### **CAPÍTULO 15**

## FIBRAS ELETROFIADAS PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES

**Rosario Elida Suman Bretas** 

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

**Guilherme Henrique França Melo** 

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

#### 15.1 INTRODUÇÃO: FUNDAMENTOS DE CÉLULAS SOLARES

As células fotovoltaicas ou solares são dispositivos que permitem a conversão da energia da luz solar em energia elétrica através do efeito fotovoltaico. Quando dois tipos diferentes de materiais semicondutores, um tipo p (com abundância de buracos, carregado positivamente) e um tipo n (com abundância de elétrons, carregado negativamente) se juntam formando uma interface, a mesma é chamada de junção p-n; os elétrons (e) então se movimentarão para o lado positivo p (deixando para trás uma carga estática positiva), enquanto os buracos

DOI: 10.22533/at.ed.52823131215

(**b**) se movimentarão para o lado negativo *n* (*deixando para trás uma carga estática negativa*), acumulando-se na região da junção. Eventualmente, estes elétrons e buracos se combinarão e desaparecerão; mas, na junção *p-n*, as cargas estáticas positivas e negativas formarão uma *região de depleção (ou esgotamento*) até não haver mais possibilidade de migração de cargas e assim um campo elétrico **E** através desta zona é desenvolvido,<sup>1–5</sup> como mostrado na Figura 15.1.



Figura 15.1. Esquema do funcionamento de uma célula solar; n = material semicondutor carregado negativamente, p = material semicondutor carregado positivamente, e = elétron, b = buraco.

A luz solar é composta de fótons com energia hv (h = constante de Planck, v =frequência do fóton =  $c/\lambda$ , sendo c = velocidade da luz,  $\lambda$  = comprimento de onda) que podem ser absorvidos pelo material que compõe a junção p-n; a energia do fóton é transferida para os elétrons do material. Estes elétrons então ganham energia suficiente para "pular" para um estado de maior energia (banda de condução), abandonando um buraco na banda de valência, ou seja, são criados dois portadores de cargas, o par elétron-buraco. Quando há suficiente energia solar, ou seja, quando a energia absorvida dos fótons é maior do que a energia da banda proibida E<sub>a</sub> ("bandgap") do material, os elétrons (excitados) na banda de condução ficarão livres para se movimentar através do material. Devido ao campo elétrico E que existe como resultado da junção p-n, elétrons e buracos não se recombinam e se movimentam então em direções opostas: os elétrons na banda de condução tendem a se movimentar em direção ao lado n, enquanto os buracos se movimentam na direção do lado p; se um circuito elétrico externo é acoplado aos eletrodos, este movimento cria uma corrente elétrica contínua (DC), como mostrado na Figura 15.1. A separação destes portadores de carga através da junção origina uma tensão elétrica. Quase toda conversão de energia fotovoltaica utiliza materiais semicondutores na forma de junções p-n.

Assim, basicamente, para gerar corrente elétrica através de uma célula solar com eficiência é necessário que: i) os fótons incidentes sejam absorvidos pelo material para criar o par elétron-buraco (*eficiência da absorção*), que ii) este par se difunda para a interface (*eficiência da difusão*), iii) que o mesmo se dissocie e não se recombine (*eficiência de* 

*dissociação*), iv) que tanto o elétron quanto o buraco se desloquem através do material (*eficiência de transporte do portador de carga*), v) que tanto o elétron quanto o buraco sejam coletados nos respectivos eletrodos (*eficiência da coleta dos carregadores de carga*), vi) e ainda que os mesmos fluam para o circuito externo.<sup>6</sup> Para possibilitar a realização destas etapas, inúmeras geometrias ou arquiteturas têm sido criadas na composição de uma célula solar. Geralmente utilizam-se camadas finíssimas dos diferentes componentes, já que existe uma distância máxima que os carregadores de carga podem percorrer antes de se recombinarem (*distância de difusão*).<sup>1,2</sup>

Independente, porém, da arquitetura utilizada na célula solar, alguns pontos importantes devem ser levados em consideração para a optimização das mesmas:<sup>7</sup>

1. A eficiência da conversão de energia (ECE) de uma célula solar de uma única junção *p-n*, segundo Shockley e Queisser,<sup>7,8</sup> depende de vários fenômenos básicos, entre eles: i) somente fótons com energias maiores do que a  $E_g$  do material semicondutor podem ser absorbidos, excitando um elétron da banda de valência para a banda de condução<sup>9</sup> e contribuindo para a conversão fotovoltaica; ii) fótons com energias menores do que a  $E_g$  não excitam elétrons e suas energias são convertidas em energia térmica; iii) alguns fótons com energias bem acima das da  $E_g$  podem excitar elétrons até estados de energia bem maiores do que o fundo da banda de condução; mas como o tempo de vida destes estados de energia é muitíssimo curto (da ordem de 10<sup>-8</sup> s), estes elétrons altamente energizados (*"quentes"*) rapidamente perdem sua energia extra num processo denominado termalização (*conversão da energia solar em excesso em energia térmica*)<sup>10</sup> e caem para o fundo da banda de condução (do espectro) que somadas às perdas por recombinação (radiação, principalmente) e outras, diminuem consideravelmente a ECE.

2. A ECE é definida então como a relação entre a energia ou potência elétrica proporcionada pela célula solar ("*output*") e a energia ou potência proveniente do sol P<sub>in</sub> ("*input*") ou:

$$ECE = V_{oc} I_{sc} FF/P_{in}$$
(1)

, onde V<sub>oc</sub> = tensão elétrica de circuito aberto ou a máxima tensão elétrica proporcionada pela célula solar (ocorre quando a corrente elétrica é zero, ou seja, os terminais estão isolados),  $I_{sc}$  = corrente de curto-circuito ou a corrente através da célula solar quando a tensão elétrica através dela é zero (foto-corrente máxima) e FF = fator de preenchimento (*"fill fator"*). A  $I_{sc}$  ocorre devido à foto-geração e coleta dos portadores de carga; logo será a maior corrente elétrica que pode ser obtida da célula solar,<sup>11</sup> como mostrado na Figura 15.2a.



Figura 15.2. a) Significado de I<sub>SC</sub>; b) Curva característica de corrente I versus tensão elétrica V para uma célula solar.

O FF pode ser expresso em termos da razão:  $V_{MP}I_{MP}/V_{OC}I_{SC}$ , onde  $V_{MP} e I_{MP}$ são a tensão e correntes elétricas, respectivamente, nas quais a potência máxima  $P_{max} = V_{MP}I_{MP}$  é obtida (ou no ponto onde d(P)/d(V) = 0); assim FF possui um valor máximo de 1 (ou 100% se for representado em porcentagem) e leva em conta as perdas que ocorrem no transporte das cargas para os limites da célula solar além das perdas resistivas. Na Figura 15.2b é esquematizada a curva de corrente I versus tensão elétrica V para uma célula solar e os valores de V<sub>OC</sub>, I<sub>SC</sub>, V<sub>MP</sub> e I<sub>MP</sub> da mesma.

ECE representa, então, a relação entre os elétrons foto-gerados e coletados e o número de fótons incidentes de um dado comprimento de onda ( $\lambda$ ).<sup>6,12</sup> Ambos, a V<sub>oc</sub> e a I<sub>SF</sub> dependerão então da **E**<sub>g</sub> do material semicondutor.<sup>11</sup> A ECE pode também ser expressa<sup>12</sup> da seguinte forma:

$$ECE = \frac{\int_{0}^{\lambda_{c}} \phi(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda E_{g} \int_{0}^{\lambda_{c}} \phi(\lambda) d\lambda}{\int_{0}^{\infty} \phi(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda \int_{0}^{\lambda_{c}} \phi(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda} (1-R) QE_{op} \eta_{g} QE_{el} \frac{A_{f}}{A_{tot}} q \frac{V_{oc}}{E_{g}} FF$$
(2)

onde  $\phi$  ( $\lambda$ ) é a densidade de fluxo de fótons incidentes, R é a refletância total, QE<sub>op</sub> é a eficiência quântica interna,  $\eta_g$  é a eficiência quântica de geração de portadores de carga, QE<sub>el</sub> é a eficiência quântica elétrica ou probabilidade de um portador de carga foto-gerado ser coletado, A<sub>r</sub> é a área da célula não coberta pelo eletrodo, A<sub>tot</sub> é a área total da célula e q é a carga do elétron.

Shockley e Queisser<sup>8</sup> ainda demostraram que:

$$\lim_{V \to 0} V_{OC} = E_g \tag{3}$$

Logo, a ECE dependerá da  $\mathbf{E}_{g}$  do material semicondutor, do espectro da luz incidente e das perdas.

A irradiação solar, ou seja, a potência por unidade de área recebida do sol (em  $W/m^2$ ) depende de  $\lambda$ , como explicado anteriormente. Esta irradiação é maior entre 300-800 nm, ou seja, entre 4,1 e 1,6 eV. Shockley e Queisser calcularam então, em 1961,<sup>8</sup> a eficiência máxima para uma célula solar de junção única *p-n*, para um material com **E**<sub>a</sub> =

1,1 eV, assumindo que o único mecanismo de recombinação dos pares elétrons-buracos ocorria por radiação, resultando em uma eficiência teórica de 30%. Este cálculo foi feito assumindo o comportamento do sol similar ao de um corpo negro, com uma temperatura de 6000 K, que corresponde a uma irradiação solar com densidade de potência integrada de 1576,7 W/m<sup>2</sup> <sup>13</sup>

Hoje em dia, a irradiação solar sobre a Terra é definida pela norma da ASTM G173-03, na qual são definidos dois tipos de irradiação solar: a "normal direta" e a "hemisférica sobre superfície inclinada a 37°, denominadas AM 1,5D e AM 1,5G, respectivamente.<sup>13</sup> A densidade de potencia da AM 1,5D é 900,1 W/m<sup>2</sup> enquanto que a da AM 1,5G é 1000,4 W/ m<sup>2</sup>, valores menores do que os utilizados por Shockley e Queisser. Utilizando a irradiação AM 1,5G a T = 298,15 K, o valor da eficiencia maxima para uma célula de junção única *p-n* foi recalculado,<sup>13</sup> levando ainda em consideração outras perdas como absorção da luz e espalhamento; neste caso a eficiencia subiu para 33,16% para um semicondutor com **E**<sub>g</sub> = 1,34 eV (928 nm).

O espectro de irradiação solar AM 1,5D vai de 300 nm (4,1 eV) até aproximadamente 2500 nm (0,5 eV); logo, para absorver 100 % da energia solar, o material semicondutor deveria ter um  $\mathbf{E}_{g} = 0,5$  eV. Células solares a base de Si ( $\mathbf{E}_{g} = 1,13$  eV) podem absorver no máximo 77% da irradiação solar AM 1,5D. Ou seja, quanto maior  $\mathbf{E}_{g}$ , menor a % de absorção dos fótons. Logo, seja qual for o projeto para melhorar a eficiência, propriedades básicas do material semicondutor,<sup>14</sup> como  $\mathbf{E}_{g}$ , afinidades eletrônicas, contatos metálicos, coeficientes de absorção, mobilidades dos portadores de carga, tempos de vida dos mesmos, constantes da rede cristalina, velocidades de recombinação na superfície, interfaces e contornos de grãos, coeficientes de expansão, índices de refração, entre outras, devem ser analisados conjuntamente e optimizados.<sup>14</sup>

As perdas energéticas podem diminuir sensivelmente esta eficiência; perdas podem ocorrer por reflexão dos fótons, por absorção de fótons, por defeitos estruturais do material, por termalização (como explicado anteriormente), por coleta ineficiente dos fótons, por resistências do circuito e outros mecanismos.<sup>15</sup> Assim, para minimizar estas perdas energéticas, e as que ocorrem pelos diferentes mecanismos de recombinação, inúmeras arquiteturas (por exemplo, múltiplas junções) têm sido criadas e novos materiais (por exemplo, perovskitas) têm sido desenvolvidos, permitindo a ultrapassagem do limite teórico de Shockley e Queisser.<sup>16–19</sup>

O Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL, do inglês *National Renewable Energy Laboratory*)<sup>20</sup> classifica as células solares em relação ao tipo de família de semicondutores e tecnologias das quais as mesmas são feitas; esta classificação inclui *c*élulas multi-junções, células de GaAs de junção única, células de Si cristalinas, tecnologias de filmes finos e tecnologia*s emergentes.*<sup>20</sup> Entre 2020 e 2021, por exemplo, a máxima eficiência<sup>20</sup> conseguida em células solares *multi-junções* em escala laboratorial foi de 47,1% (quatro junções ou mais com concentrador da luz solar). Dentre as *células de* 

*junção* única *GaAs*, a máxima eficiência obtida foi de 30,5% (também com concentrador de luz solar); dentre as *células de Si cristalinas* a máxima eficiência foi de 27,6% (monocristal, com concentrador de luz solar). No mesmo período, utilizando a *tecnologia de filmes finos*, obteve-se uma eficiência de 23,4% para uma combinação de Cu, In, Ga e Se (CIGS), e finalmente para a *tecnologia de células fotovoltaicas emergentes*, a eficiência máxima obtida foi de 29,5% (combinação de perovskita com Si).<sup>20</sup>

As células baseadas em perovskita foram as células solares que apresentaram o maior crescimento em eficiência de todas as células solares pesquisadas;<sup>20</sup> num intervalo de 7 anos, entre 2013 e 2020, as mesmas apresentaram um aumento de 15,5% em eficiência.<sup>20</sup>

# 15.2 RELEVÂNCIA DO USO DE FIBRAS ELETROFIADAS EM CÉLULAS SOLARES

Como descrito anteriormente, até 2021, as células solares que apresentaram maior eficiência foram as células com 4 junções ou mais, com concentrador solar. As células *multijuncões* utilizam várias camadas finas superpostas de diferentes materiais semicondutores com diferentes  $\mathbf{E}_{g}$ 's, formando diferentes junções *p-n*, as quais absorvem diferentes  $\lambda$  do espectro solar. A produção deste tipo de célula requer, entre outras variáveis, que estas camadas sejam extremamente finas. Numa célula industrial de Si, por exemplo, a camada do material emissor (que separa os portadores de carga) possui espessura de aproximadamente 300 nm.<sup>12</sup> Já em células com hetero-junções, as camadas do Si amorfo *p* e *n* possuem espessura de 10 nm.<sup>12</sup> Arranjos na forma de pilares de Si<sup>21</sup> também mostram que quanto mais finas as junções *p-n*, maior a eficiência da célula, porque maior a área superficial e maior a absorção dos fótons; por exemplo, enquanto arranjos de Si na forma de filmes finos absorvem 0,7 do espectro solar (numa escala de 0 a 1), arranjos na forma de nanofios absorvem 0,8.<sup>21</sup>

Objetivamente, na escolha de uma arquitetura ótima para uma célula solar devemse levar em consideração os seguintes fatores, entre outros:

- a. *E<sub>g</sub> do material:* Fótons com energias iguais a E<sub>g</sub> serão eficientemente absorvidos, sem perda de energia por calor.
- b. **Absorção dos fótons**: O coeficiente de absorção do material  $\alpha$  ( $\alpha = 4\pi k_e/\lambda$ , onde  $k_e$ = coeficiente de extinção) determinará a distância de penetração de luz de um dado  $\lambda$  antes de ser absorvida e influenciará então na espessura do material, já que a distância de absorção  $l_a \approx 1/\alpha$ . Logo, quanto maior  $\alpha$ , menor  $l_a$ .
- c. Geração do par elétron-buraco: A taxa de geração do par elétron-buraco G (G = αNe -αx, onde N = fluxo de fótons e x = distância dentro do material) mostra que a geração é máxima na superfície do material semicondutor (x=0) e diminui a medida que x aumenta. Logo, quanto mais fino o material, mais eficiente a geração.

d. **Distância de difusão:** É a distância média  $I_d$  que um portador de carga pode

percorrer após a sua geração antes de se recombinar ( $l_d = \sqrt{D\tau} = \sqrt{\frac{\mu k T \tau}{q}}$ 

, onde D é a difusividade (cm<sup>2</sup>/s), t o tempo de vida do portador de carga (s),  $\mu$ a mobilidade do portador de carga (cmV<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>), k = constante de Boltzman (1.38 x 10<sup>-23</sup>JK<sup>-1</sup>) e T = temperatura (K)). A mobilidade  $\mu$  está ligada à condutividade elétrica  $\sigma$  do material, já que  $\sigma$  = nq $\mu$ , onde n é o número de portadores de carga, e pode diminuir se o número de defeitos ou impurezas do material for elevado.

e. **Interface p-n:** Quanto maior a área da junção, maior será a eficiência da transferência dos portadores de carga.

Estes fatores são os que devem ser levadas em consideração para a otimização da eficiência; porém, alguns materiais, mesmo com um  $E_g$  adequado, apresentam resistividades elétricas elevadas (o que reduz o  $I_d$  dos portadores de carga). Desta forma, diferentes projetos de células solares têm sido criados nos quais as áreas interfaciais das junções *p-n* e as áreas entre os materiais semicondutores e os eletrodos são aumentadas, ao mesmo tempo em que as distâncias que os portadores de carga têm que percorrer são reduzidas.

Em 2005<sup>22,23</sup> foi mostrado que o uso de uma junção *p-n* na forma de nano-hastes ou nano-fios (junção *p-n* radial) aumentaria a eficiência de células solares a base de Si de 1,5% (junção *p-n* planar) para 11% (junção radial), assumindo que ambas estruturas tivessem a mesma espessura L e o mesmo  $I_d = 100$  nm (valor considerado baixo), direção da luz paralela ao eixo principal das nano-hastes e direção de difusão dos portadores de carga perpendicular a este eixo, como mostrado esquematicamente na Figura 15.3. Na estrutura planar (Fig. 15.3a) observa-se que o éxciton, se tiver longe da interface, terá um  $I_d$  menor do que a distância que a carga terá que percorrer até a interface *p-n* ( $I_p$ ); por outro lado, na estrutura de nano-hastes (Fig. 15.3b) se o raio da haste R  $\approx I_d$ , a carga poderá percorrer  $I_p$ . No caso de nanofibras, pode-se especular que R <  $I_d$ , ou seja, as nanofibras poderiam ter dimensões menores do que  $I_d$ .<sup>24</sup>



Figura 15.3. a) Junção *p-n* planar; b) Junção *p-n* radial. L = espessura da junção; R= raio da haste ou nanofibra.

Conclui-se então que o aumento da área interfacial da junção, combinada ao decréscimo da espessura da camada ou camadas do material semicondutor contribuem para o aumento da eficiência das células solares. Nanofibras dos materiais semicondutores possuem estas duas vantagens: elevada área superficial e diâmetros reduzidos, da ordem de nanômetros.

O uso de nanofibras para melhorar a *região de depleção* e aumentar a eficiência foi demostrado em 2013<sup>25</sup> para células de Si. Neste caso, uma região de depleção de espessura constante (100-300 nm), com elevada área superficial e porosidade foi desenvolvida utilizando nanofibras de Si, depositadas na camada *n* (Si dopado com Sb); a camada *p* (também de Si) foi adicionada em cima das nanofibras formando um sanduiche *n-região de depleção-p*. Esta célula teve eficiência de 12,1%, maior do que a célula de Si cristalino (10,1%) demostrando o potencial de uso de nanofibras em células solares.

Diferentes arquiteturas envolvendo fios ("*wires*") tem se mostrado promissoras; por exemplo, em estudo recente<sup>26</sup> células solares a base de TiO<sub>2</sub> e o corante N719 ( $C_{s8}H_{86}N_8O_8RuS_2$ ), pertencente ao grupo de *células solares sensibilizadas por corantes ou DSSC*, mostraram uma eficiência de 9,1%; já células a base de TiO<sub>2</sub> com a perovskita orgânica CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, com *junções p-i-n*, onde *i* é a camada intrínseca (sem dopagem), tiveram eficiência de 3,85%. Estas eficiências ainda são pequenas se comparadas com as tradicionais de Si, que atingem eficiências ao redor de 20%. No caso das perovskitas orgânicas, elas se apresentam como boas alternativas para serem utilizadas na forma de fios porque possuem maiores I<sub>d</sub>.<sup>26</sup> Células solares a base de perovskitas orgânicas ou inorgânicas são chamadas de *PSC*.

O uso de nanofibras eletrofiadas tem sido bastante explorado em *DSSC*.<sup>27</sup> Estas células consistem basicamente em 4 camadas: foto-anodo (consistindo em um substrato condutor transparente e um semicondutor tipo *n*), corante, eletrólito (geralmente líquido)

e contra-eletrodo. O substrato condutor transparente mais utilizado é o oxido de estanho dopado com flúor (FTO) enquanto o semicondutor tipo *n* mais utilizado é o  $\text{TiO}_2$ . O corante absorve a luz, os seus elétrons são excitados e fluem então para a banda de condução do semicondutor tipo *n* (ou seja, perde elétrons). Do semicondutor, os elétrons fluem para o condutor transparente de onde são transferidos para o circuito externo. Após fluírem no circuito externo, os elétrons são reintroduzidos na célula solar através do contra-eletrodo, fluindo posteriormente para o eletrólito. Este último transfere os elétrons de volta para o corante, regenerando o mesmo, como mostrado na Figura 15.4a.



Figura 15.4. a) Esquema de uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC); b) Esquema de uma fotovoltaica orgânicas (OPV).

Para uma máxima transferência de elétrons do corante para o semicondutor tipo *n*, ambos materiais devem apresentar uma elevada área interfacial, de forma que o semicondutor absorva o corante e o eletrólito; uma das formas de aumentar esta área interfacial é produzindo nanofibras eletrofiadas do semicondutor tipo *n*. Nanofibras de TiO<sub>2</sub>, ZnO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puros, além de combinações de TiO<sub>2</sub> com óxido de grafeno, com SnO<sub>2</sub>, com Ag, ZrO<sub>2</sub> e grafeno tem sido utilizadas no foto-anodo de *DSSC*;<sup>27</sup> a máxima eficiência conseguida em 2012 foi de 7,6%, utilizando nanofibras de TiO<sub>2</sub> com grafeno.

Estudos recentes tem ainda modificado o foto-anodo adicionando nanofibras eletrofiadas de FePt/TiO<sub>2</sub>.<sup>28</sup> Neste caso, a ECE obtida com a modificação foi de 4,41%, sendo portanto superior quando comparada com a ECE da mesma *DSSC* utilizando somente TiO<sub>2</sub> (3,79%). O mesmo grupo ainda modificou o foto-anodo com nanofibras eletrofiadas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub><sup>29</sup> obtendo uma ECE de 5,22%, novamente um aumento em relação à *DSSC* com foto-anodo de TiO<sub>2</sub>.

O contra-eletrodo também deve ter uma elevada área interfacial com o eletrólito para otimizar a transferência dos elétrons para o corante. Trabalhos recentes mostraram o potencial de utilização de nanofibras eletrofiadas para aumentar esta transferência. Por exemplo, nanofibras de carbono (NFC) com NiMoS<sub>3</sub>,<sup>30</sup> produzidas pela eletrofiação de seus precursores e posterior sinterização, foram utilizadas como contra-eletrodo, obtendo-se uma ECE de 8,7%, contra uma ECE de 7,53% para a mesma *DSSC* na qual foi utilizada

Pt. O mesmo grupo<sup>31</sup> produziu NFC por eletrofiação, as quais foram imersas em solução de precursores de  $Bi_2MoO_6$ , e o uso destas nanofibras como contra-eletrodo permitiu obter uma ECE de 9,02%.

O eletrólito também tem sido substituído por nanofibras eletrofiadas.<sup>27</sup> Neste caso, existe uma grande vantagem já que os eletrólitos tradicionais são geralmente líquidos; assim, no seu lugar podem ser utilizadas nanofibras sólidas ou semissólidas. Nanofibras eletrofiadas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com poliacrilonitrila (PAN),<sup>32</sup> de acetato de celulose (CA),<sup>33</sup> de SiO<sub>2</sub>,<sup>34</sup> PAN,<sup>35</sup> do copolímero PVDF-Hexafluoropropileno (HFP),<sup>36</sup> de poli(oxido de fenileno) bicarbonatado/poli(acrílico),<sup>37</sup> de PVDF-HFP com poliestireno (PS),<sup>38</sup> de PAN-CoS,<sup>39</sup> de polimetilmetacrilato (PMMA) com PVDF e polietileno glicol (PEG),<sup>40</sup> e de PVDF-LiCl<sup>41</sup> tem sido pesquisadas como substitutas de eletrólitos. Por exemplo, nanofibras de PVDF-LiCl fizeram com que uma *DSSC* apresentasse eficiencia de 8,73%, em 2017.<sup>27</sup>

Nanofibras eletrofiadas tem sido também testadas em *PSC* a base de perovskitas organicas CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub>, Estas células utilizam geralmente um filme de material transportador de elétrons como o TiO<sub>2</sub>, dentro do qual é embebido o material absorvedor de luz, no caso a perovskita.<sup>18</sup> Experimentos foram feitos substituindo o filme de TiO<sub>2</sub> por nanofibras de TiO<sub>2</sub>, nas quais a perovskita orgânica foi depositada. Observou-se que nanofibras com diâmetros entre 120-200 nm apresentavam melhores propriedades elétricas e melhor estrutura porosa. Também foi analisada a influência da espessura dos filmes de nanofibras nos valores de I<sub>sc</sub>, V<sub>oc</sub> e eficiência; concluiu-se, então, que à medida que a espessura destes filmes aumentava (de 413 até 1215 nm), tanto a I<sub>sc</sub> como a V<sub>oc</sub> e consequentemente a eficiência decresciam de 9,82% para 2,49%. Ou seja, quanto menor a espessura da manta de nanofibras de TiO<sub>2</sub>, maior a eficiência. O comportamento foi atribuído à probabilidade de as taxas de recombinação serem maiores nos filmes mais grossos devido ao aumento de armadilhas e à menor absorção da luz pela perovskita depositada, já que a sua penetração nos filmes mais grossos seria menor. Células planares similares com a mesma espessura

No caso de células solares a base de moléculas orgânicas, as chamadas fotovoltaicas orgânicas (*OPV*) ou células poliméricas, algumas das camadas tem também sido substituídas por nanofibras eletrofiadas. As *OPV* consistem basicamente em materiais doadores de elétrons (ou absorvedores da luz) e materiais aceptores de elétrons. Para facilitar o transporte dos portadores de carga são utilizadas outras camadas de materiais transportadores de elétrons e transportadores de buracos, como mostrado esquematicamente na Figura 15.2b. O ZnO é um dos materiais mais utilizados como camada transportadora de elétrons. Recentemente, nanofibras deste material tendo como materiais aceptores e doadores de elétrons uma blenda do polímero PTB7 ( $C_{41}H_{53}FO_4S_4$ )<sub>n</sub> (doador de elétrons) com o fulereno ( $C_{82}H_{14}O_2$ ) ou PC<sub>70</sub>BM (aceptor de elétrons) resultou numa eficiência de 7,6%, mostrando novamente a melhoria da eficiência com o aumento da área interfacial entre a camada transportadora e os materiais da camada ativa.<sup>42</sup>

#### 15.3 SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES

Como explicado anteriormente, os dispositivos fotovoltaicos são compostos por diferentes partes e que envolvem diferentes materiais, porém a região mais importante onde as nanofibras podem ser utilizadas é na camada ativa como material absorvedor, onde o efeito fotovoltaico acontece efetivamente. Nessa região é necessário, por exemplo, um material absorvedor com  $\mathbf{E}_{g}$  entre 1.1 e 1.8 eV, com apropriado  $I_{d}$  e com estabilidade das propriedades ao longo do tempo. Ademais, requerem-se boas propriedades de junção entre as camadas.<sup>14</sup>

Atualmente a maioria dos dispositivos comerciais são compostos por Si, que possui uma **E**<sub>g</sub> de 1,12 eV e condutividade elétrica na ordem de 10<sup>-5</sup> S.cm<sup>-1</sup>; porém estes dispositivos ainda apresentam eficiência abaixo de 30%, deficiência de baixa absorção e custo relativamente alto, quando comparado à tecnologias a base de petróleo.<sup>12,43,44</sup> Assim, nos últimos anos, estudos têm sido feitos na procura principalmente de novos materiais fotovoltaicos.

As perovskitas (materiais com estrutura química do tipo  $A^+B^+X^-_3$ ) surgiram como potenciais candidatas para a substituição do Si como material absorvedor em células solares por serem materiais de baixo custo e de fácil processabilidade. As perovskitas mais estudadas são as orgânica-inorgânicas como os haletos de metilamônio de Pb ou Sn (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>(Pb,Sn)X<sub>3</sub>) onde X pode ser Cl, Br ou I, que já apresentaram eficiência relativamente elevada (a mais alta até o momento foi de 25,5%),<sup>13</sup> e podem ser aplicadas em células solares flexíveis. Apesar de muito promissoras, as perovskitas orgânica-inorgânicas apresentam duas desvantagens relevantes: toxicidade (principalmente as que possuem Pb em sua composição), além da baixa estabilidade em condições ambientais normais.

Desse modo, outras perovskitas na forma de óxidos (que apesar da maior  $E_g$ , são mais estáveis) também têm sido estudadas para aplicação em células solares. Entre estas perovskitas, as mais investigadas tem sido: BiFeO<sub>3</sub> ( $E_g$  >2,5 eV), (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ( $E_g$  >3,4 eV), BaTiO<sub>3</sub> ( $E_g$  >3,0 eV), KNbO<sub>3</sub> ( $E_g$  >2,5 eV), entre outras. Esses óxidos apresentam outra propriedade muito interessante para aplicação em célula solar: a ferroeletricidade (polarização elétrica espontânea que pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo). Óxidos ferroelétricos têm chamado atenção pois essa propriedade, teoricamente, eliminaria a necessidade de uma junção *p-n* já que a separação elétron-buraco aconteceria espontaneamente através da polarização (como mostrado esquematicamente na Fig. 15.5) e ainda possibilitaria a obtenção de eficiências maiores que o limite Shockley-Queisser. Com o objetivo de reduzir a  $E_g$  e manter a propriedade ferroelétrica, alguns pesquisadores<sup>24,45-47</sup> sintetizaram novas perovskitas baseadas nas estruturas de algumas das já mencionadas anteriormente, como a KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (derivada da BiFeO<sub>3</sub>) e a K<sub>0.9</sub> Ba<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.05</sub>Nb<sub>0.95</sub>O<sub>3</sub> (KBNNO), derivada da KNbO<sub>3</sub>, com  $E_g$  de 1,6 e 1,4 eV, respectivamente, aumentando ainda mais o potencial de uso desses óxidos na camada ativa de células solares.



Figura 15.5. Representação esquemática da separação de cargas em um dispositivo fotovoltaico com junção *p-n* (à esquerda) e em um dispositivo com um material ferroelétrico (à direita) como camada ativa.

Além da camada ativa, nanofibras também podem ser aplicadas como eletrodos (material transportador de elétron ou transportador de buracos). Materiais semicondutores como os óxidos TiO<sub>2</sub> ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ ), ZnO ( $E_g = 3,4 \text{ eV}$ ) e SnO<sub>2</sub> ( $E_g = 3,7 \text{ eV}$ ) são bons transportadores de elétrons por possuírem uma  $E_g$  relativamente alta<sup>48</sup> (ou seja, não absorvem luz solar e geram elétrons), possuem alta mobilidade de elétrons e estabilidade fotoquímica. Geralmente são sintetizados de forma bastante simples e por meio de uma vasta gama de processos. Nanofibras desses materiais são amplamente estudadas para serem aplicadas em *DSSC* por conta da elevada área superficial e facilidade de permeação do corante entre as fibras.

A grande maioria das nanofibras aplicadas em células solares são de materiais cerâmicos; porém, o uso de polímeros para tal finalidade vem crescendo por conta do avanço dos estudos em polímeros condutores como os politiofenos e o poli (3,4-etileno dioxitiofeno): poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS), por exemplo; nesse caso o polímero precisa ser solúvel em algum solvente para que o processo de eletrofiação seja viável. A eficiência das *OPV*s ainda está bem abaixo dos demais dispositivos solares, porém ainda muita pesquisa pode ser feita.

#### 15.4 EXEMPLOS PRÁTICOS DE FIBRAS ELETROFIADAS EM CÉLULAS SOLARES

A seguir serão apresentados alguns trabalhos recentes sobre o uso de nanofibras eletrofiadas em células solares. Mahmood *et al.*<sup>49</sup> produziram nanofibras de ZnO dopado com In para serem utilizadas como material transportador de elétrons em *PSC*. O processo de eletrofiação foi feito utilizando vidro e FTO como substrato, uma solução contendo polivinilpirrolidona (PVP) como polímero,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $InCl_3$  como precursores inorgânicos, e uma mistura de etanol com água como solvente. Após a eletrofiação, as nanofibras foram submetidas a tratamento térmico a 430 °C, obtendo-se nanofibras com diâmetro entre 120 e 200 nm. O dispositivo final apresentou a seguinte configuração: vidro/

FTO/camada de bloqueio de ZnO/nanofibras ZnO dopado/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pbl<sub>3</sub>/spiro-MeOTAD/ Ag. O spiro-MeOTAD (do inglês, 2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'spirobifluorene) é um material comumente utilizado em células solares como transportador de buracos, principalmente nas *PSC*.<sup>50</sup> Pesquisadores<sup>29</sup> mostraram que uma estrutura empregando nanofibras de ZnO dopado com In eleva a eficiência de conversão de energia para 17,18%, enquanto a estrutura mesoporosa (que é usada convencionalmente) apresentou uma eficiência de 10,14%. O melhor desempenho do dispositivo foi atribuído à alta porosidade das nanofibras e transferência de carga aprimorada nas interfaces ZnO/ perovskita/spiro-MeOTAD.

Com a finalidade de aumentar ainda mais a área superficial, outros processos podem ser realizados após a eletrofiação como formação de uma estrutura hierárquica. Neste sentido, Dissanayake et al.51 realizaram a deposição de nanopartículas de TiO, sobre nanofibras eletrofiadas também de TiO<sub>2</sub>, processo esse que aumentou a eficiência do dispositivo do tipo DSSC de 5,38% (quando somente nanopartículas de TiO, foram usadas) para 7,09% (quando a combinação de nanofibras com posterior deposição de nanopartículas foi utilizada). Mahmood et al.52 utilizaram um processo similar; nesse trabalho, nanofibras de TiO<sub>2</sub> foram modificadas com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas por rota hidrotermal. A estrutura final obtida foi denominada de "hiper ramificada", e o dispositivo final apresentou a seguinte configuração: vidro/FTO/nanofibras ou estrutura hiper ramificada/CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>PbI<sub>2</sub>/ spiro-MeOTAD/Ag. O dispositivo com a estrutura hiper ramificada apresentou uma eficiência de até 14,75%, enquanto o dispositivo contendo apenas as nanofibras apresentou 12,25% como valor máximo de eficiência, indicando que uma estrutura hierárquica pode ser ainda mais vantajosa para aumentar a eficiência de conversão de energia. A Figura 15.6 ilustra de forma esquemática a diferença entre uma morfologia composta apenas por nanofibras e uma morfologia com estrutura hierárquica (nanofibras + nanopartículas). Neste último caso, é importante que as nanopartículas sejam de dimensão igual ou inferior à dimensão do diâmetro das fibras, para que o efeito desejado seja obtido.





Figura 15.6. Representação esquemática de fibras eletrofiadas sem nenhum tratamento posterior (à esquerda) e fibras com partículas em sua superfície, formando uma estrutura hierárquica (à direita).

Além da estrutura hierárquica, fibras porosas também são promissoras para aplicação em células solares. Chen *et al.*<sup>53</sup> produziram fibras porosas de TiO<sub>2</sub>, cuja porosidade foi formada através da inserção de óleo de parafina na solução precursora, formando assim uma emulsão. Após o processo de calcinação o polímero precursor e o óleo de parafina foram decompostos, formando fibras porosas (Fig. 15.7). O formato e tamanho dos poros podem ser modificados de acordo com as condições de eletrofiação, como a vazão da solução, por exemplo. Foram preparados dispositivos *DSSC* com duas configurações de foto-anodos, sendo um com apenas nanopartículas comerciais (P25) e outro com as fibras sobre as nanopartículas P25 (Fig. 15.7). Os autores observaram que a inserção de uma camada ( $\approx 5\mu$ m de espessura) de fibras porosas resultou em um dispositivo com eficiência de 8,53%; por outro lado, o dispositivo sem as fibras apresentou uma eficiência de 7,79% (os foto-anodos possuíam a mesma espessura total).



Figura 15.7. Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de foto-anodo estruturado com camada inferior de nanopartículas P25 e camada superior de fibras porosas de TiO<sub>2</sub> (à esquerda). Comparação entre as curvas de densidade de corrente versus voltagem das células baseadas no fotoanodo de dupla camada e camada única (à direita). Adaptada com permissão da referência <sup>53</sup>. Copyright 2013 American Chemical Society.

As nanofibras ainda podem ser usadas como uma camada adicional entre a camada ativa e um dos eletrodos (Fig. 15.8), facilitando assim a coleta do portador de carga gerado. Zhuang *et al.*<sup>54</sup> utilizaram essa técnica para aumentar a eficiência em um dispositivo fotovoltaico. Os autores fizeram a eletrofiação de uma camada de CuO, obtendo fibras com 650 nm de diâmetro médio e formando um dispositivo com a seguinte configuração: vidro/ FTO/nanofibras CuO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/Ag. Variando o tempo de eletrofiação entre 0 e 60 segundos os resultados mostraram que a eficiência atinge um valor máximo de 11,6% quando o processo é conduzido por 40 segundos; valores de eficiência menores são obtidos para tempos maiores ou menores que 40 segundos. A Tabela 15.1 mostra os valores de eficiência para os dispositivos de acordo com o tempo de eletrofiação, onde 0 s significa que a eletrofiação não foi utilizada, portanto não há fibras de CuO.



Figura 15.8. Etapas para a construção de um dispositivo com nanofibras como camada auxiliar para aumentar a ECE.

Tempo de Eletrofiação (s)	FF (%)	ECE (%)
0	53,8	8,7
20	57,3	9,5
40	60,3	11,6
60	58,2	9,1
80	59,0	6,1

Tabela 15.1. FF e ECE em função do tempo de eletrofiação de nanofibras de CuO.54

Utilizando a mesma técnica (tanto de eletrofiação quanto as etapas envolvendo a construção do dispositivo) que Zhuang *et al.*<sup>54</sup> Sun *et al.*<sup>55</sup> obtiveram resultados similares, mas nesse caso, as fibras apresentaram diâmetro médio de 190 nm; o dispositivo também tinha configuração diferente (vidro/FTO/nanofibras CuO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/ BPhen/Ag). O BPhen (4,7-difenil-1,10-fenantrolina) é um material utilizado como bloqueador de buracos para confinar os buracos gerados e evitar perdas.<sup>56</sup> Nesse trabalho a eficiência do dispositivo foi avaliada de acordo com a cobertura do substrato pelas fibras (variando de 0 a 9,5%); assim como no trabalho de Zhuang,<sup>54</sup> a eficiência atinge um valor máximo (16,35%) para uma cobertura de 4,2% e valores menores para coberturas maiores ou menores que 4,2% de cobertura (Tabela 15.2). Esses resultados indicam que a presença das fibras auxilia no aumento da eficiência, porém um aumento excessivo da quantidade de fibras influencia negativamente na eficiência devido ao aumento da resistência em série causada pelas fibras e também pela diminuição da absorção de luz pela camada ativa.

Tabela 15.2. FF e ECE em função da porcentagem de cobertura das nanofibras eletrofiadas de CuO como camada aditiva.<sup>55</sup>

Cobertura (%)	FF (%)	ECE (%)
0	76	13,50
2,1	76	14,69
4,2	77	16,35
6,3	77	15,70
9,5	75	13,01

Os trabalhos com nanofibras de materiais absorvedores são mais escassos, principalmente porque as fibras cerâmicas obtidas através da eletrofiação precisam de uma temperatura de síntese relativamente alta (por exemplo, nanofibras de SiO<sub>2</sub> já foram obtidas, mas para a obtenção da fase pura foi necessária uma temperatura de 1400°C).<sup>57</sup> Sendo assim, o caminho mais comum é a eletrofiação das fibras fora do substrato e uma etapa posterior para a deposição das fibras no substrato desejado. Isso faz com que o processo seja mais complexo e reduz a eficiência por conta de propriedades de junção inferiores. Além disso, as fibras obtidas dificilmente são monocristalinas e quanto maior a quantidade de contornos de grão no material absorvedor, menor é a eficiência do dispositivo.<sup>14,15</sup>

A Figura 15.9 mostra cristalitos de fibras de BiFeO<sub>3</sub>. Melo *et al.*<sup>58</sup> avaliaram as correlações entre os parâmetros de eletrofiação na síntese destas nanofibras e observaram que, independentemente do tipo de coletor e do tratamento térmico, o tamanho médio dos cristalitos das fibras ficou em torno de 10-30 nm (dependendo das condições da eletrofiação). A obtenção de cristalitos maiores (e, portanto, com menor quantidade de contornos de grãos) poderia ser conseguida possivelmente com um recozimento posterior das nanofibras a uma temperatura perto da temperatura de fusão delas. Porém, este tratamento posterior poderia também sinterizar as nanofibras, fazendo as mesmas perderem o seu formato original.



Figura 15.9. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanofibras eletrofiadas de BiFeO<sub>a</sub>.

Mesmo com as dificuldades citadas, Chen *et al.*<sup>59</sup> utilizaram nanofibras eletrofiadas da perovskita inorgânica CsPbX<sub>3</sub> como material absorvedor, formando um dispositivo fotovoltaico sem a presença de matéria orgânica, e com a seguinte configuração: vidro/ FTO/TiO<sub>2</sub>/nanofibras de CsPbX<sub>3</sub>/spiro-MeOTAD/Au. A eficiência de conversão variou entre 5,70 e 7,79% dependendo da combinação entre os haletos Cl, Br e I (Tabela 15.3). Os autores mostraram ainda que fibras em escala nanométrica resultam em dispositivos com

maior eficiência, visto que o uso de microfibras de CsPbl<sub>3</sub> com diâmetro médio de 20 µm apresentou uma eficiência de 3,58% enquanto o uso de nanofibras dessa mesma perovskita com diâmetro médio de 120 nm resultou em uma eficiência de 7,79%.

Perovskita	Diâmetro (µm)	FF (%)	ECE (%)
CsPbCl <sub>3</sub>	0,055	41	6,38
CsPbCl <sub>2</sub> Br	0,067	43	5,70
CsPbBr <sub>3</sub>	0,075	65	6,89
CsPbBr <sub>2</sub> I	0,095	51	6,44
CsPbl <sub>3</sub>	0,120	53	7,79
CsPbl <sub>3</sub>	20	37	3,58

Tabela 15.3. Diâmetro médio, FF e ECE em função da combinação de haletos para a formação da perovskita.<sup>59</sup>

Outro uso de fibras eletrofiadas como material absorvedor foi realizado por Pierini *et al.*,<sup>60</sup> ao utilizar nanofibras de poli[3-dodecil tiofeno-co-3-(6-fulereno hexil)tiofeno] (CoP(3DDT)-(C<sub>60</sub>HT)). Pelo fato do CoP(3DDT)-(C<sub>60</sub>HT) não ser facilmente "eletrofiável" foi necessário fazer a eletrofiação de uma blenda desse copolímero com PEO dissolvido em clorofórmio. Após a eletrofiação as fibras foram mergulhadas em isopropanol para a remoção do PEO, formando assim fibras de CoP(3DDT)-(C<sub>60</sub>HT) com diâmetro médio de 850 nm. Estas fibras foram utilizadas em um dispositivo com a seguinte configuração: vidro/ITO/PEDOT:PSS/fibras de CoP(3DDT)-(C<sub>60</sub>HT)/Al. Os resultados mostraram que uma camada ativa formada por fibras de CoP(3DDT)-(C<sub>60</sub>HT) forneceu um dispositivo com ECE de 5,58%, frente a 3,47% para uma camada ativa formada por um filme fino do mesmo material, mostrando mais uma vez que a morfologia fibrilar auxilia no aumento da eficiência de conversão energética em células solares.

Nanofibras de óxidos ferroelétricos também foram utilizadas como material absorvedor em dispositivos fotovoltaicos. Fei *et al.*<sup>61</sup> avaliaram o potencial da aplicação de nanofibras de BiFeO<sub>3</sub> em dispositivos fotovoltaicos, sem a presença de uma junção *p-n*. O dispositivo analisado apresentou uma eficiência de 0,2% e um FF de 0,25%; apesar dos valores serem baixos, o resultado é bastante expressivo, visto que o BiFeO<sub>3</sub> possui uma **E**<sub>g</sub> elevada e baixa condutividade elétrica.

#### **15.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS**

As fibras cerâmicas obtidas através do processo de eletrofiação são majoritariamente policristalinas, o que faz com que a eficiência seja reduzida devido à presença dos contornos de grão. Alguns materiais que possuem um grande potencial para serem aplicados como material absorvedor não podem ser sintetizados diretamente sobre o substrato, visto que

a temperatura de síntese geralmente é elevada e pode danificar o substrato. Melo *et al.*<sup>62</sup> mostraram que a síntese da fase KBFO com  $E_g$  de 1,6 eV deve ser realizada em temperaturas em torno de 750°C, que é acima da temperatura de amolecimento dos substratos de vidro usados normalmente nos dispositivos fotovoltaicos; os autores apresentaram ainda uma rota para a obtenção da fase em temperaturas menores, porém observaram que quanto menor a temperatura de síntese, maior a quantidade de fases secundárias e menor a pureza da amostra.

Entre as perovskitas orgânica-inorgânicas, o maior problema é a presença de elementos tóxicos, por esse motivo buscam-se alternativas para esses materiais. Lee *et al.*<sup>63</sup> descobriram 25 estruturas químicas potenciais com **E**<sub>g</sub> entre 0,239 e 2,197 eV utilizando a técnica de teoria do funcional da densidade (DFT). Além do Sn, elementos como Bi, Ge e Sb são bons substitutos para o Pb; estudos como esse proporcionam uma direção para a síntese de novos materiais e abrem as portas para o aumento da ECE nas *PSC*.

Além destes avanços na descoberta de novos materiais e processamento, o processo de eletrofiação ainda pode ser ajustado e modificado e novas morfologias/ configurações podem ser utilizadas, como é o caso da eletrofiação co-axial, por exemplo. Neste contexto, Dong *et al.* <sup>64</sup> produziram um dispositivo fotovoltaico inteiro com formato de fibra utilizando uma estrutura co-axial. Para isso, os autores fizeram diversas deposições e obtiveram uma fibra com as seguintes camadas (do centro para fora da fibra): Ti/TiO<sub>2</sub> compacto/TiO<sub>2</sub> mesoporoso/ CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>3</sub>/spiro-MeOTAD/Au; o dispositivo no formato de fibra apresentou uma eficiência de 10,79%. A obtenção de uma estrutura co-axial pode ser interessante para garantir as propriedades de junção; porém o processo de eletrofiação co-axial é muito mais complexo do que a eletrofiação convencional, ainda mais se o objetivo for a obtenção de materiais cerâmicos, que passam por um tratamento térmico após a eletrofiação.

Os dispositivos *OPV* também são uma grande tendência devido à leveza e flexibilidade dos materiais envolvidos, mas por enquanto tem aplicação limitada devido à dificuldade de síntese e processamento dos polímeros condutores. Porém, como foi visto, algumas técnicas conseguem contornar essas limitações e obter nanofibras de polímeros condutores através do processo de eletrofiação.

O processo de eletrofiação é extremamente simples, versátil e eficiente para a produção de nanofibras e sua aplicação em células solares. As pesquisas atuais mostram que o uso de fibras eletrofiadas é uma excelente estratégia para se obter dispositivos mais eficientes, apesar das limitações que ainda precisam ser superadas.

#### REFERÊNCIAS

1. Kitai, A.; Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes: The role of the PN junction; Wiley, 2011.

2. Würfel, P.; Physics of Solar Cells. From Principles to New Concepts; Wiley, 2005.

- 3. Cai, W.; Gong, X.; Cao, Y.; Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2010, 94, 114.
- 4. Tributsch, H.; Comptes Rendus Chim. 2006, 9, 584.
- 5. Wettling, W.; Sol. Energy Mater. Sol. Cells 1995, 38, 487.
- 6. Wright, M.; Uddin, A.; Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2012, 107, 87.
- 7. Ameri, T.; Dennler, G.; Lungenschmied, C.; Brabec, C. J.; Energy Environ. Sci. 2009, 2, 347.
- 8. Shockley, W.; Queisser, H. J.; J. Appl. Phys. 1961, 32, 510.
- 9. Yan, J.; Saunders, B. R.; RSC Adv. 2014, 4, 43286.

10. Mihaylov, D. I.; Hot electron effect in ultrathin photovoltaic devices, North Dakota State University, 2012.

11. Fraas, L.; Partain, L.; Solar Cells and Their Applications; Second.; Wiley, 2010.

12. Lee, Y.; Park, C.; Balaji, N.; Lee, Y.-J.; Dao, V. A.; Isr. J. Chem. 2015, 55, 1050.

13. Rühle, S.; Sol. Energy 2016, 130, 139.

14. Rothwarf, A.; Sol. Cells 1987, 21, 1.

15. Hube, R. H.; Photovoltaic Materials; Imperial College Press: Londres, 1998.

16. Frohna, K.; Stranks, S. D.; In *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices*; Ostroverkhova, O., Ed.; Elsevier, 2019; pp. 211–256.

17. Crossland, E. J. W.; Kamperman, M.; Nedelcu, M.; Ducati, C.; Wiesner, U.; Smilgies, D. M.; Toombes, G. E. S.; Hillmyer, M. A.; Ludwigs, S.; Steiner, U.; Snaith, H. J.; *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2807.

18. Dharani, S.; Mulmudi, H. K.; Yantara, N.; Thu Trang, P. T.; Park, N. G.; Graetzel, M.; Mhaisalkar, S.; Mathews, N.; Boix, P. P.; *Nanoscale* **2014**, *6*, 1675.

19. Stranks, S. D.; Snaith, H. J.; Nat. Nanotechnol. 2015, 10, 391.

20. Laboratory, N. R. E.; Best Research-Cell Efficiency Chart https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html.

21. Elbersen, R.; Vijselaar, W.; Tiggelaar, R. M.; Gardeniers, H.; Huskens, J.; *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6781.

22. Kayes, B. M.; Atwater, H. A.; Lewis, N. S.; J. Appl. Phys. 2005, 97, 114302.

23. Ali, N. M.; Rafat, N. H.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017, 68, 212.

24. Melo, G. H. F.; Eletrofiação de Nanofibras de KBiFe2O5 com Potencial Aplicação em Células Solares, Universidade Federal de São Carlos, 2020.

25. Salam Mahmood, A.; Venkatakrishnan, K.; Tan, B.; Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2013, 115, 58.

26. Adams, G. R.; Okoli, O. I.; Renew. Energy Focus 2018, 25, 17.

27. López-Covarrubias, J. G.; Soto-Muñoz, L.; Iglesias, A. L.; Villarreal-Gómez, L. J.; *Materials (Basel).* **2019**, *12*, 3190.

28. Nien, Y.-H.; Yong, Z.-R.; Ho, C.-S.; Chou, J.-C.; Lai, C.-H.; Kuo, P.-Y.; Hu, G.-M.; Chang, J.-X.; Lin, Y.-C.; *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2021**, *20*, 507.

29. Nien, Y.-H.; Yong, Z.-R.; Chou, J.-C.; Lai, C.-H.; Kuo, P.-Y.; Lin, Y.-C.; Wu, Y.-T.; Syu, R.-H.; *IEEE Trans. Electron Devices* **2021**, *68*, 4982.

30. Li, Z.; Ma, Z.; Zhang, X.; Du, Q.; Fu, Y.; Shuang, L.; Yang, K.; Li, L.; Lai, W.; Zhang, W.; *J. Alloys Compd.* **2021**, *850*, 156807.

31. Li, Z.; Qi, W.; Li, L.; Ma, Z.; Lai, W.; Li, L.; Jin, X.; Zhang, Y.; Zhang, W.; Sol. Energy 2021, 214, 502.

32. Sethupathy, M.; Pandey, P.; Manisankar, P.; J. Appl. Polym. Sci. 2014, 131, n/a.

33. Weerasinghe, A. M. J. S.; Dissanayake, M. A. K. L.; Senadeera, G. K. R.; Senaviratne, V. A.; Thotawatthage, C. A.; Kumari, J. M. K. W.; *Ceylon J. Sci.* **2017**, *46*, 93.

34. Zhao, X. G.; Jin, E. M.; Park, J.-Y.; Gu, H.-B.; Compos. Sci. Technol. 2014, 103, 100.

35. Dissanayake, M. A. K. L.; Divarathne, H. K. D. W. M. N. R.; Thotawatthage, C. A.; Dissanayake, C. B.; Senadeera, G. K. R.; Bandara, B. M. R.; *Electrochim. Acta* **2014**, *130*, 76.

36. Bandara, T. M. W. J.; Weerasinghe, A. M. J. S.; Dissanayake, M. A. K. L.; Senadeera, G. K. R.; Furlani, M.; Albinsson, I.; Mellander, B.-E.; *Electrochim. Acta* **2018**, *266*, 276.

37. Seo, S.-J.; Yun, S.-H.; Woo, J.-J.; Park, D.-W.; Kang, M.-S.; Hinsch, A.; Moon, S.-H.; *Electrochem. commun.* **2011**, *13*, 1391.

38. Park, S.-H.; Won, D.-H.; Choi, H.-J.; Hwang, W.-P.; Jang, S.; Kim, J.-H.; Jeong, S.-H.; Kim, J.-U.; Lee, J.-K.; Kim, M.-R.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 296.

39. Murugadoss, V.; Arunachalam, S.; Elayappan, V.; Angaiah, S.; Ionics (Kiel). 2018, 24, 4071.

40. Fathy, M.; Int. J. Electrochem. Sci. 2016, 11, 6064.

41. Sahito, I. A.; Ahmed, F.; Khatri, Z.; Sun, K. C.; Jeong, S. H.; J. Mater. Sci. 2017, 52, 13920.

42. Mohtaram, F.; Borhani, S.; Ahmadpour, M.; Fojan, P.; Behjat, A.; Rubahn, H.-G.; Madsen, M.; *Sol. Energy* **2020**, *197*, 311.

43. Ma, T.; Wang, S.; Zhang, Y.; Zhang, K.; Yi, L.; *J. Mater. Sci.* 2020, *55*, 464.

44. Ng, C. H.; Lim, H. N.; Hayase, S.; Zainal, Z.; Huang, N. M.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018, *90*, 248.

45. Zhang, G.; Wu, H.; Li, G.; Huang, Q.; Yang, C.; Huang, F.; Liao, F.; Lin, J.; Sci. Rep. 2013, 3, 1265.

46. Nascimento, C. C.; Síntese de Cerâmicas Tipo Perovskita com Potencial Uso em Células Solares, Universidade Federal de São Carlos, 2017.

47. Qi, T.; Grinberg, I.; Rappe, A. M.; Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2011, 83, 1.

48. Lian, J.; Lu, B.; Niu, F.; Zeng, P.; Zhan, X.; Small Methods 2018, 2, 1800082.

49. Mahmood, K.; Khalid, A.; Ahmad, S. W.; Mehran, M. T.; Surf. Coatings Technol. 2018, 352, 231.

50. Hawash, Z.; Ono, L. K.; Qi, Y.; Adv. Mater. Interfaces 2018, 5, 1700623.

51. Dissanayake, M. A. K. L.; Divarathna, H. K. D. W. M. N.; Dissanayake, C. B.; Senadeera, G. K. R.; Ekanayake, P. M. P. C.; Thotawattage, C. A.; *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2016**, *322–323*, 110.

52. Mahmood, K.; Swain, B. S.; Amassian, A.; Adv. Mater. 2015, 27, 2859.

53. Chen, H.-Y.; Zhang, T.-L.; Fan, J.; Kuang, D.-B.; Su, C.-Y.; ACS Appl. Mater. Interfaces 2013, 5, 9205.

54. Zhuang, Z.; Qiu, L.; Dong, L.; Chen, Y.; Chu, Z.; Ma, X.; Du, P.; Xiong, J.; *Polym. Compos.* **2020**, *41*, 2145.

55. Sun, Q.; Zhou, S.; Shi, X.; Wang, X.; Gao, L.; Li, Z.; Hao, Y.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 11289.

56. Huang, C.-J.; Chen, K.-L.; Chou, D.-W.; Lee, Y.-C.; Kang, C.-C.; J. Nanomater. 2014, 2014, 1.

57. Liu, Y.; Sagi, S.; Chandrasekar, R.; Zhang, L.; Hedin, N. E.; Fong, H.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 1528.

58. Melo, G. H. F.; Santos, J. P. F.; Gualdi, A. J.; Tsai, C.-M.; Sigmund, W. M.; Bretas, R. E. S.; *Electrospinning* **2017**, *1*.

59. Chen, L.; Chuang, Y.; Yang, W.-D.; Tsai, K.-C.; Chen, C.-W.; Dong, C.-D.; *J. Alloys Compd.* **2021**, *856*, 157426.

60. Pierini, F.; Lanzi, M.; Nakielski, P.; Pawłowska, S.; Urbanek, O.; Zembrzycki, K.; Kowalewski, T. A.; *Macromolecules* **2017**, *50*, 4972.

61. Fei, L.; Hu, Y.; Li, X.; Song, R.; Sun, L.; Huang, H.; Gu, H.; Chan, H. L. W.; Wang, Y.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3665.

62. Melo, G. H. F.; Gualdi, A. J.; Bretas, R. E. S.; Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2020, 17, 2725.

63. Lee, B. Do; Park, W. B.; Lee, J.-W.; Kim, M.; Pyo, M.; Sohn, K.-S.; Chem. Mater. 2021, 33, 782.

64. Dong, B.; Hu, J.; Xiao, X.; Tang, S.; Gao, X.; Peng, Z.; Zou, D.; *Adv. Mater. Technol.* **2019**, *4*, 1900131.

#### **SOBRE OS AUTORES**



ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS: É formada em Engenharia Química pela UFMG (1971, MG, Brasil); possui mestrado em Hidráulica e Saneamento pela EESC-USP (1975, SP, Brasil), com doutorado em Engenharia Química pela Washington University at St.Louis (1983, MO, USA) e pós-doutorados na Virginia Polytechnic Institute-State University (1991, VA, USA) e University of Florida (2016, Fl, USA). Foi professora do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa-UFSCar) entre 1972 e 2019, sendo atualmente Professora Titular Visitante do mesmo departamento. A sua área de interesse se concentra em Materiais Poliméricos (reologia, cristalização de polímeros, eletrofiação, nanocompositos poliméricos, materiais para energia). Até o presente orientou 50 Mestres e 25 Doutores, publicou mais de 120 artigos em jornais nacionais e internacionais, 3 livros, 3 capítulos de livros e apresentou mais de 300 trabalhos em congressos nacionais e internacionais; possui ainda 6 pedidos de patentes (sendo um internacional).

http://lattes.cnpq.br/2805349172281345



GUILHERME HENRIQUE FRANCA MELO: Mestre em Engenharia de Materiais pelo Programa de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (PPGCEM-UFSCar) com a dissertação intitulada "Eletrofiação de nanofibras de KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com potencial aplicação em células solares". Bacharel em Engenharia de Materiais com ênfase em materiais poliméricos, também na UFSCar. Atualmente aluno de doutorado na University of Calgary, Canadá, trabalhando com o estudo do comportamento de blendas poliméricas em fibras obtidas através do processo de eletrofiação. Ao longo da sua carreira trabalhou com materiais poliméricos, com ênfase em eletrofiação de nanocompósitos poliméricos, eletrofiação coaxial, nanotubos de carbonos e nanofibras cerâmicas, atuando na síntese e caracterização dos materiais, com o foco em aplicações voltadas para energia (condutividade elétrica, energia solar e bloqueio de interferência eletromagnética, por exemplo).

http://lattes.cnpq.br/4572506926485001