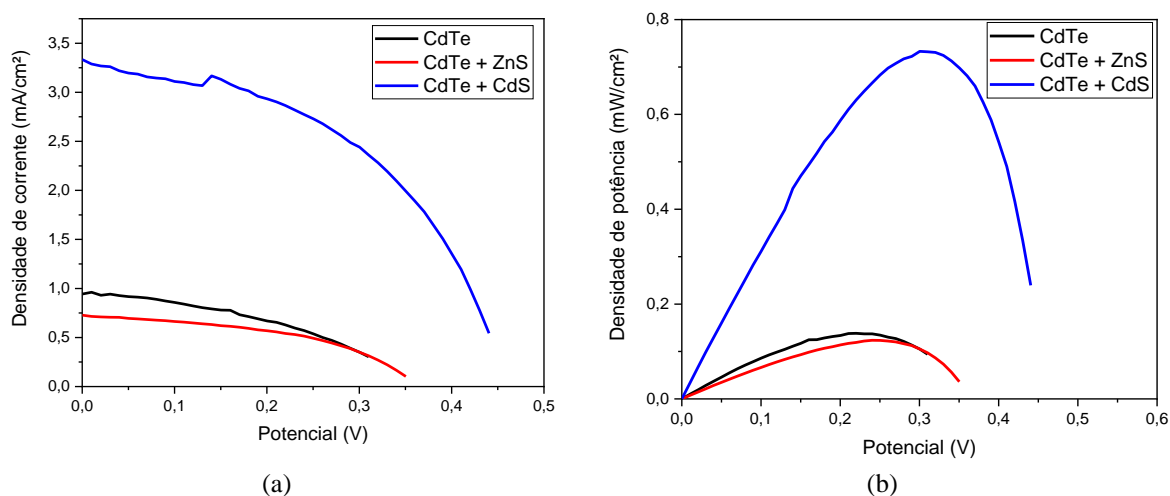
Tabela 11 - Dados da voltametria linear para gotejamento de CdTe

Fotoanodo	Método	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Potência (mW/cm ²)	ff (%)	Eficiência (%)
CdTe	Gotejamento	0,30	0,94	0,14	45,96	0,14
CdTe + ZnS	Gotejamento	0,34	0,73	0,12	49,36	0,13
CdTe + CdS	Gotejamento	0,43	3,40	0,73	44,99	0,75

Fonte: do autor.

A camada de SILAR de CdS sob a camada de CdTe resultou em uma diferença muito grande na corrente de curto-circuito (Jsc), mostrando uma diferença significativa quando apenas o CdS age como agente sensibilizante. Esta variação se deve a diferença dos estados energéticos de *band-gap* entre os materiais, fazendo com que ocorram recombinações eletrônicas, diminuindo a eficiência de fotoconversão da célula. A camada protetiva de ZnS criou uma resistência em comparação ao fotoanodo apenas sensibilizado com o CdTe, evidenciado com uma leve diminuição na corrente gerada, porém sem alterar o potencial de circuito aberto (Voc). A Figura 24 a seguir mostra os gráficos da voltametria linear.

Figura 24 - Gráfico de corrente x potencial via gotejamento de CdTe



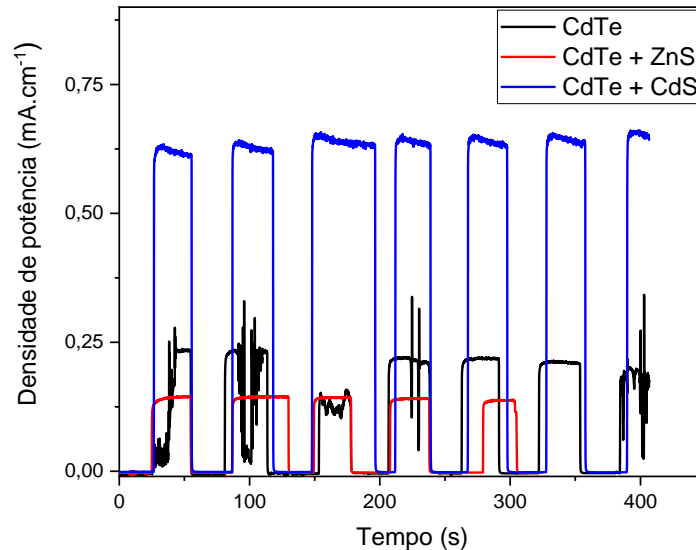
Fonte: do autor.

Nota: Em (a) é apresentada a curva de densidade de corrente x potencial e em (b) a curva de densidade de potência x potencial. A célula sensibilizada com CdTe é identificada por (—), CdTe + ZnS por (—) e o CdTe + CdS por (—).

As medidas de voltametria linear mostram que a camada de ZnS após o gotejamento de CdTe teve uma leve diminuição na corrente e potência gerada pelo dispositivo construído. Com a adição de CdS os valores aumentam consideravelmente, porém são referentes à adição de

CdS. Para a avaliação da estabilidade, foram realizadas medidas de cronoamperometria, que é mostrada na Figura 25.

Figura 25 - Cronoamperometria das células sensibilizadas via gotejamento



Fonte: do autor.

Nota: A célula sensibilizada com CdTe é identificada por (—), CdTe + ZnS por (—) e o CdTe + CdS por (—).

A análise de cronoamperometria do CdTe não foi realizada com sucesso, ficando com muitos ruídos durante a análise. Para a célula com a camada de ZnS a estabilidade foi mantida durante o ciclo de trabalho da célula, apesar da diminuição da corrente. Para a célula utilizando CdS após a camada de CdTe teve uma grande diminuição na corrente em comparação à célula sensibilizada apenas com CdS (padrão), além de apresentar diminuição na corrente entre o início e o fim de um ciclo de trabalho. Desta forma, é possível notar que o *band-gap* entre o CdTe sintetizado em meio aquoso e depositado via imersão, não apresenta compatibilidade com o *band-gap* do CdS sintetizado via SILAR, gerando um dispositivo menos eficiente e estável.

As células construídas com o fotoanodo sensibilizado por imersão foram construídas da mesma forma que as demais, do tipo sanduíche entre fotoanodo/eletrólito/contra eletrodo. A Tabela 12 a seguir mostra os dados obtidos após a análise destas células.

Tabela 12 - Dados de voltametria linear para células imersas em CdTe

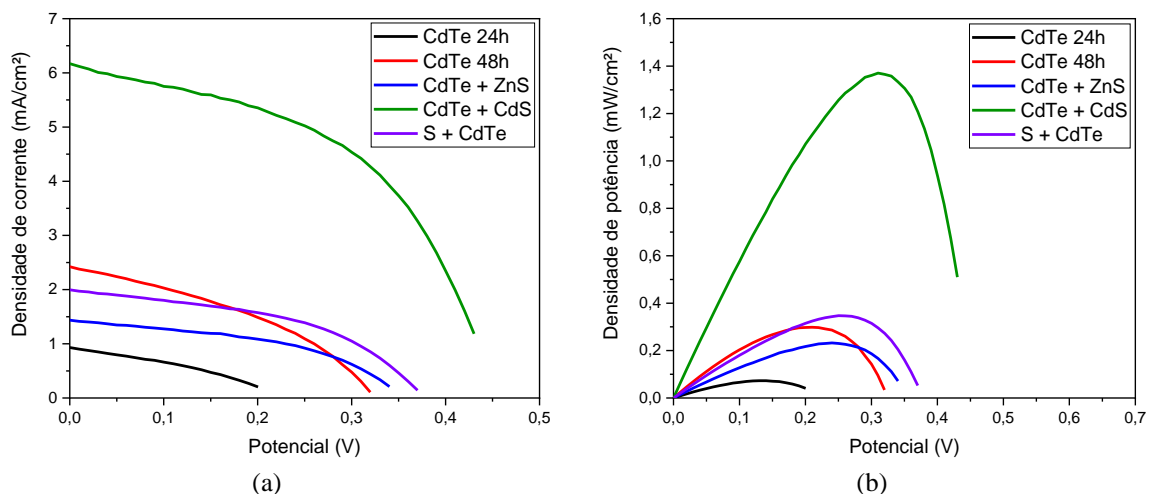
Fotoanodo	Tempo de imersão (h)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Potência (mW/cm ²)	ff (%)	Eficiência (%)
CdTe	24	0,20	0,93	0,07	38,01	0,07
CdTe	48	0,31	2,44	0,30	40,14	0,30
CdTe + ZnS	24	0,33	1,45	0,23	48,36	0,23
CdTe + CdS	24	0,42	6,33	1,37	49,61	1,37
S + CdTe	24	0,36	2,00	0,26	48,39	0,26

Fonte: do autor.

A camada de SILAR de CdS feita após a sensibilização resultou em uma curva corrente em função do potencial com uma corrente muito maior do que as demais células preparadas via imersão, porém menor do que a sensibilização apenas com CdS, devido a diferenças nos níveis energéticos entre o CdS e o CdTe. A célula imersa durante 48 horas resultou em uma corrente superior à aquela imersa por apenas 24 h, assim como a eficiência. Em comparação à camada de ZnS, após a imersão por 24 h, houve um aumento comparado ao fotoanodo apenas com o CdTe, porém, a prévia camada de S pré-imersão resultou em um aumento ainda mais significativo nos valores de corrente, tensão e eficiência do que apenas a imersão direta na solução de CdTe, chegando próximo ao fotoanodo imerso durante 48 horas, como relatado na literatura (EDRI et al., 2010).

A Figura 26 apresenta os gráficos de densidade de corrente em função do potencial das células construídas.

Figura 26 - Gráfico de corrente em função do potencial via imersão de CdTe

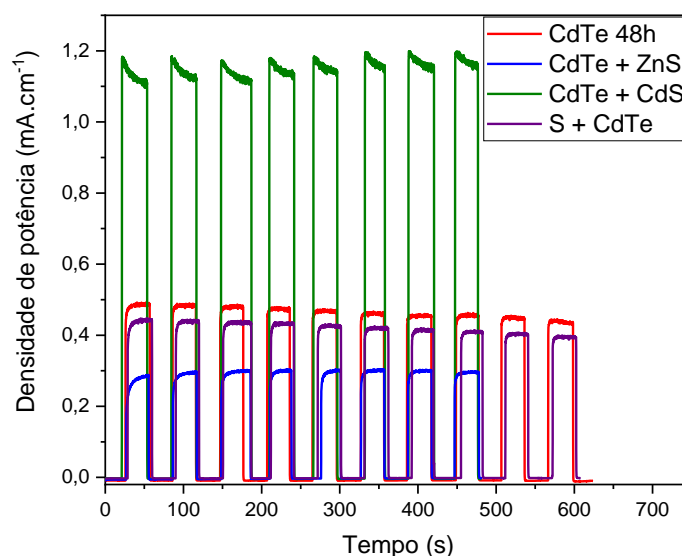


Fonte: do autor.

Nota: Em (a) é apresentada a curva de densidade de corrente x potencial e em (b) a curva de densidade de potência x potencial. A célula sensibilizada com CdTe 24h é identificada por (—), CdTe 48h por (—), CdTe + ZnS por (—), CdTe + CdS por (—) e S + CdTe por (—).

Para avaliação da estabilidade das células, foram realizadas as medidas de cronoamperometria das células construídas, que são apresentadas na Figura 27 a seguir.

Figura 27 - Cronoamperometria para as células sensibilizadas via imersão



Fonte: do autor.

Nota: A célula sensibilizada com CdTe 24h é identificada por (—), CdTe 48h por (—), CdTe + ZnS por (—), CdTe + CdS por (—) e S + CdTe por (—).

Assim como a célula com a camada de CdS após o gotejamento de CdTe apresentou diminuição de performance comparada a célula com apenas o CdS, o mesmo ocorreu para o dispositivo em que a camada de CdTe foi depositada via imersão. O efeito de perda de estabilidade dentro do ciclo de trabalho foi novamente observado e mais pronunciado do que anteriormente.

A presença da camada de ZnS após a deposição do CdTe apresentou novamente uma diminuição na corrente gerada, podendo ser atribuída a um aumento da resistência interna da célula. A camada de enxofre antes da deposição do CdTe apresentou bons resultados, ficando bem próximo à imersão por 48 h, com ambos os dispositivos apresentando perda de performance durante a análise, com a corrente gerada no ciclo de trabalho tendo uma queda entre os primeiros ciclos para os últimos.

7 CONCLUSÃO

Foi possível obter PQ com elevado rendimento quântico em meio aquoso, assim como o desenvolvimento de um meio reacional alternativo, formado por água + glicerina, com melhores propriedades ópticas comparada a síntese realizada apenas em água. À princípio, a síntese utilizando MPA como LS apresentou melhores resultados em comparação com as realizadas com TGA, porém ao desenvolver uma condição em que se obteve PQs de tamanho semelhante, os PQs sintetizados com TGA apresentaram características mais satisfatórias para a aplicação em fotoanodos. A melhor condição de síntese utilizando TGA como LS, em ambos os solventes, foi com o pH da síntese de 10, proporções molares entre Cd:Te de 20:1 e de Cd:TGA de 1:1,5. As análises realizadas demonstraram que a glicerina está coordenada na superfície do PQ e que ela participa de alguma forma na melhoria destas propriedades. A construção do fotoanodo sensibilizado por PQ foi alcançada, sendo construídas células utilizando CdS como agente sensibilizante com valores semelhantes as encontradas na literatura, comprovando que a qualidade na montagem foi alcançada. Porém, não foi possível desenvolver um método de sensibilização satisfatório para a utilização do PQ de CdTe. A imersão em solução de S antes da imersão na solução de PQ apresentou o melhor resultado entre tempo de contato em função da eficiência da célula. A imersão em S pode ter alterado a carga de superfície do TiO₂, facilitando a interação eletrostática entre os dois materiais. Embora não tenha sido possível obter um fotoanodo sensibilizado com CdTe, este trabalho apresentou resultados promissores para estudos futuros da interação de TiO₂ e CdTe.

REFERÊNCIAS

- BANG, J.; YANG, H.; HOLLOWAY, P. H. Enhanced and stable green emission of ZnO nanoparticles by surface segregation of Mg. **Nanotechnology**, v. 17, n. 4, p. 973–978, 28 fev. 2006.
- BARBAGIOVANNI, E. G. et al. Quantum confinement in Si and Ge nanostructures: Theory and experiment. **Applied Physics Reviews**, v. 1, n. 1, p. 011302, mar. 2014.
- BAWENDI, M. G. et al. Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters. **Physical Review Letters**, v. 65, n. 13, p. 1623–1626, 24 set. 1990.
- BERA, D. et al. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. **Materials**, v. 3, n. 4, p. 2260–2345, 24 mar. 2010.
- BOEHME, S. C. et al. Density of Trap States and Auger-mediated Electron Trapping in CdTe Quantum-Dot Solids. **Nano Letters**, v. 15, n. 5, p. 3056–3066, 13 maio 2015.
- BRUS, L. E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. **The Journal of Chemical Physics**, v. 79, n. 11, p. 5566–5571, dez. 1983.
- CAPATINA, C. The study of copper ruby glass. **Ceramics Silikaty**, v. 49, n. 01, p. 283–286, 2005.
- CARVALHO, E. F. A.; CALVETE, M. J. F. Energia Solar: Um passado, um presente... um futuro auspicioso. **Revista Virtual de Química**, v. 2, n. 3, p. 192–203, 2010.
- CHANG, W.-C. et al. Enhancing performance of ZnO dye-sensitized solar cells by incorporation of multiwalled carbon nanotubes. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n. 1, p. 166, 2012.
- CHEBROLU, V. T.; KIM, H.-J. Recent progress in quantum dot sensitized solar cells: an inclusive review of photoanode, sensitizer, electrolyte, and the counter electrode. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 17, p. 4911–4933, 2019.

CHEN, H.-Y. et al. Dextran based highly conductive hydrogel polysulfide electrolyte for efficient quasi-solid-state quantum dot-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 92, p. 117–123, mar. 2013.

CHEN, J. et al. Co-sensitized quantum dot solar cell based on ZnO nanowire. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 24, p. 7438–7441, out. 2010.

CHEN, X. et al. Coherency strain effects on the optical response of core/shell heteronanostructures. **Nano Letters**, v. 3, n. 6, p. 799–803, 2003.

CUI, M.-L. et al. Selective determination of cysteine using BSA-stabilized gold nanoclusters with red emission. **The Analyst**, v. 137, n. 22, p. 5346, 2012.

DJURIŠIĆ, A. B. et al. Visible photoluminescence in ZnO tetrapod and multipod structures. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 14, p. 2635–2637, 5 abr. 2004.

DUAN, J.; SONG, L.; ZHAN, J. One-pot synthesis of highly luminescent CdTe quantum dots by microwave irradiation reduction and their Hg²⁺-sensitive properties. **Nano Research**, v. 2, n. 1, p. 61–68, 5 jan. 2009.

EATON, D. F. Reference Materials for Fluorescence Measurement. **Pure and Applied Chemistry**, v. 60, n. 7, p. 1107–1114, 1988.

EDRI, E. et al. Uniform Coating of Light-Absorbing Semiconductors by Chemical Bath Deposition on Sulfide-Treated ZnO Nanorods. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 30, p. 13092–13097, 5 ago. 2010.

EFROS, A. L. et al. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. **Physical Review B**, v. 54, n. 7, p. 4843–4856, 15 ago. 1996.

EFROS, A. L.; EFROS, A. L. Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere. **Soviet physics. Semiconductors**, v. 16, n. 7, p. 772–775, 1982.

EFROS, A. L.; ROSEN, M. Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 6, p. 1110–1113, 1997.

EFROS, A. L.; ROSEN, M. The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals. **Annual**

Review of Materials Science, v. 30, n. 1, p. 475–521, ago. 2000.

EKIMOV, A. I.; ONUSHCHENKO, A. A. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. **Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters**, v. 34, p. 345, 1981.

FLATAE, A. M. et al. Plasmon-Assisted Suppression of Surface Trap States and Enhanced Band-Edge Emission in a Bare CdTe Quantum Dot. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 10, n. 11, p. 2874–2878, 6 jun. 2019.

GFROERER, T. H. Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces. In: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

GREEN, M. A. Commercial progress and challenges for photovoltaics. **Nature Energy**, v. 1, n. 1, p. 15015, 11 jan. 2016.

GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (Version 53). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 27, n. 1, p. 3–12, jan. 2019.

GUI, R. et al. Black phosphorus quantum dots: synthesis, properties, functionalized modification and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 17, p. 6795–6823, 2018.

HALDAR, D. et al. A green luminescent MoS₂-CdTe hybrid nanostructure synthesized through surface charge interaction. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 5, p. 1853–1863, 2019.

HANDOYO SUGIYARTO, K.; KUSUMAWARDANI, C.; KOLONIAL
PRODJOSANTOSO, A. N-doped TiO₂/CdS nanocomposite films: SILAR synthesis, characterization and application in quantum dots solar cell. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 34, n. 3, p. 1297–1302, 2018.

HUANG, Y. et al. Growth kinetics study revealing the role of the MPA capping ligand on adjusting the growth modes and PL properties of CdTe QDs. **CrystEngComm**, v. 16, n. 8, p. 1547–1552, 2014.

ISSAC, A.; VON BORCZYKOWSKI, C.; CICHOS, F. Correlation between photoluminescence intermittency of CdSe quantum dots and self-trapped states in dielectric media. **Physical Review B**, v. 71, n. 16, p. 161302, 8 abr. 2005.

JANG, E.; JUN, S.; PU, L. High quality CdSeS nanocrystals synthesized by facile single injection process and their electroluminescence. **Chemical Communications**, n. 24, p. 2964, 2003.

JEAN, J. et al. Pathways for solar photovoltaics. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 4, p. 1200–1219, 2015.

JI, X. et al. Ligand Bonding and Dynamics on Colloidal Nanocrystals at Room Temperature: The Case of Alkylamines on CdSe Nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 17, p. 5726–5735, abr. 2008.

JIAO, S. et al. Surface engineering of PbS quantum dot sensitized solar cells with a conversion efficiency exceeding 7%. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 19, p. 7214–7221, 2016.

JUN, H. K.; CAREEM, M. A.; AROF, A. K. Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 148–167, jun. 2013.

JUN, S.; JANG, E.; CHUNG, Y. Alkyl thiols as a sulfur precursor for the preparation of monodisperse metal sulfide nanostructures. **Nanotechnology**, v. 17, n. 19, p. 4806–4810, 14 out. 2006.

JUSTIN RAJ, C. et al. Improved photovoltaic performance of CdSe/CdS/PbS quantum dot sensitized ZnO nanorod array solar cell. **Journal of Power Sources**, v. 248, p. 439–446, fev. 2014.

KAGAN, C. R. et al. Building devices from colloidal quantum dots. **Science**, v. 353, n. 6302, p. aac5523–aac5523, 26 ago. 2016.

KALYTCHUK, S. et al. Temperature-Dependent Exciton and Trap-Related Photoluminescence of CdTe Quantum Dots Embedded in a NaCl Matrix: Implication in Thermometry. **Small**, v. 12, n. 4, p. 466–476, 2016.

KAMAT, P. V. Boosting the Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cells through Modulation of Interfacial Charge Transfer. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 11, p. 1906–1915, 20 nov. 2012.

KAMAT, P. V. Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics. **The Journal**

of **Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 6, p. 908–918, 21 mar. 2013.

KANG, S. H. et al. Hole transport in sensitized CdS–NiO nanoparticle photocathodes. **Chemical Communications**, v. 47, n. 37, p. 10419, 2011.

KHATOON, R.; ZEADALLY, S. Smart cities: Concepts, architectures, research opportunities. **Communications of the ACM**, v. 59, n. 8, p. 46–57, 2016.

KIM, J.-Y. et al. Highly Efficient Copper–Indium–Selenide Quantum Dot Solar Cells: Suppression of Carrier Recombination by Controlled ZnS Overlayers. **ACS Nano**, v. 9, n. 11, p. 11286–11295, 24 nov. 2015.

KINI, S. et al. Dual functionalized, stable and water dispersible CdTe quantum dots: Facile, one-pot aqueous synthesis, optical tuning and energy transfer applications. **Materials Research Bulletin**, v. 110, p. 57–66, fev. 2019.

KLIMOV, V. I. Quantization of Multiparticle Auger Rates in Semiconductor Quantum Dots. **Science**, v. 287, n. 5455, p. 1011–1013, 11 fev. 2000.

KLIMOV, V. I. Mechanisms for Photogeneration and Recombination of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals: Implications for Lasing and Solar Energy Conversion. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 34, p. 16827–16845, ago. 2006.

KOUHNAVARD, M. et al. A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot-sensitized solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 37, p. 397–407, set. 2014.

KUCHIBHATLA, S. V. N. T. et al. One dimensional nanostructured materials. **Progress in Materials Science**, v. 52, n. 5, p. 699–913, jul. 2007.

LEE, S. H. et al. Enhanced power conversion efficiency of quantum dot sensitized solar cells with near single-crystalline TiO₂ nanohelices used as photoanodes. **Optics Express**, v. 22, n. S3, p. A867, 5 maio 2014.

LEE, W. et al. Co-sensitization of vertically aligned TiO₂ nanotubes with two different sizes of CdSe quantum dots for broad spectrum. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 10, p. 1579–1582, out. 2008.

LIGHTCAP, I. V.; KAMAT, P. V. Fortification of CdSe Quantum Dots with Graphene Oxide. Excited State Interactions and Light Energy Conversion. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 16, p. 7109–7116, 25 abr. 2012.

LOVRIĆ, J. et al. Unmodified cadmium telluride quantum dots induce reactive oxygen species formation leading to multiple organelle damage and cell death. **Chemistry and Biology**, v. 12, n. 11, p. 1227–1234, 2005.

MA, N. et al. DNA-Passivated CdS Nanocrystals: Luminescence, Bioimaging, and Toxicity Profiles. **Langmuir**, v. 23, n. 26, p. 12783–12787, dez. 2007.

MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Photovoltaic Solar Energy: A Briefly Review. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, 2015.

MATEA, C. et al. Quantum dots in imaging, drug delivery and sensor applications. **International Journal of Nanomedicine**, v. Volume 12, p. 5421–5431, jul. 2017.

MATSUMOTO, H. et al. Screen-printed CdS/CdTe solar cell of 12.8% efficiency for an active area of 0.78 cm². **Solar Cells**, v. 11, n. 4, p. 367–373, 1984.

MENDONÇA, M. DA C. M. P. Síntese e Caracterização de Quantum Dots de CdTe. p. 94, 2008.

MENG, K.; CHEN, G.; THAMPI, K. R. Metal chalcogenides as counter electrode materials in quantum dot sensitized solar cells: a perspective. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 46, p. 23074–23089, 2015.

MORADI ALVAND, Z. et al. Rapid and green synthesis of cadmium telluride quantum dots with low toxicity based on a plant-mediated approach after microwave and ultrasonic assisted extraction: Synthesis, characterization, biological potentials and comparison study. **Materials Science and Engineering: C**, v. 98, p. 535–544, maio 2019.

MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 19, p. 8706–8715, set. 1993.

MUTAVDŽIĆ, D. et al. Determination of the size of quantum dots by fluorescence spectroscopy. **The Analyst**, v. 136, n. 11, p. 2391, 2011.

NASCIMENTO, R. S. DO; AZEVEDO, J. P. M. DE; SCHRAM, I. B. Energia Eólica E Impactos Ambientais: Um Estudo De Revisão. **Revista Univap**, v. 22, n. 40, p. 275, 2017.

NONOGUCHI, Y.; NAKASHIMA, T.; KAWAI, T. Temperature-dependent exciton recombination dynamics of CdTe nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 49, p. 19263–19267, 2008.

O'CONNOR, É. et al. Near-infrared electroluminescent devices based on colloidal HgTe quantum dot arrays. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 20, p. 201114, 16 maio 2005.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737–740, out. 1991.

PATHAN, H. M.; LOKHANDE, C. D. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. **Bulletin of Materials Science**, v. 27, n. 2, p. 85–111, abr. 2004.

PATIL, B. H.; JAGADALE, A. D.; LOKHANDE, C. D. Synthesis of polythiophene thin films by simple successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for supercapacitor application. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 15–16, p. 1400–1405, set. 2012.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.

PETROVIĆ, M.; CHELLAPPAN, V.; RAMAKRISHNA, S. Perovskites: Solar cells & engineering applications – materials and device developments. **Solar Energy**, v. 122, p. 678–699, dez. 2015.

POLMAN, A. et al. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. **Science**, v. 352, n. 6283, p. aad4424–aad4424, 15 abr. 2016.

POWALLA, M. et al. High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ cells and modules. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 119, p. 51–58, dez. 2013.

PRADHAN, N. et al. Surface Ligand Dynamics in Growth of Nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 30, p. 9500–9509, ago. 2007.

PU, Y. et al. Colloidal Synthesis of Semiconductor Quantum Dots toward Large-Scale

Production: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 6, p. 1790–1802, 14 fev. 2018.

RAJH, T.; MICIC, O. I.; NOZIK, A. J. ChemInform Abstract: Synthesis and Characterization of Surface-Modified Colloidal CdTe Quantum Dots. **ChemInform**, v. 25, n. 9, p. no-no, 19 ago. 2010.

REISS, P. et al. Luminescent ZnSe nanocrystals of high color purity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 84, n. 1, p. 10–13, mar. 2004.

ROGACH, A. L. et al. Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals: State-of-the-Art. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 40, p. 14628–14637, out. 2007.

ROSA, L. P. Geração hidrelétrica, termelétrica e nuclear. **Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p. 39–58, abr. 2007.

SAIKIA, D. et al. Aqueous synthesis of highly stable CdTe/ZnS Core/Shell quantum dots for bioimaging. **Luminescence**, v. 32, n. 3, p. 401–408, maio 2017.

SAMPAIO, R. N. et al. Correlation Between Charge Recombination and Lateral Hole-Hopping Kinetics in a Series of cis -Ru(phen')(dcb)(NCS) 2 Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 39, p. 33446–33454, 4 out. 2017.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. The Shockley-Queisser limit. **Journal of Applied Physics**, 1961a.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 3, p. 510–519, 1961b.

SINGH, S. et al. Easy, one-step synthesis of CdTe quantum dots via microwave irradiation for fingerprinting application. **Materials Research Bulletin**, v. 90, p. 260–265, jun. 2017.

SMITH, K. D. et al. The Solar Cells and Their Mounting. **Bell System Technical Journal**, v. 42, n. 4, p. 1765–1816, 1963.

SPANHEL, L. et al. Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 19, p. 5649–5655, set. 1987.

STAN, C. S.; SECULA, M. S.; SIBIESCU, D. Highly luminescent polystyrene embedded CdSe quantum dots obtained through a modified colloidal synthesis route. **Electronic Materials Letters**, v. 8, n. 3, p. 275–281, 15 jun. 2012.

STECKEL, J. S. et al. Color-Saturated Green-Emitting QD-LEDs. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 35, p. 5796–5799, 4 set. 2006.

STEIGERWALD, M. L.; BRUS, L. E. Semiconductor crystallites: a class of large molecules. **Accounts of Chemical Research**, v. 23, n. 6, p. 183–188, jun. 1990.

SWAYAMBUNATHAN, V. et al. Thiol Surface Complexation on Growing CdS Clusters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 10, p. 3831–3837, 1990.

Technology Roadmap: Solar Photovoltaic Energy. [s.l.] OECD Publishing, 2010.

TSURUOKA, T. et al. Control of the optical properties of CdTe nanocrystals by selective exchange of Te with thiolate: effect of organic ligands on the formation of core–shell structures. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 16, p. 2221, 2008.

TVRDY, K.; KAMAT, P. V. Quantum Dot Solar Cells. In: **Comprehensive Nanoscience and Technology**. [s.l.] Elsevier, 2010. v. 1–5p. 257–275.

VALE, B. R. C. et al. Efeito da estrutura molecular de ligantes de superfície em pontos quânticos de CdTe dispersos em água. **Quimica Nova**, v. 38, n. 1, p. 22–29, 8 dez. 2015.

VITORETI, A. B. F. et al. Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. **Quimica Nova**, v. 40, n. 4, p. 436–446, 2017.

WALTER, P. et al. Early use of PbS nanotechnology for an ancient hair dyeing formula. **Nano Letters**, v. 6, n. 10, p. 2215–2219, 2006.

WANG, J.; ZHANG, J.; DENG, D. Phosphine-free synthesis of high-quality CdTe quantum dots: The combination of TeO₂-dodecanethiol and oleylamine as Te precursor. **Materials Letters**, v. 191, p. 50–52, 2017.

WANG, Q. et al. Characteristics of High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells †. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 50, p. 25210–25221, dez. 2006.

WANG, W. et al. Cosensitized Quantum Dot Solar Cells with Conversion Efficiency over 12%. **Advanced Materials**, v. 30, n. 11, p. 1705746, mar. 2018.

WANG, Y.; HERRON, N. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 2, p. 525–532, jan. 1991.

WANG, Y.; LIU, S. One-pot synthesis of highly luminescent cdte quantum dots using sodium tellurite as tellurium source in aqueous solution. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 57, n. 2, p. 1109–1112, 2012a.

WANG, Y.; LIU, S. One-pot synthesis of highly luminescent cdte quantum dots using sodium tellurite as tellurium source in aqueous solution. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 57, n. 2, p. 1109–1112, 2012b.

WEI, X. et al. Facile polymerizable surfactant inspired synthesis of fluorescent molecularly imprinted composite sensor via aqueous CdTe quantum dots for highly selective detection of λ -cyhalothrin. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 224, p. 315–324, mar. 2016.

WILLIAMS, E. W.; HALL, R. **Luminescence and the Light Emitting Diode**. 1^a ed. [s.l.] Elsevier, 1978.

WUISTER, S. F. et al. Highly Luminescent Water-Soluble CdTe Quantum Dots. **Nano Letters**, v. 3, n. 4, p. 503–507, abr. 2003.

YAMAMOTO, M. et al. Anisotropic Etching of Atomically Thin MoS₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 48, p. 25643–25649, 5 dez. 2013.

YANG, H.; HOLLOWAY, P. H.; RATNA, B. B. Photoluminescent and electroluminescent properties of Mn-doped ZnS nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 1, p. 586–592, jan. 2003.

YANG, J.; ZHONG, X. CdTe based quantum dot sensitized solar cells with efficiency exceeding 7% fabricated from quantum dots prepared in aqueous media. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 42, p. 16553–16561, 2016.

YE, M. et al. Recent advances in quantum dot-sensitized solar cells: insights into photoanodes, sensitizers, electrolytes and counter electrodes. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 1, n. 6, p. 1217–1231, 2017.

YOFFE, A. D. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. **Advances in Physics**, v. 42, n. 2, p. 173–262, abr. 1993.

YOFFE, A. D. Semiconductor quantum dots and related systems: Electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems. **Advances in Physics**, v. 50, n. 1, p. 1–208, jan. 2001.

YU, W. W. et al. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 14, p. 2854–2860, jul. 2003.

ZENDEHBOUDI, A.; BASEER, M. A.; SAIDUR, R. Application of support vector machine models for forecasting solar and wind energy resources: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 272–285, out. 2018.

ZHANG, L. et al. Temperature and Wavelength Dependence of Energy Transfer Process Between Quantized States and Surface States in CdSe Quantum Dots. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, p. 222, 24 dez. 2017.

ZHANG, Y.; CLAPP, A. Overview of Stabilizing Ligands for Biocompatible Quantum Dot Nanocrystals. **Sensors**, v. 11, n. 12, p. 11036–11055, 28 nov. 2011.

ZHAO, P. et al. Near infrared quantum dots in biomedical applications: current status and future perspective. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v. 10, n. 3, p. e1483, maio 2018.

ZHOU, H.; LIU, J.; ZHANG, S. Quantum dot-based photoelectric conversion for biosensing applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 67, p. 56–73, abr. 2015.