



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES BASEADAS EM
PONTOS QUÂNTICOS DE CsPbI_3 E TiO_2 DOPADO COM COBRE (II)

NATÉRCIA SUELLEN DE OLIVEIRA LOPES

Manaus/AM
Maio/2025

NATÉRCIA SUELLEN DE OLIVEIRA LOPES

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES BASEADAS EM
PONTOS QUÂNTICOS DE CsPbI₃ E TiO₂ DOPADO COM COBRE (II)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química, com ênfase na linha de pesquisa em Química de Materiais e Interfaces.

Orientador: Dr. Walter Ricardo Brito
Coorientador: Dr. Yonny Romaguera Barcelay

Manaus/AM
Maio/2025

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

- L864c Lopes, Natércia Suellen de Oliveira
Desenvolvimento de células solares baseadas em pontos quânticos de triiodeto de cério e chumbo e dióxido de titânio dopado com cobre (II) / Natércia Suellen de Oliveira Lopes. - 2025.
79 f. : il., color. ; 31 cm.
- Orientador(a): Walter Ricardo Brito.
Coorientador(a): Yonny Romaguera Barcelay.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Química, Manaus, 2025.
1. Célula Solar. 2. Pontos Quânticos de CsPbI. 3. TiO . 4. Cobre (II). I. Brito, Walter Ricardo. II. Barcelay, Yonny Romaguera. III. Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título
-

AGRADECIMENTOS

À força e soberania divina que está além das minhas compreensões, Deus. Por me permitir viver e raciocinar. Sem Ele não haveria pesquisa, tudo Ele fez, nós só buscamos entender e melhorar o que já existe.

Ao meu professor e orientador, dr. Walter Ricardo Brito, por ter me aceitado em seu grupo de pesquisa e confiado a mim a pesquisa sobre células solares baseadas em pontos quânticos e dióxido de titânio dopado com cobre. Obrigada pela oportunidade!

Ao meu coorientador, dr. Yonny Romaguera Barcelay, pelas observações, correções e contribuições à pesquisa desenvolvida. Apesar de não o conhecer pessoalmente, foi paciente, ético e extremamente profissional.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), doutores Renyer, Leandro, Neila, e em especial ao Dr. Paulo, por me permitir usar seu laboratório e pelas suas observações para melhoria da minha dissertação.

Aos meus amigos de laboratório, doutores Moisés Amâncio, Ronald Salas, Ariamna Gandarilla, e mestres Jéssica Feitosa, Juliana Maurício, Thiago Monteiro, Denis e Semira. Vocês são seres humanamente evoluídos!

Ao dr. Francisco Xavier pela análise DRS e ao mestre Fagner pela caracterização de DRX (IFAM). À mestre Aldenora pela MEV e ao mestre Jander pela MET/EDS (UEA).

Ao meu companheiro e amigo Cássio Augusto, pelo privilégio de tê-lo na minha vida, por todo cuidado, *insights* e orientações.

Ao meu filho, Samuel Abner, por todo o suporte, pela alegria e companhia diária. Você é o motivo de eu não desistir, insistir e persistir!

RESUMO

A crescente demanda por fontes de energia limpa impulsionou o desenvolvimento de tecnologias fotovoltaicas emergentes, entre elas as células solares baseadas em pontos quânticos. Este trabalho teve como objetivo desenvolver células solares utilizando pontos quânticos de CsPbI₃ e uma camada transportadora de elétrons de TiO₂ dopado com íons de cobre (II), sintetizado pelo método sol-gel. Foram preparadas amostras com 0, 1, 2 e 3% de dopagem com cobre, com posterior caracterização por técnicas estruturais (DRX), morfológicas (MEV e MET), ópticas (DRS) e eletroquímicas (VC, DPV e EIS). Os resultados revelaram que a fase anatase do TiO₂ foi preservada em todas as amostras, com pequenas distorções estruturais associadas à substituição iônica. As análises morfológicas indicaram boa dispersão do cobre até 2%, enquanto a amostra com 3% apresentou partículas aglomeradas. As análises eletroquímicas demonstraram que a dopagem com 2% de cobre resultou na menor separação de picos redox e maior atividade eletroquímica, indicando uma melhora no transporte de carga e menor recombinação eletrônica. As curvas de corrente versus tensão das células solares revelaram que a amostra com 2% de dopagem também apresentou os melhores parâmetros fotovoltaicos, com aumento de corrente de curto-circuito (J_{sc}) e tensão de circuito aberto (V_{oc}) em comparação ao TiO₂ sem dopante. A dopagem com cobre (II) mostrou-se, portanto, uma estratégia eficiente para a otimização das propriedades do TiO₂ em dispositivos fotovoltaicos baseados em CsPbI₃. Apesar de os valores de eficiência ainda serem modestos, o trabalho confirma a viabilidade técnica da proposta e aponta caminhos para avanços futuros, como controle ambiental durante a fabricação, uso de camadas passivantes e exploração de outros dopantes metálicos.

Palavras-chave: célula solar, pontos quânticos de CsPbI₃, TiO₂ dopado com cobre (II).

ABSTRACT

The increasing demand for clean energy sources has driven the development of emerging photovoltaic technologies, among them quantum dot-based solar cells. This work aimed to develop solar cells using quantum dots of CsPbI₃ and an electron transport layer of TiO₂ doped with copper (II) ions, synthesized by the sol-gel method. Samples were prepared with 0%, 1%, 2% and 3% Cu²⁺ doping, with subsequent characterization by structural (XRD), morphological (MEV, MET), optical (DRS) and electrochemical (VC, DPV, EIS) techniques. The results revealed that the anatase phase of TiO₂ was preserved in all samples, with small structural distortions associated with ion substitution by Cu²⁺. The morphological analyses indicated good dispersion of copper up to 2%, while the sample with 3% showed signs of agglomeration. Electrochemical analyses showed that doping with 2% copper resulted in less separation of redox peaks and higher electrochemical activity, indicating an improvement in charge transport and less electronic recombination. The I-V curves of the solar cells revealed that the sample with 2% doping also showed the best photovoltaic parameters, with an increase in short-circuit current (J_{sc}) and open-circuit voltage (V_{oc}), compared to TiO₂ without dopant. Copper (II) doping has therefore been shown to be an efficient strategy for the optimization of TiO₂ properties in CsPbI₃-based photovoltaic devices. Although the efficiency values are still modest, the work confirms the technical feasibility of the proposal and points out paths for future advances, such as environmental control during manufacturing, use of passivating layers and exploration of other metal dopants.

Keywords: solar cell, CsPbI₃ quantum dots, copper(II)-doped TiO₂.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Eficiência certificada pelo NREL para células de Perovskitas..	16
Figura 2. Esquema de uma típica célula solar de cristal único impressa em tela.	17
Figura 3. Diagramas esquemáticos de dispositivos fotovoltaicos..	18
Figura 4. Ilustração de como ocorre o efeito fotovoltaico.....	19
Figura 5. Ilustração esquemática da teoria das bandas.....	20
Figura 6. Avanços em eficiência de células baseadas em perovskita.....	23
Figura 7. Ilustração da estrutura da perovskita CsPbI ₃	25
Figura 8. Fases cristalinas do TiO ₂	26
Figura 9. Fases do TiO ₂ em diferentes temperaturas.....	27
Figura 10. Efeito da dopagem do TiO ₂	29
Figura 11. Ilustração esquemática para a síntese do TiO ₂	31
Figura 12. Esquema da limpeza dos dos substratos condutores FTO.	33
Figura 13. Eletrodeposição dos filmes.	34
Figura 14. Estrutura utilizada para a caracterização eletroquímica.	35
Figura 15. Estruturas experimentais das células solares que foram desenvolvidas.....	36
Figura 16. Avaliação de desempenho sob iluminação simulada.	38
Figura 17. Difrátograma de raios X (DRX) das amostras.	38
Figura 18. Curvas de voltametria cíclica para as amostras.....	41
Figura 19. Curvas de voltametria de pulso diferencial (DPV) obtidas para as amostras. ...	43
Figura 20. Imagens da MEV das amostras.....	46
Figura 21. Imagem da MET. Amostra T1.....	47
Figura 22. Imagem da MET. Amostra T3.....	48
Figura 23. Imagem da MET. Amostra T5.....	49
Figura 24. Imagem da MET. Amostra T7.....	50
Figura 25. Análise de EDS. Amostra T1.....	52
Figura 26. Análise de mapeamento de EDS. Amostra T1.....	53
Figura 27. Análise de EDS. Amostra T3.....	54
Figura 28. Análise de mapeamento de EDS. Amostra T3.....	55
Figura 29. Análise de EDS. Amostra T5.....	56
Figura 30. Análise de mapeamento de EDS. Amostra T5.....	57

Figura 31. Análise de EDS. Amostra T7.....	58
Figura 32. Análise de mapeamento de EDS. Amostra T7.....	59
Figura 33. Reflectância. Amostra T1.....	61
Figura 34. Reflectância. Amostra T3.....	62
Figura 35. Reflectância. Amostra T5.....	63
Figura 36. Reflectância. Amostra T7.....	64
Figura 37. Gráfico I-V comparativo das células experimentais desenvolvidas.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Planejamento da Síntese do TiO ₂ à 400° C.	30
Tabela 2. Tamanho médio dos cristalitos.	40
Tabela 3. Comportamento eletroquímico das amostras.....	42
Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos obtidos.....	44
Tabela 5. Impedância total estimada.	45
Tabela 6. Resultados de eficiências obtidos.	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVEATURAS

a-Si	silício amorfo
Au	ouro
BC	banda de condução
BV	banda de valência
C ₃ H ₈ O	isopropanol
CdTe	telureto de cádmio
CIGS	seleneto de cobre gálio índio
CMABio	Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos
CMC	<i>Campus</i> Manaus Centro
CMDI	Campus Manaus Distrito Industrial
CsPbI ₃	triiodeto de céσιο e chumbo
Cu	cobre
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	nitrato de cobre II
DPV	voltametria diferencial de pulso
DRS	espectroscopia de reflectância difusa
DRX	difração de raios X
EDS	espectroscopia de energia dispersiva
EIE	impedância
EQE	eficiência quântica externa
ETL	camada transportadora de elétrons
FF	fator de preenchimento
FTO	<i>fluorine-doped tin oxide</i> (óxido de estanho dopado com flúor)
GaAs	arsenieto de gálio
H ₂ O	água
IFAM	Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Amazonas
II	íons de cobre
I-V	corrente-voltagem
Jsc	densidade de corrente de curto-circuito
LSCN	Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais
MET	microscopia eletrônica de transmissão

MEV	microscopia eletrônica de varredura
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i> (Laboratório Nacional de Energia Renovável)
O	oxigênio
OH	hidroxila
OiPr	isopropóxido
PSCs	células solares de perovskita
QDs	<i>quantum dots</i> (pontos quânticos)
Ti	titânio
Ti(OH) ₄	hidróxido de titânio
Ti(OiPr) ₄	isopropóxido de titânio
TiO ₂	dióxido de titânio
UEA	Universidade do Estado do Amazonas
UFAM	Universidade Estadual do Amazonas
VC	voltametria cíclica
Voc	tensão de circuito aberto
vs.	<i>versus</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1	HISTÓRICO DAS CÉLULAS SOLARES.....	15
3.1.1	Primeira geração	16
3.1.2	Segunda geração	17
3.1.3	Terceira geração.....	18
3.2	FUNCIONAMENTO DAS CÉLULAS SOLARES	19
3.2.1	Efeito fotovoltaico.....	19
3.2.2	Teoria da banda de valência e de condução	20
3.3	CÉLULAS SOLARES E A NECESSIDADE DE INOVAÇÃO	20
3.3.1	Perovskita.....	21
3.3.2	Pontos quânticos	23
3.3.3	Pontos quânticos de CsPbI ₃	24
3.4	CAMADA TRANSPORTADORA DE ELÉTRONS	25
3.4.1	Propriedades do TiO ₂	25
3.4.2	Dopagem do TiO ₂ com íons de Cobre (II)	27
4	METODOLOGIA	30
4.1	SÍNTESE DO TiO ₂ E DO TiO ₂ COM COBRE (II) PELO MÉTODO SOL- GEL.....	30
4.1.1	Materiais e reagentes.....	30
4.1.2	Síntese	30
4.2	LIMPEZA DOS SUBSTRATOS CONDUTORES FTO/VIDRO.....	32
4.2.1	Materiais e reagentes para a limpeza dos substratos.....	32
4.3	FILMES DE TiO ₂ DOPADO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	33
4.3.1	Materiais e reagentes.....	33
4.3.2	Preparação dos filmes de TiO ₂	33

4.3.3	Caracterização eletroquímica dos filmes de TiO ₂ dopados	34
4.4	ARQUITETURA DAS CÉLULAS SOLARES	35
4.4.1	Arquitetura da célula experimental	35
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	36
4.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
4.5.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de dispersão de Energia (TEM)	37
4.5.3	Difração de raios X (DRX)	37
4.5.4	Espectroscopia de Reflectância Difusa	37
4.6	DESEMPENHO DAS CÉLULAS SOLARES	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1	CARACTERIZAÇÕES	38
5.1.1	DRX das amostras sintetizadas de TiO ₂	38
5.1.2	Voltametria cíclica (VC)	40
5.1.3	Voltametria diferencial de pulso (DPV)	42
5.1.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	44
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
5.1.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	44
5.2	MICROANÁLISE (EDS)	51
5.2.1	TiO ₂	51
5.2.2	TiO ₂ dopado com 1% de cobre (Amostra T3)	53
5.2.3	TiO ₂ dopado com 2% de cobre (Amostra T5)	56
5.2.4	TiO ₂ dopado com 3% de cobre (Amostra T7)	58
5.3	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS)	60
5.4	AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA CÉLULA SOLAR	65
	CONCLUSÃO	69
	REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a crescente demanda por fontes de energia renováveis e sustentáveis tem impulsionado significativos avanços no campo da energia solar. Entre as diversas tecnologias emergentes, as células solares de pontos quânticos têm atraído atenção considerável devido ao seu potencial para melhorar a eficiência de conversão fotovoltaica e reduzir custos de fabricação. Esses dispositivos aproveitam as propriedades únicas dos pontos quânticos, como a tunabilidade do *gap* de energia e a forte absorção de luz, para otimizar a captura e a conversão de energia solar.

Um dos materiais promissores para a fabricação de pontos quânticos é o perovskita CsPbI_3 , que apresenta excelente estabilidade térmica e óptica; no entanto, a integração eficaz desses pontos quânticos em dispositivos fotovoltaicos requer uma interface adequada para o transporte de elétrons de modo a maximizar a eficiência do dispositivo. Nesse contexto, o dióxido de titânio (TiO_2) é amplamente utilizado como camada transportadora de elétrons (ETL) em razão de suas propriedades eletrônicas favoráveis e da compatibilidade com diferentes tipos de materiais ativos.

Para melhorar ainda mais o desempenho das células solares, a dopagem do TiO_2 com íons de cobre (II) surge como uma estratégia promissora. A dopagem com íons metálicos pode modificar as propriedades eletrônicas e estruturais do TiO_2 , aumentando a mobilidade de elétrons e reduzindo as perdas por recombinação. Dessa forma, espera-se que a combinação de pontos quânticos de CsPbI_3 com uma camada transportadora de elétrons de TiO_2 dopado com cobre resulte em dispositivos fotovoltaicos mais eficientes.

A presente dissertação tem como objetivo principal, o desenvolvimento e a caracterização de células solares baseadas em pontos quânticos de CsPbI_3 e uma camada transportadora de elétrons de TiO_2 dopado com íons de cobre (II).

A metodologia adotada inclui técnicas como o método sol-gel para a dopagem do TiO_2 e filmes de TiO_2 dopado, bem como diversas técnicas de caracterização, difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de reflectância difusa. A análise do desempenho fotovoltaico das células solares foi realizada por meio de curvas corrente-voltagem (I-V) sob iluminação simulada.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver células solares baseadas em pontos quânticos de CsPbI₃ com uma camada transportadora de elétrons de TiO₂ dopado com íons de cobre (II) e avaliar seu desempenho fotovoltaico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar o TiO₂ e dopá-lo com íons de cobre (II) em diferentes concentrações;
- b) Preparar filmes de TiO₂ dopados com íons de cobre (II) por eletrodeposição;
- c) Caracterizar os filmes e amostras sólidas do TiO₂ dopado utilizando técnicas de difração de raio X (DRX), voltametria diferencial de pulso (DPV), impedância (EIE), voltametria cíclica (VC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).
- d) Integrar os pontos quânticos de CsPbI₃ com a camada de TiO₂ dopado em dispositivos fotovoltaicos;
- e) Avaliar o desempenho das células solares resultantes medindo a eficiência de conversão fotovoltaica por meio de curvas corrente-voltagem (I-V) sob iluminação simulada.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 HISTÓRICO DAS CÉLULAS SOLARES

As células solares evoluíram significativamente desde a sua criação na década de 1950 nos Laboratórios Bell, onde a primeira célula solar de silício foi inventada com uma eficiência inicial de 2,3% (STROBL *et al.*, 2009), sendo possível categorizar seu desenvolvimento em três gerações: silício cristalino, filmes finos e tecnologias avançadas, como células concentradas e orgânicas (RAVAL; GUPTA, 2015).

Devido à sua estabilidade e aos benefícios da indústria microeletrônica, dominaram o mercado as células à base de silício, que normalmente são feitas de *wafers* de silício monocristalino ou policristalino, com uma junção p-n formada por difusão de fósforo (GREEN, 2014). Com o tempo, a eficiência melhorou significativamente, com a nanotecnologia permitindo taxas de conversão de até 44,7% (RAVAL; GUPTA, 2015) e, apesar dos desafios em termos de custo e eficiência, a energia solar continua a ser uma fonte renovável promissora, livre de poluição e ruído (SHARMA; JAIN; SHARMA, 2015).

O gráfico do Laboratório Nacional de Energia Renovável – do inglês *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) – e as tabelas de eficiência compiladas por Martin Green e colaboradores (2022) são recursos cruciais para rastrear o desempenho de células e módulos solares (ALMORA *et al.*, 2021). Essas publicações fornecem listas abrangentes das mais altas eficiências confirmadas de forma independente para várias tecnologias fotovoltaicas, incluindo sistemas estabelecidos e emergentes (GREEN, 2014). A exemplo, apresenta-se o gráfico representado na Figura 1, adiante.

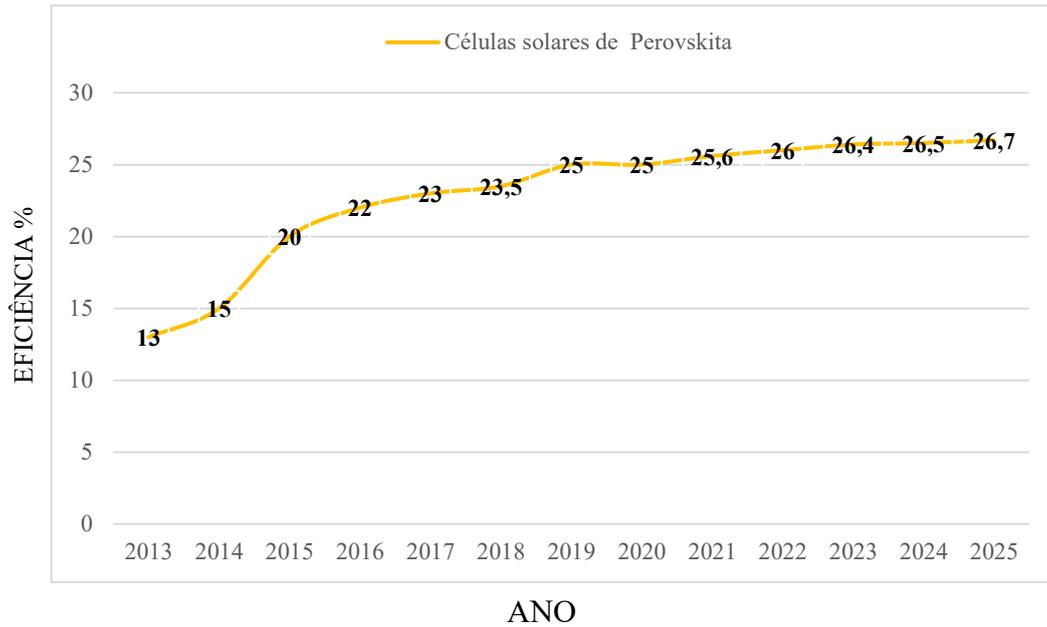


Figura 1. Eficiência certificada pelo NREL para células de Perovskitas. Modificado de NREL (2024).

3.1.1 Primeira geração

As células solares de primeira geração, desenvolvidas na década de 1950, são baseadas em silício cristalino ou *wafers* de arsenieto de gálio (GaAs) (GOSWAMI, 2021) e utilizam homo junções p-n, interface de dois tipos de condutores um positivo e outro negativo, em semicondutores para converter energia solar em eletricidade (GIRTAN, 2018). Embora as células de silício exijam *wafers* mais espessos devido ao seu *band gap* indireto, as células GaAs oferecem propriedades ópticas superiores e melhor desempenho em altas temperaturas (GARG *et al.*, 2023), o que é conhecido comumente como tecnologia 1G, baseado em serigrafia, conforme demonstrado na Figura 2.

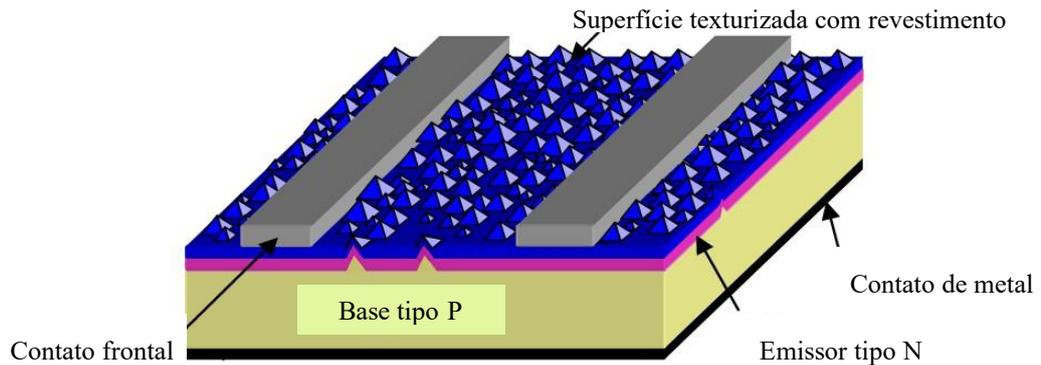


Figura 2. Esquema de uma típica célula solar de cristal único impressa em tela. Adaptada de Matthew (2006).

Apesar de sua alta eficiência, as células de primeira geração enfrentam desafios na redução de custos em razão dos requisitos de materiais e energia durante a fabricação elevados, o que impulsionou o desenvolvimento de gerações subsequentes, incluindo tecnologias de película fina e materiais emergentes, como células solares orgânicas e de perovskita (GOSWAMI, 2021).

3.1.2 Segunda geração

As células solares de segunda geração, incluindo tecnologias de película fina baseadas em silício amorfo, telureto de cádmio, seleneto de cobre gálio índio, respectivamente – oferecem alternativas promissoras às células tradicionais baseadas em *wafers* de silício. Essas tecnologias visam reduzir custos mantendo a eficiência (MATTHEW, 2006).

As células de película fina CdTe e CIGS alcançaram eficiências em escala laboratorial de 16,5 e 20,3%, respectivamente, aproximando-se daquelas de materiais a granel (BOSIO *et al.*, 2011). Simulações mostraram eficiências máximas de 9,134% para a-Si:H, 20,8% para CdTe e 23% para células CIGS sob condições-padrão (MOON *et al.*, 2019). No entanto, desafios permanecem, como o alto limiar óptico e a degradação induzida pela luz em células silício amorfo (CHENG *et al.*, 2012). Demonstra-se adiante, na Figura 3, uma representação das células fotovoltaicas de filmes finos.

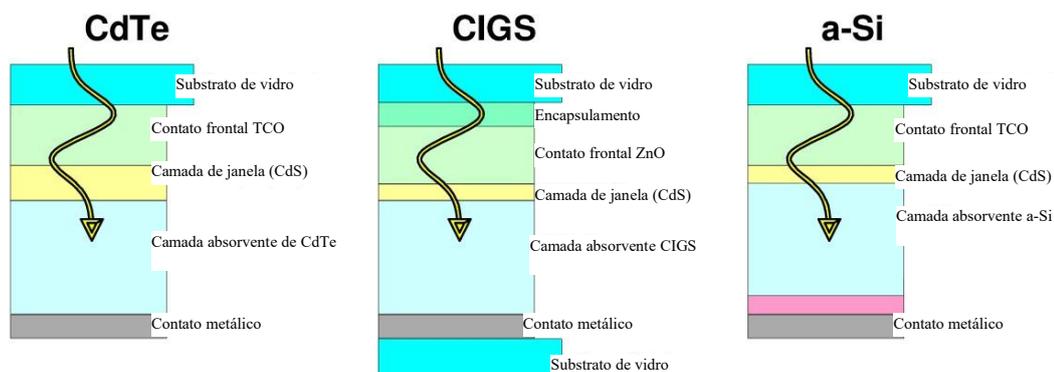


Figura 3. Diagramas esquemáticos de dispositivos fotovoltaicos. Adaptada de Matthew (2006).

Para melhorar ainda mais a eficiência e superar as limitações, pesquisadores estão explorando abordagens inovadoras, como a conversão fotoquímica, para melhorar a captação de luz nessas células de segunda geração (CHENG *et al.*, 2012). À medida que a tecnologia evolui, as células solares de película fina estão preparadas para desempenhar um papel significativo na crescente indústria fotovoltaica.

3.1.3 Terceira geração

As células solares de terceira geração visam alcançar alta eficiência com baixo custo, ultrapassando o limite de Shockley-Queisser (SHAH *et al.*, 2023), o que inclui energia fotovoltaica orgânica, células de perovskita, células solares sensibilizadas por corantes e células solares de pontos quânticos (AZEEZ, 2024). Além disso, oferecem vantagens em relação às células de primeira e segunda geração, que são caras e baseadas em tecnologias de silício ou de película fina (AZEEZ, 2024); por outro lado, células solares de polímero – fulereno, polímero híbrido e perovskita – mostraram progresso significativo nos últimos anos (YAN; SAUNDERS, 2014).

As células de perovskita, em particular, demonstraram melhorias notáveis na eficiência (YAN; SAUNDERS, 2014): os pontos quânticos e as perovskitas são considerados os materiais mais promissores para células de terceira geração por sua ampla faixa de absorção e alta eficiência de conversão, porém os desafios permanecem, incluindo a estabilidade, a vida útil, a produção em grande escala e a reciclagem (KWAŚNICKI, 2021). Apesar desses obstáculos, as células solares de terceira geração apresentam um excelente

potencial para a produção de energia em grande escala e para enfrentar o desafio dos terawatts para a geração de eletricidade solar (YAN; SAUNDERS, 2014).

3.2 FUNCIONAMENTO DAS CÉLULAS SOLARES

3.2.1 Efeito fotovoltaico

O efeito fotovoltaico é um fenômeno-chave na conversão de energia solar, extensivamente estudado em diversos materiais e contextos, os elétrons são excitados pelos fótons presentes na luz solar gerando corrente elétrica como demonstrado na Figura 4. Nas junções p-n, a luz excita portadores que estão separados por um campo elétrico interno, gerando eletricidade (ZOU *et al.*, 2019). Contudo, a tensão de circuito aberto é limitada pelo intervalo de banda do semicondutor. Nas interfaces semicondutor-eletrólito, os efeitos fotovoltaicos podem resultar de reações químicas, com o sinal foto-fem relacionado ao tipo de condutividade do semicondutor (WILLIAMS, 1960).

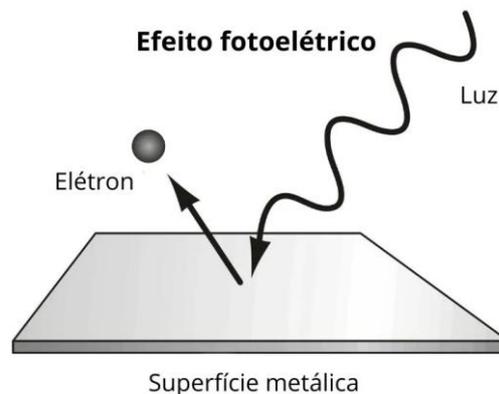


Figura 4. Ilustração de como ocorre o efeito fotovoltaico.

Fonte: <https://www.preparaenem.com>

Em fotocondutores, o efeito fotovoltaico tem sido analisado teoricamente para homojunções e heterojunções, considerando a recombinação interfacial e avaliando fototensão e corrente de curto-circuito (KEATING, 1965).

3.2.2 Teoria da banda de valência e de condução

A teoria da banda de valência e de condução é crucial para a compreensão das propriedades dos semicondutores, de modo que os níveis de energia dessas bandas podem ser determinados experimental e teoricamente (SILVER *et al.*, 2018). Para perovskitas 2D, foram medidas a afinidade eletrônica, as energias de ionização e as energias de ligação de éxcitons (SILVER *et al.*, 2018), bem como uma equação linear baseada em *band gaps* pode prever os níveis de energia das bandas de condução e valência em nanopartículas semicondutoras (SHAO; LIN; SHAO, 2020).

Essa teoria explica vários fenômenos de luminescência, incluindo dependência de dose não linear, sensibilização e extinção de concentração (WU *et al.*, 2021). Em sistemas supercondutores com bandas de valência e condução, a interação cooperativa entre as bandas pode levar a amplificações gigantescas da temperatura de transição Berezinskii-Kosterlitz-Thouless e a uma redução do *pseudogap* (MIDEI; PERALI, 2024), efeito que é pronunciado particularmente para pequenas separações de energia entre bandas e baixas densidades de portadoras na banda de condução (MIDEI; PERALI, 2024).

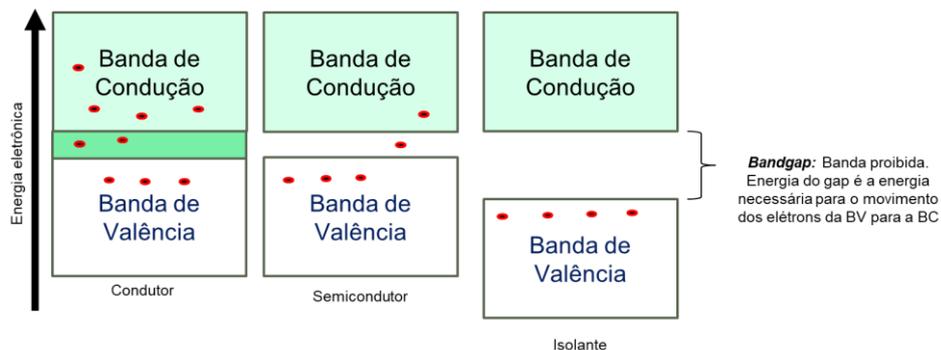


Figura 5. Ilustração esquemática da teoria das bandas.
Fonte: Autora.

3.3 CÉLULAS SOLARES

A inovação das células solares é importante para enfrentar as alterações climáticas e satisfazer as crescentes exigências energéticas. Os avanços recentes nas tecnologias fotovoltaicas levaram a um aumento da eficiência e da confiabilidade em múltiplas plataformas, desde centrais de grande escala até dispositivos portáteis (VERLINDEN *et al.*, 2023). Assim, as células solares híbridas de perovskita surgiram como uma tecnologia promissora, oferecendo métodos de produção de alta eficiência e baixo custo (HEO *et al.*, 2015).

A indústria de células solares tem visto uma divergência em tecnologias como silício cristalino e semicondutores compostos (NAKATA, 2011), e tal diversidade é atribuída a processos de fabricação simples, mercados em rápido crescimento e alta motivação para entrada na indústria.

A análise quantitativa dos padrões de inovação revela que as células solares de perovskita demonstraram um progresso tecnológico excepcional em comparação com outras tecnologias emergentes, como células solares sensibilizadas por corantes e de pontos quânticos (SUNTER *et al.*, 2018). Dessa forma, a investigação e a inovação contínuas em energia fotovoltaica são essenciais para alcançar a implantação à escala de vários terawatts nas próximas décadas.

De 2020 a 2024, efetivaram-se avanços significativos na eficiência das células solares, particularmente em células solares de perovskita (PSCs), os quais demonstraram rápidas melhorias de eficiência devido ao desenvolvimento de materiais, aproximando-se dos limites teóricos tanto em configurações de junção única quanto em tandem (CHI; BANERJEE, 2020). Além disso, melhorias de eficiência foram alcançadas por meio de passivação, cristalização e otimização de camadas transportadoras de buracos e elétrons (CHI; BANERJEE, 2020).

Dispositivos de perovskita/Si mostraram resultados promissores (WU *et al.*, 2021), porém desafios como a deterioração do dispositivo, a histerese e a qualidade do filme precisam de ser abordados para a industrialização (ONI *et al.*, 2024). Enquanto a eficiência das células solares à base de silício ficou estável em aproximadamente 25%, as células multijunções baseadas em semicondutores compostos III-V continuaram a melhorar, embora com altos custos de material (ONI *et al.*, 2024).

Nesse sentido, as tecnologias CIGS e CdTe também progrediram, competindo com células cristalinas, mas enfrentam preocupações ambientais (ONI *et al.*, 2024); no geral, o período viu aumentos constantes na eficiência e na estabilidade das células solares (PEZESHKI; ZEKRY, 2021).

3.3.1 Perovskita

A perovskita, um mineral com fórmula química CaTiO_3 , foi descoberta em 1839 nos Montes Urais, na Rússia (ROSSEL, 2018) – seu descobridor exato é desconhecido, mas a primeira amostra foi transferida de São Petersburgo para Berlim por Alexander Kämmerer, e o

mineralogista alemão Gustav Rose determinou suas propriedades e composição (KATZ, 2020). O mineral recebeu o nome do mineralogista russo Lev Perovski, embora pesquisas recentes sugiram que Kämmerer, e não Rose, tenha escolhido o nome (KATZ; SHKERIN, 2023). Sua estrutura cristalina é cúbica, mas pode apresentar leves distorções levando a simetrias tetragonais, ortorrômbicas ou romboédricas. O cátion grande (A) ocupa os vértices do cubo, o cátion pequeno (B) estão ligados a X como demonstrado na Figura 6.

Hoje, “perovskita” refere-se a uma classe mais ampla de materiais com a fórmula geral ABX_3 , onde A e B são cátions e X é um ânion (RHODES, 2014); têm, portanto, diversas propriedades e aplicações, incluindo supercondutividade, magnetorresistência e ferroeletricidade (KATZ; SHKERIN, 2023). Descobertas recentes em propriedades fotovoltaicas levaram ao aumento da pesquisa sobre células solares de perovskita, revolucionando potencialmente o setor energético (ROSSEL, 2018). Apontam-se os avanços em eficiência de células baseadas em perovskita na Figura 6, adiante.

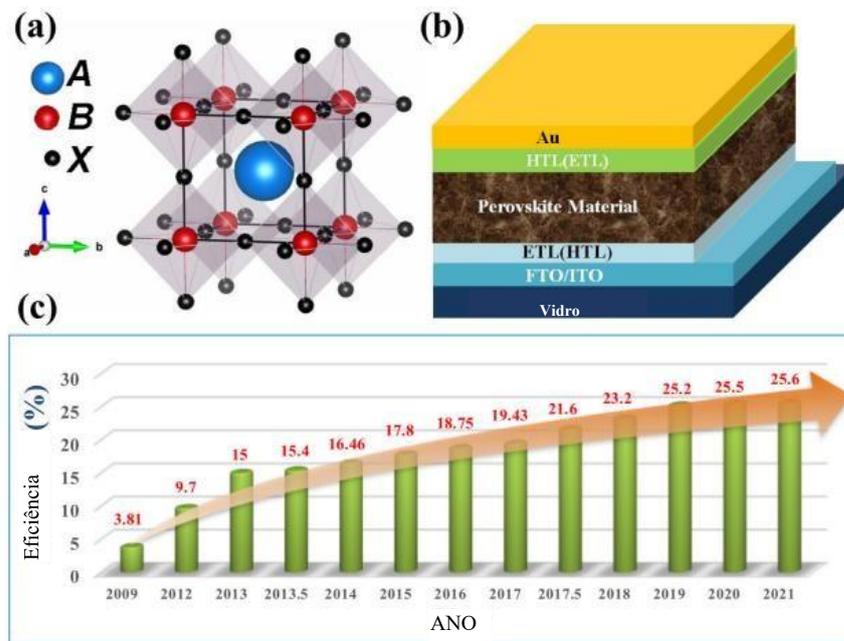


Figura 6. Avanços em eficiência de células baseadas em perovskita. Adaptada de MAHAPATRA e colaboradores (2022).

Legenda: (a) Estrutura cristalina esquemática da perovskita onde A é MA^+ , B é Pb^{2+} e X é I para um dos semicondutores de perovskita $MAPbI_3$ típicos usados em células solares. (b) Estrutura esquemática da célula solar de perovskita. (c) Anos de aprimoramento de eficiência energética.

3.3.2 Pontos quânticos

Os pontos quânticos são nanoestruturas, pequenas partículas de material semicondutores que variam de 2 a 10 nm de tamanho, com propriedades eletrônicas e ópticas únicas dependentes de suas dimensões (SINGH; SHARMA, 2021). Essas nanopartículas podem ser compostas de elementos únicos, como silício, ou compostos, como seleneto de cádmio-sulfeto de zinco (SINGH; SHARMA, 2021). Os pontos quânticos exibem fluorescência brilhante quando excitados por fontes de luz, tornando-os adequados para diversas aplicações biomédicas.

Seu pequeno tamanho resulta em uma alta relação superfície-volume, fazendo com que suas propriedades fiquem entre moléculas individuais e semicondutores em massa (SINGH; SHARMA, 2021). Pontos quânticos são frequentemente chamados de “átomos artificiais” devido à sua capacidade de alojar elétrons de forma semelhante aos átomos (MISHRA; OJHA; CHAUDHURY, 2012) e suas aplicações versáteis estendem-se a diodos emissores de luz, células solares, elementos de memória e computação quântica (MISHRA; OJHA; CHAUDHURY, 2012).

3.3.3 Pontos quânticos de CsPbI₃

Os pontos quânticos de CsPbI₃ surgiram como materiais promissores para aplicações optoeletrônicas por suas propriedades excepcionais. Pesquisadores alcançaram bons rendimentos quânticos de fotoluminescência em QDs de CsPbI₃, eliminando defeitos de aprisionamento (LIU *et al.*, 2017), de modo a exibirem estabilidade de fase à temperatura ambiente, superarem as limitações do CsPbI₃ em massa, e serem usados para fabricar células solares eficientes com eficiência de 10,77% (SWARNKAR *et al.*, 2016).

Os pontos quânticos de CsPbI₃ também demonstram fotoluminescência altamente polarizada, com valores de polarização de 0,36 em hexano e 0,40 como filme, sugerindo potencial para aplicações de exibição (WANG *et al.*, 2016). Avanços recentes levaram à energia fotovoltaica CsPbI₃ com eficiências de até 13,4% e estabilidade aprimorada, no entanto permanecem desafios na melhoria da densidade da corrente de curto-circuito e na compreensão das perdas de recombinação. Estratégias para melhorar a estabilidade sob iluminação e otimizar as camadas de transporte de carga vêm sendo exploradas para melhorar ainda mais o desempenho do dispositivo (GAN *et al.*, 2019).

O CsPbI₃ emergiu como um material promissor para células solares, particularmente em dispositivos tandem, devido ao seu *band gap* adequado de 1,73 eV (WANG *et al.*, 2018), porém a instabilidade de fase do CsPbI₃ se apresentou como um grande obstáculo no seu desenvolvimento (LAU *et al.*, 2018). Pesquisadores exploraram várias estratégias para melhorar a estabilidade e o desempenho, incluindo o crescimento controlado por solvente em ambientes secos, alcançando uma eficiência recorde de conversão de energia de 15,7% (WANG *et al.*, 2018).

A substituição parcial do chumbo por cálcio mostrou múltiplos benefícios, incluindo melhoria da morfologia do filme e passivação da superfície, resultando em uma eficiência estabilizada de 13,3% (LAU *et al.*, 2018). Outras abordagens para estabilizar CsPbI₃ abrangem incorporação iônica, fases metaestáveis, dimensões reduzidas e impedimento estérico (LI *et al.*, 2020). Apesar do progresso significativo, com o aumento da eficiência de 0,09 para 19,03%, são necessárias mais pesquisas para resolver os problemas remanescentes de estabilidade em células solares baseadas em CsPbI₃ (LI *et al.*, 2020). Na Figura 7, está demonstrado sua estrutura nas fases cúbicas e ortorrômbica.

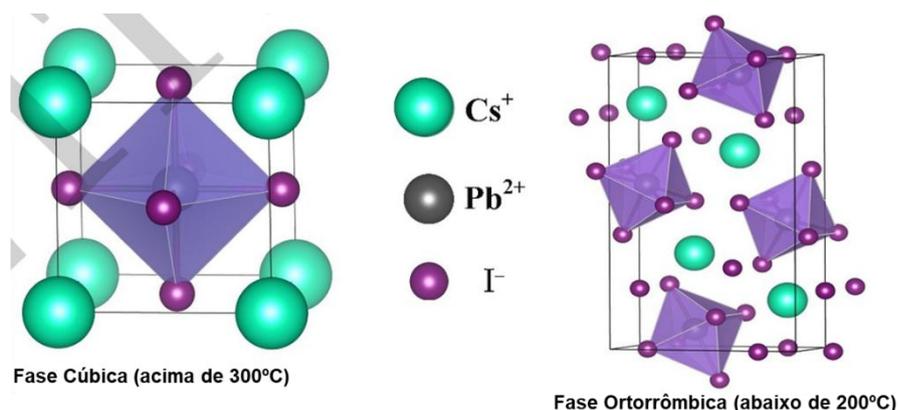


Figura 7. Ilustração da estrutura da perovskita CsPbI₃.

Fonte: Adaptada (SYAH *et al.*, 2021).

3.4 CAMADA TRANSPORTADORA DE ELÉTRONS

As camadas de transporte de elétrons (ETLs) são componentes cruciais nas células solares de perovskita, responsáveis por extrair e transportar elétrons foto-gerados, modificar interfaces e minimizar a recombinação de carga (ZHENG *et al.*, 2019). Nesse sentido, ETLs ideais requerem propriedades eletrônicas e fotônicas específicas, alinhamento de bandas de energia, morfologia e estabilidade química (JAFARI *et al.*, 2021), incluindo entre os materiais ETL comuns óxidos metálicos e moléculas orgânicas, com óxidos metálicos dopados apresentando melhor desempenho devido à maior mobilidade eletrônica e alinhamento do nível de energia (ZHENG *et al.*, 2019).

ETLs multicamadas são promissoras para células solares de perovskita eficientes e estáveis (ZHENG *et al.*, 2019). Desenvolvimentos recentes em ETLs contribuíram para o rápido aumento na eficiência de conversão de energia das células solares de perovskita, de 3,8 para mais de 24% (YUSUF *et al.*, 2024), permanecendo, contudo, desafios na melhoria da estabilidade do dispositivo e na abordagem do comportamento da histerese (YANG *et al.*, 2016). A pesquisa em andamento concentra-se na otimização de materiais e estruturas ETL para melhorar o desempenho geral e a longevidade das células solares.

3.4.1 Propriedades do TiO₂

O dióxido de titânio (TiO₂) é um composto versátil com notáveis propriedades catalíticas e semicondutoras (ALI *et al.*, 2018), existindo em fases cristalinas, as

naturalmente conhecidas são: rutilo, anatase e brookita. Apresentando *band gaps* de 3,0, 3,2 e 3,4 eV respectivamente (MODAN, 2019). O composto é quimicamente estável, não tóxico e biocompatível, tornando-o adequado para diversas aplicações (ALI *et al.*, 2018), bem como suas propriedades ópticas únicas levaram ao seu uso generalizado como pigmento branco em tintas, plásticos e protetores solares (WU, 2017). As estruturas das fases conhecidas são demonstradas na Figura 8 a seguir:

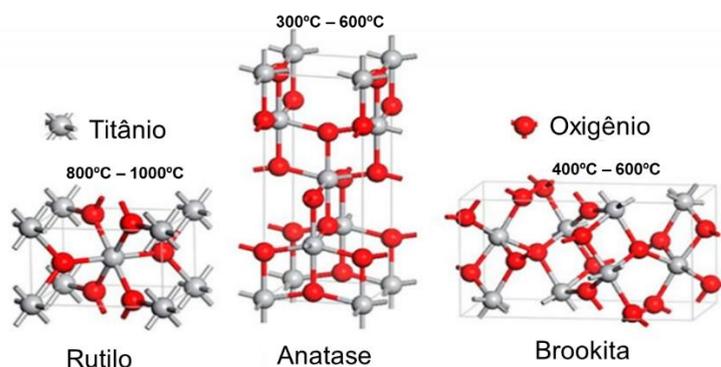


Figura 8. Fases cristalinas do TiO₂.

Fonte: Adaptada de <https://avanceyperspectiva.cinvestav.mx/nanotecnologia>

O TiO₂ nanoestruturado exibe uma grande área superficial e alta atividade fotocatalítica, tornando-o eficaz para fotodegradação de moléculas orgânicas (ALI *et al.*, 2018). Nanocamadas de TiO₂ são estudadas quanto à sua transmitância espectral, índice de refração e coeficiente de extinção na faixa UV-VIS-IR, com potenciais aplicações em dispositivos ópticos integrados (STRUK; PUSTELNY, 2015), e avanços recentes na nanotecnologia expandiram as aplicações do TiO₂ nas áreas energética e ambiental (WU, 2017).

O TiO₂ é empregado comumente em células solares, mas possui propriedades que podem interferir no seu funcionamento; a baixa mobilidade eletrônica e a alta densidade de estados de defeito no TiO₂ podem limitar o desempenho do dispositivo (HU; YANG; YANG, 2020). Já o tamanho e a altura dos grãos dos nanocristais de TiO₂ afetam a eficiência das células solares, com grãos maiores geralmente apresentando melhor desempenho (AL-DMOUR; TAYLOR, 2023).

O TiO₂ utilizado nesta pesquisa foi obtido pelo método sol-gel, uma técnica amplamente usada para sintetizar nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂), em um processo que normalmente envolve o uso de isopropóxido de titânio como precursor, junto a outros reagentes, como isopropanol, etanol e ácido nítrico (GOWTHAM SANJAI *et al.*,

2023). A síntese inclui etapas como agitação, secagem, calcinação e moagem para obter as nanopartículas finais (GOWTHAM SANJAI *et al.*, 2023). Dessa forma, o método é favorecido por sua simplicidade, custo-benefício e eficiência de tempo (KALAISELVI; VETRIVEL; MATHAMMAL, 2014). E posteriormente dopado com cobre,

A dopagem do TiO₂ pode melhorar suas propriedades, alterando a estrutura da banda e reduzindo os estados de armadilha, embora os efeitos variem dependendo dos métodos de síntese (ROOSE; PATHAK; STEINER, 2015). As fases do TiO₂ em diferentes temperaturas de calcinação podem ser vistas na Figura 9.

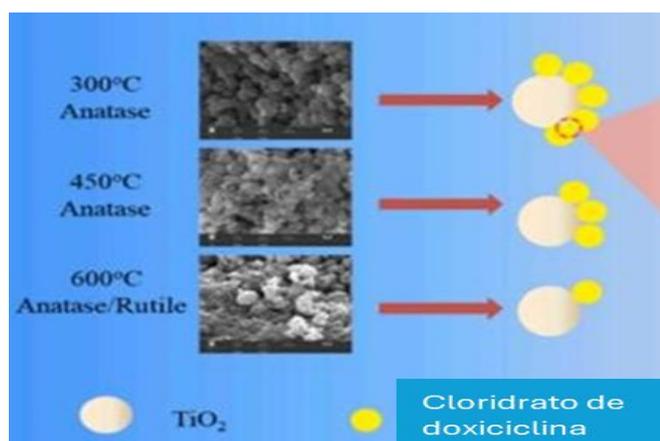


Figura 9. Fases do TiO₂ em diferentes temperaturas (ZANG, 2024).

A modificação da superfície do TiO₂ pode melhorar o transporte de elétrons, passivar defeitos e reduzir a recombinação na interface TiO₂/perovskita (HU; YANG; YANG, 2020). Além disso, os revestimentos nanoestruturados de TiO₂ podem melhorar a eficiência das células solares, de modo a reduzir os reflexos superficiais e fornecer propriedades de autolimpeza por meio da degradação fotocatalítica de contaminantes (AFZAL *et al.*, 2021). Essas abordagens visam superar as limitações inerentes ao TiO₂ e melhorar o desempenho geral das células solares.

3.4.2 Dopagem do TiO₂ com íons de cobre (II)

Foi demonstrado que a dopagem com cobre em dióxido de titânio melhora suas propriedades fotocatalíticas. O TiO₂ dopado com íons de cobre (II) exibe uma mudança na proporção da fase cristalina e uma redução na energia do *band gap*, melhorando a absorção de luz visível (DÍAZ-URIBE; VALLEJO LOZAD; MARTÍNEZ ORTEGA, 2013). Em

células solares sensibilizadas por corante, o TiO_2 dopado com íons de cobre (II) pode aumentar a tensão de circuito aberto (NAVAS *et al.*, 2012).

A pesquisa sobre TiO_2 dopado com cobre em células solares mostrou resultados promissores para melhorar a eficiência, a medida em que se verificou que nanopartículas de cobre depositadas entre partículas de TiO_2 podem minimizar a recombinação elétron-buraco e aumentar a transferência de elétrons, levando a um melhor desempenho (SAEHANA *et al.*, 2011).

O mecanismo de dopagem e o tipo de íon de cobre afetam significativamente as propriedades fotovoltaicas produzindo 7,35% de eficiência em comparação com 6,22% para TiO_2 sem dopagem, segundo estudo de Bhullar e Mahajan (2023), bem como porcentagens mais baixas de dopagem com cobre (0,5 e 1%) geralmente superam concentrações mais altas (2%) e TiO_2 não dopado, conforme Ünlü e Özacar (2020). Tais estudos demonstram que a dopagem controlada de cobre em TiO_2 pode melhorar o desempenho das células solares através de vários mecanismos.

A dopagem de TiO_2 com cobre mostrou resultados promissores no aumento da eficiência de perovskita e células solares sensibilizadas por corante: o TiO_2 dopado com cobre como camada de transporte de elétrons melhora a condutividade, a mobilidade dos elétrons e a absorção de luz, ao mesmo tempo que suprime a degradação fotocatalítica (ZAKY *et al.*, 2021).

Já a concentração ideal de dopagem com cobre varia entre os estudos, com 1% de dopagem produzindo um aumento de eficiência de 14,7% em células de perovskita (ZHANG *et al.*, 2017) e 0,5-1% de dopagem com cobre ou Manganês superando o TiO_2 não dopado em células sensibilizadas por corante (ÜNLÜ; ÖZACAR, 2020).

A dopagem com cobre também reduz o *band gap* do TiO_2 , melhorando a absorção de luz visível, de modo que a maior eficiência relatada de 3,90% para células solares sensibilizadas por corante foi alcançada com TiO_2 dopado com cobre $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, que também demonstrou excelentes propriedades fotocatalíticas (RAGURAM; RAJNI, 2022). Esses estudos destacam coletivamente o potencial do TiO_2 dopado com cobre na melhoria do desempenho e estabilidade das células solares (Figura 10)

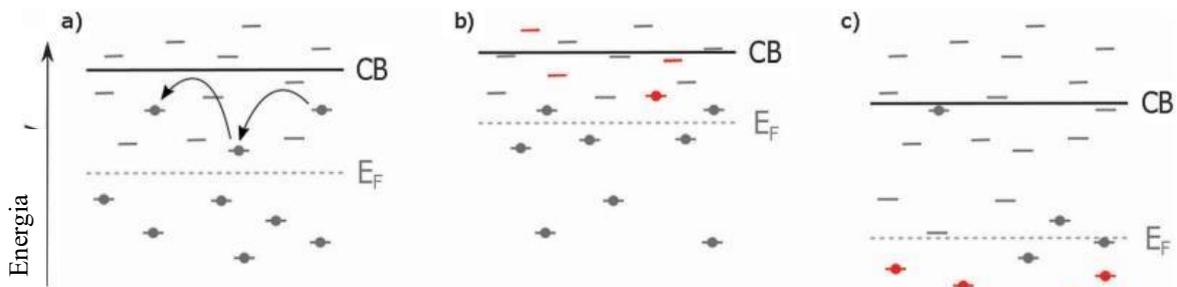


Figura 10. Efeito da dopagem do TiO_2 . Os estados induzidos por dopagens são mostrados em vermelho (ROOSE; PATHAK; STEINER 2015).

Legenda: (a) em TiO_2 puro, os elétrons são transportados até o eletrodo. (b) A dopagem pode diminuir a densidade de armadilha profunda, resultando em um deslocamento ascendente. (c) quando a dopagem contribui para a formação de armadilhas profundas, a banda de condução e de energia são deslocadas para baixo.

Pesquisas sobre TiO_2 dopado com cobre revelaram mudanças significativas nas propriedades estruturais e eletrônicas após a incorporação de cobre a dopagem com cobre da anatase TiO_2 leva à substituição de átomos de Ti, causando distorção estrutural e vacâncias de oxigênio (NAVAS *et al.*, 2014), e essa dopagem reduz a energia do *band gap*, aumentando a absorção de luz visível (NAVAS *et al.*, 2014).

Nanopartículas de TiO_2 dopadas com cobre exibem tamanhos de partículas menores em comparação com TiO_2 puro e demonstram aumento de citotoxicidade e estresse oxidativo em células epiteliais pulmonares humanas (AHMAD *et al.*, 2018). O método de síntese influencia as propriedades resultantes, com técnicas sol-gel produzindo misturas de anatase/rutilo em filmes de TiO_2 dopados com cobre (DÍAZ-URIBE; VALLEJO LOZAD; MARTÍNEZ ORTEGA, 2013). Além disso, a co-dopagem com prata e cobre aumenta ainda mais a atividade fotocatalítica, com desempenho ideal observado em concentrações específicas de dopantes e temperaturas de calcinação (BEHNAJADY; ESKANDARLOO, 2013).

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DO TiO₂ SEM E COM DOPAGEM PELO MÉTODO SOL-GEL

4.1.1 Materiais e reagentes

Nesta etapa do trabalho foram utilizados os seguintes materiais e reagentes: isopropóxido de titânio (Sigma Aldrich – 97%), nitrato de cobre (II) (NEON – 99,9%), álcool isopropílico PA (Nuclear – 99,5%), água milli-Q, pipeta, béquer, pipeta pasteur, balão com fundo achatado, chapa aquecedora, agitador magnético, centrífuga e estufa.

4.1.2 Síntese

O TiO₂ sem dopante e o TiO₂ com íons cobre (Cu-TiO₂) foram sintetizados pelo método sol-gel baseados na metodologia empregada por Devi, Venckatesh e Sivaraj (2014). Inicialmente uma solução de isopropóxido de titânio foi preparada com 6,25 mL de álcool isopropílico e 6,25 mL de isopropóxido de titânio, proporção de 1:1 (V/V) (Solução I). Para o preparo da solução II de nitrato de cobre II [Cu(NO₃)₂.3H₂O], as quantidades em massa do nitrato de cobre (II) foram calculadas para a obtenção de nanopartículas de TiO₂ dopado em 1, 2 e 3% (Solução II). As massas calculadas foram pesadas em uma balança analítica e solubilizado em 25 mL de água milliQ. Na Tabela 1, apresentam-se as amostras, as porcentagens de cobre, valores de cobre em mol, massa em mg e a temperatura de sinterização, 400°C.

Tabela 1. Planejamento da Síntese do TiO₂ à 400°C.

Amostras	Cobre (II) em mol%	Massa em mg
<i>T1</i>	0	0
<i>T3</i>	1	250
<i>T5</i>	2	500
<i>T7</i>	3	750

A síntese foi conduzida por gotejamento da solução I sobre a solução II mantida sob agitação até o final do gotejamento. Para a obtenção do TiO₂ não dopado foi feita a utilização apenas da solução I e água milli-Q na proporção de 1:2 (V/V), como demonstrado na Figura 11.

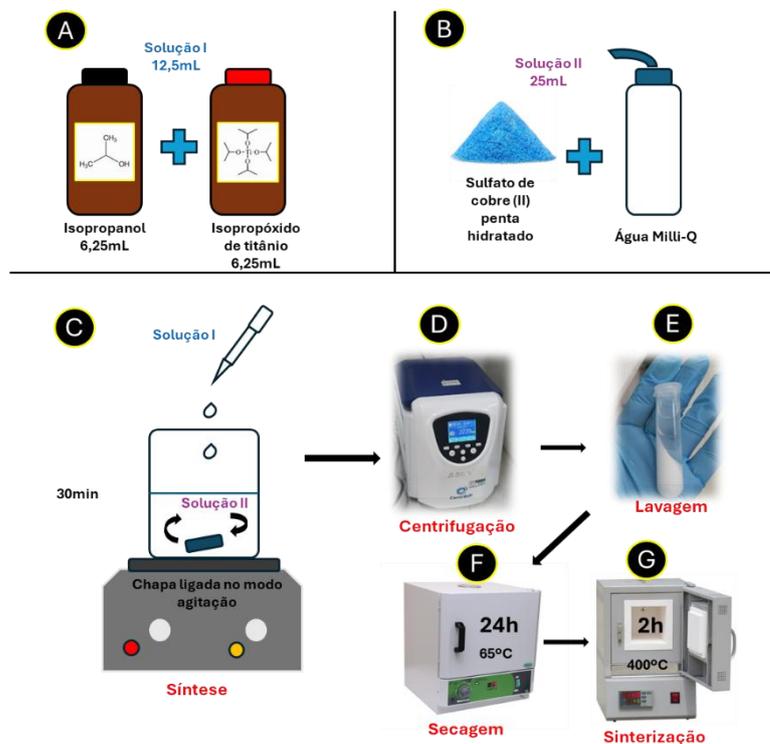


Figura 11. Ilustração esquemática para a síntese do TiO_2 .

Legenda: A) Solução I. B) Solução II. C) Síntese por gotejamento da solução I sobre a solução II mantida em agitação por 30min. D) Centrifugação para a separação das fases sólida e líquida. E) Lavagem com água Milli-Q. F) Secagem por 24h a 65°C . G) Sinterização em mufla por 2h a 400°C . Obs. As etapas D e E foram repetidas cinco vezes.

Quando o isopropóxido de titânio $[(\text{Ti}(\text{OiPr})_4)]$ é misturado com isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) e água (H_2O), a água reage com o isopropóxido de titânio, levando à hidrólise e posterior condensação. O isopropanol pode atuar como solvente, facilitando a mistura e a reação. A reação pode ser dividida em duas etapas principais: a hidrólise e a condensação.

- a) Etapa 1. Hidrólise: Cada grupo isopropóxido (OiPr) é substituído por um grupo hidroxila (OH) proveniente da água. Nesta etapa, o isopropóxido de titânio é convertido em hidróxido de titânio $[(\text{Ti}(\text{OH})_4)]$ e álcool isopropílico (iPrOH):



- b) Etapa 2. Condensação: O hidróxido de titânio (Ti(OH)₄) formado na etapa anterior pode sofrer condensação, liberando água e formando dióxido de titânio (TiO₂):



Portanto, a reação global pode ser representada como:



Nesse processo, o isopropóxido de titânio reage com a água para formar dióxido de titânio (TiO₂) e álcool isopropílico (iPrOH), de modo que a quantidade de água presente e o controle das condições reacionais (como a temperatura) determinam o grau de hidrólise e a formação de TiO₂.

A suspensão obtida após o processo reacional foi centrifugada e lavada três vezes com água milli-Q para eliminar os íons indesejáveis. Portanto, foram usados quatro ciclos consecutivos de 5 minutos sob velocidade de centrifugação de 12.000 rpm.

O precipitado obtido foi secado em estufa por 24h a 65°C, em seguida, calcinado a temperatura e tempo especificados na ilustração esquemática da síntese, Figura 11. A temperatura de calcinação influencia significativamente as propriedades das nanopartículas e filmes de TiO₂.

4.2 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS CONDUTORES FTO/VIDRO

4.2.1 Materiais e reagentes para a limpeza dos substratos

Vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor, cotonetes, etanol, acetona, álcool isopropílico, água destilada, cortador de vidro, béquer, pinça, Erlenmeyer, chapa aquecedora, banho ultrassônico, detergente neutro, pincel permanente, régua.

Antes da limpeza foi realizado o corte do vidro a 1 cm por 2,5 cm. A limpeza dos substratos de FTO (vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor) seguiu a metodologia empregada por Silva-Moraes e colaboradores (2018). Inicialmente empregaram-se cotonetes umedecidos em etanol para remover a tinta do pincel usado para fazer as marcações das medidas, sujeiras e gorduras presentes na superfície dos substratos,

que em seguida, foram colocados em uma mistura de 9:1 de água e detergente neutro e submetidos a um brando aquecimento por 15 minutos.

Após esse tempo, foram submetidos a sucessivas lavagens com água destilada para eliminação total do detergente e, depois dessa etapa, foram colocados em banho ultrassônico por 15 minutos em acetona e posteriormente 15 minutos em álcool isopropílico. Por fim, foram transferidos para um Erlenmeyer com tampa, sendo mantidos em isopropanol até posterior uso. Como demonstrado na Figura 12.

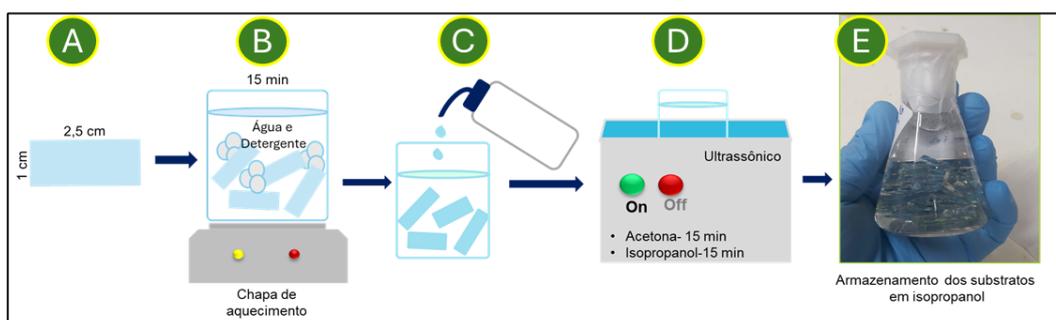


Figura 12. Esquema da limpeza dos substratos condutores FTO.

Legenda: A) Corte. B) Lavagem com água e detergente aquecidos. C) Lavagem com água. D) Banho ultrassônico. E) Armazenamento.

4.3 FILMES DE TiO_2 DOPADO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

4.3.1 Materiais e reagentes

Para esta etapa do trabalho foram utilizados: béquer de 25 mL, aparelho ultrassônico, substrato condutor (FTO), ácido sulfúrico (Synth – 95-98%), TiO_2 puro e dopado (Cu-TiO_2), álcool etílico PA (Biotec – 99,5%) e Iodo metálico (I_2).

4.3.2 Preparação dos filmes de TiO_2

Os filmes de TiO_2 dopado foram preparados por eletrodeposição de nanopartícula, um método eletroquímico que oferece grande praticidade na preparação de filmes de TiO_2 de alta qualidade (homogêneo) em um curto período, permitindo além disso o controle da espessura do filme que pode ser regulada pelo tempo de deposição.

O solvente utilizado para dispersar as nanopartículas foi o Etanol, devido à sua alta constante dielétrica (ϵ) de 24,3, bem como descartou-se a água por conta da eletrólise que promove o acúmulo de bolhas de gás na superfície dos eletrodos, prejudicando o revestimento.

A dispersão de TiO_2 foi preparada pela adição 0,3 g do TiO_2 em 10 mL de etanol (99,5%), mantida sob agitação ultrassônica por 1 h. Em seguida foi adicionado 0,1 mL de solução de Iodo metálico ($0,1 \text{ mol. L}^{-1}$), a fim de permitir a diminuição do potencial usado para eletrodepositar às nanopartículas, e a dispersão foi mantida por mais 15 min em agitação ultrassônica. A deposição anódica foi realizada em uma área exposta de 1 cm^2 , delimitada com fita adesiva e a eletrodeposição foi realizada utilizando um a uma tensão de 10 volts:10s foi aplicada (Figura 13).

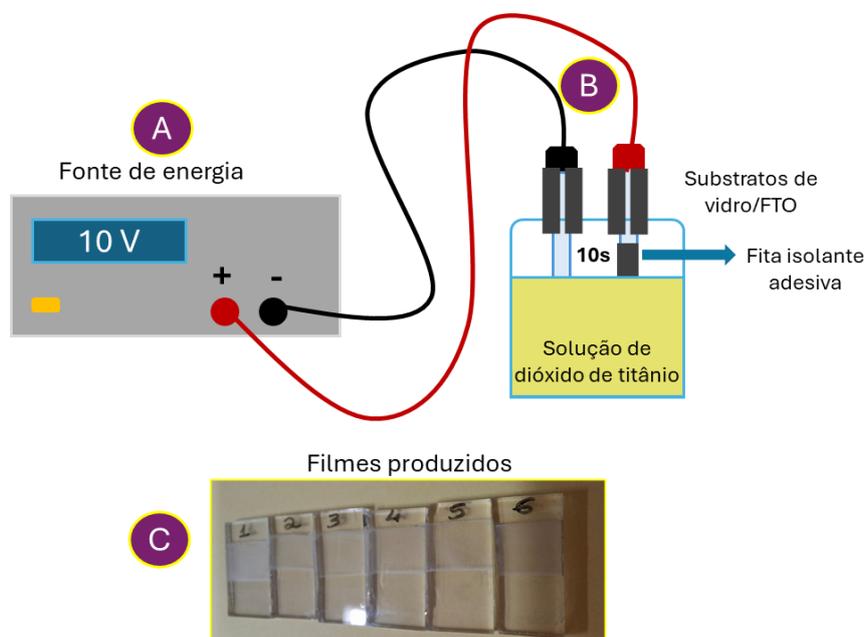


Figura 13. Eletrodeposição dos filmes.

Legenda: A) Fonte de energia ajustada a 10V. B) Substratos imersos em solução por 10s. C) Filmes produzidos.

4.3.3 Caracterização eletroquímica dos filmes de TiO_2 dopados

Inicialmente foi realizada a caracterização de diferencial de pulso, em seguida a de impedância eletroquímica e por fim a voltametria cíclica em solução de ferricianeto de

potássio mais cloreto de potássio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e água. Para isso, utilizou-se uma célula de três eletrodos, e o eletrodo de TiO_2 foi conectado como eletrodo de trabalho.

Foram realizadas varreduras na faixa de potencial de 0 a 1,5 V com taxa de velocidade de 0,1 V repetidas vezes. As caracterizações eletroquímicas do eletrodo de TiO_2 foram posteriormente realizadas em uma célula de três eletrodos, conectando o eletrodo de TiO_2 como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl como eletrodo de referência, e Platina (Pt) como contraeletrodo (Figura 14). O equipamento utilizado foi um potenciostato PGSTAT128N da Metrohm Autolab, com software Nova 2.1.7.

A técnica de voltametria cíclica foi empregada para investigar a reversibilidade e a cinética dos processos eletroquímicos, bem como os processos relacionados à eficiência na transferência de carga investigados adiante por espectroscopia de impedância eletroquímica.

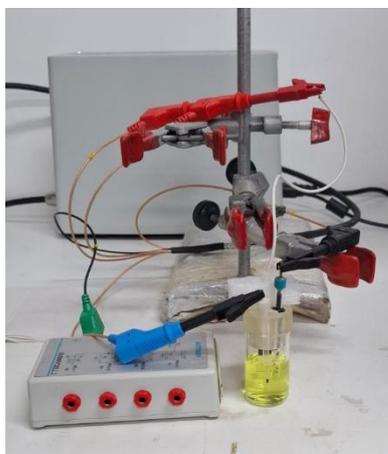


Figura 14. Estrutura utilizada para a caracterização eletroquímica.

4.4 ARQUITETURA DAS CÉLULAS SOLARES

4.4.1 Arquitetura da célula experimental

A arquitetura da célula solar de perovskita neste estudo seguirá a seguinte ordem: Vidro-FTO/Cu- TiO_2 / CsPbI_3 /Spiro-OMeTAD/ouro(Au)/Vidro-FTO demonstrada na Figura 15. A área fotoativa será de 1 cm^2 , portanto o filme de CsPbI_3 será revestido com 2,2',7,7'-Tetraquis[N,N-di(4-metoxifenil)amino]-9,9'-espirobifluoreno (SPIRO-OMeTAD) por rotação gotejamento para formar a camada transportadora de buracos (HTM). Ao final,

uma camada de ouro (Au) será formada sobre a camada de buracos, usando um metalizador da Universidade Estadual do Amazonas (UEA).

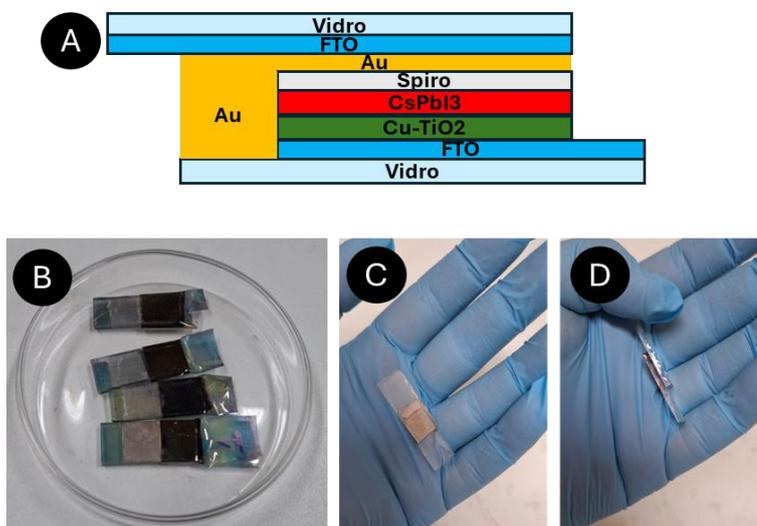


Figura 15. Estruturas experimentais das células solares que foram desenvolvidas. Legenda: A) Estrutura ilustrada. B) Metalização com Au. C) e D) Célula montada.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O tamanho e a morfologia do TiO_2 puro e dopado (Cu-TiO_2) foram elucidados por microscopia eletrônica de varredura usando um microscópio da marca JOEL modelo JSM IT500 HR, instalado no laboratório do Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos (CMABio) da Universidade do Estado do Amazonas (UEA).

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

A morfologia do TiO_2 puro e dopado (Cu-TiO_2) foram elucidados por microscopia eletrônica de varredura usando um microscópio da marca JOEL modelo JEM 1400FLASH, instalado no laboratório do Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos (CMABio) da Universidade Estadual do Amazonas (UEA).

4.5.3 Difração de Raios X (DRX)

Caracterizou-se o TiO₂ não dopado e dopado (Cu-TiO₂) estruturalmente por difração de raios X (DRX) usando a metodologia do pó, técnica que foi realizada para identificar as fases cristalinas, tamanho dos cristalitos e verificação de impurezas. Os padrões de difração foram coletados em um difratômetro Bruker, modelo D2Phaser, do Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Amazonas (IFAM), Campus Manaus Distrito Industrial (CMDI).

4.5.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

Para investigar as propriedades ópticas do material e compreender sua capacidade de absorção de luz, realizou-se a caracterização por espectroscopia de reflectância difusa (DRS, do inglês *Diffuse Reflectance Spectroscopy*). Essa técnica é amplamente utilizada para materiais semicondutores como o TiO₂, pois permite estimar a largura de banda proibida (*band gap*), um parâmetro fundamental para aplicações fotocatalíticas e fotovoltaicas. Os espectros foram coletados usando um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-2600 acomodando uma pequena quantidade de amostra em uma célula de alumínio com lente de quartzo. A região espectral de interesse limitou-se a 200 a 900 nm, usando para cada amostra, varreduras com velocidade de 5 nm. s⁻¹.

4.6 DESEMPENHO DAS CÉLULAS SOLARES

A obtenção dos parâmetros de eficiência – potencial de circuito aberto (*V_{oc}*), densidade de corrente de curto-circuito (*J_{sc}*), fator de preenchimento (*FF*) da curva e eficiência da célula (*η*) – foram garantidos por meio das curvas de corrente *vs.* tensão (*I vs V*), obtidas utilizando um simulado solar juntamente ao sistema de medição dos parâmetros elétricos, composto por um potenciostato com módulo de impedância (Autolab modelo PGSTAT 204N), disponível no Laboratório de Bioeletrônica e Eletroanalítica (LABEL), na Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Conforme a Figura 16 .

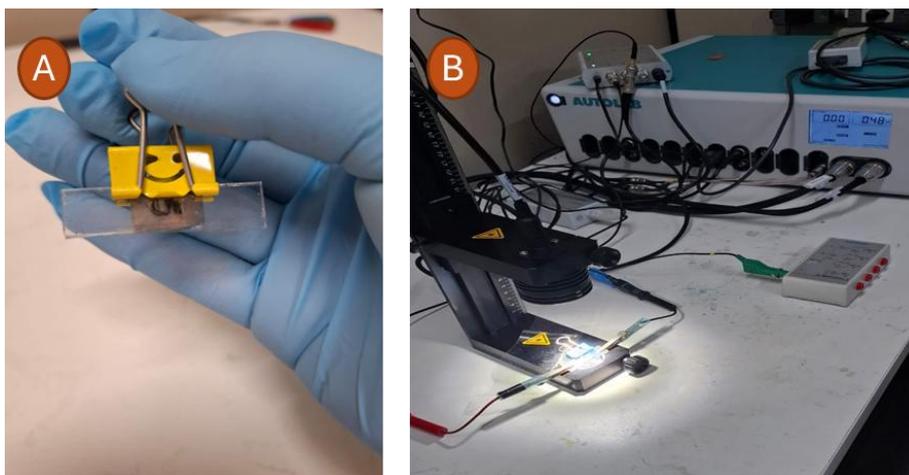


Figura16. Avaliação de desempenho sob iluminação simulada.

Legenda: A) Célula montada para a avaliação sob iluminação simulada. B) Realização da avaliação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÕES

5.1.1 DRX das amostras sintetizadas de TiO₂

O gráfico adiante (Figura 17) corresponde ao difratograma de raios X (DRX), no qual são comparadas as estruturas cristalinas do TiO₂ e do TiO₂ dopado com diferentes concentrações de cobre após tratamento térmico a 400°C.

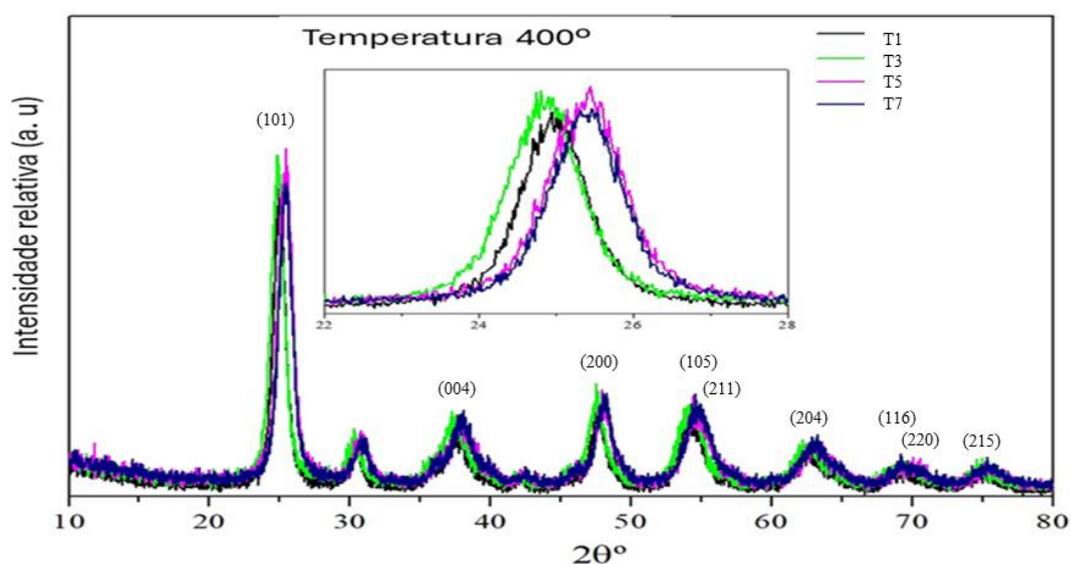


Figura 17. Difratograma de raios X (DRX) das amostras.

Os picos característicos da fase anatase do TiO_2 , compatíveis com o padrão da ficha JCPDS n° 21-1272. Foram identificados reflexos nas posições de $2\theta \approx 25,3^\circ, 37,8^\circ, 48,0^\circ, 53,9^\circ, 55,1^\circ, 62,7^\circ, 68,8^\circ, 70,3^\circ$ e $75,0^\circ$, correspondentes aos planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) e (215), respectivamente. O pico mais intenso, em $\sim 25,3^\circ$, está associado ao plano (101), típico da estrutura tetragonal da anatase. A ausência de picos relacionados a outras fases cristalinas, como rutilo ou compostos cúpricos, sugere que a incorporação de íons cobre (II) em até 3% molar não alterou significativamente a estrutura da fase anatase.

No entanto, a análise mais detalhada do *inset* ampliado na região entre 22° e 28°C revelou deslocamentos sutis dos picos de difração, o que pode indicar tensões na rede cristalina em razão da substituição parcial de Ti^{4+} por Cu^{2+} . Esse comportamento é consistente com a diferença entre os raios iônicos desses elementos, que pode causar leve expansão da rede cristalina.

Estudos anteriores corroboram essas observações. Silva-Moraes (2018) investigou a influência da dopagem com Cu^{2+} no TiO_2 e verificou que a dopagem estabilizou a fase anatase em temperaturas entre 500 e 600°C , enquanto em temperaturas mais elevadas favoreceu a transição para rutilo. O deslocamento dos picos de difração foi associado à introdução de tensões na rede cristalina, um efeito que também pode ser observado na presente análise.

Rao (2018) avaliou a dopagem de TiO_2 com diversos metais, incluindo cobre, e constatou que a introdução de íons metálicos pode gerar variações na intensidade e na posição dos picos de difração. Em particular, observou-se que dopantes metálicos podem induzir a formação de defeitos de oxigênio, alterando as propriedades ópticas e eletrônicas do material. Esses efeitos podem ser inferidos na presente análise pela leve redução da intensidade dos picos de DRX das amostras dopadas, possivelmente associada a um aumento da desordem estrutural devido à presença de cobre. Esses resultados indicam que a dopagem com cobre até 3% não altera significativamente a estrutura anatase, mas pode induzir pequenas distorções e gerar defeitos estruturais.

Os tamanhos dos cristalitos foram calculados a partir da fórmula de Scherrer, a fórmula mais comum para estimar o tamanho dos cristalitos (ou domínios cristalinos coerentes) a partir de dados de Difração de Raios X (DRX):

$$D = (K \times \lambda) / (\beta \times \cos\theta) \quad (4)$$

Onde, D é o tamanho médio dos cristalitos (em nm ou Å, dependendo das unidades usadas para λ e β); K é a constante de forma (geralmente 0,9, mas pode variar entre 0,89 a 1,0 conforme a forma do cristalito); λ é o Comprimento de onda da radiação usada; β é a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração em radianos (corrigida pelo alargamento instrumental) e θ é o ângulo de Bragg (em radianos).

Tabela 2. Tamanho médio dos cristalitos.

Amostra	Parâmetros		Cálculos		
	K	λ (Å)	Peak position 2 θ (°)	FWHM β (°)	D (nm)
T1	0,94	1,5406	24,97	1,054	8,06
T3			24,845	1,153	7,37
T5			25,832	1,191	7,15
T7			25,387	1,118	7,61

5.1.2 Voltametria cíclica (VC)

A caracterização eletroquímica das amostras de TiO₂ puro e dopado com cobre foi realizada por voltametria cíclica na faixa de potenciais entre -0,2 V e +0,4 V (vs. referência), utilizando eletrólito suportado e densidade de corrente monitorada em função do potencial aplicado. Os gráficos das curvas de VC obtidas encontram-se na Figura 18.

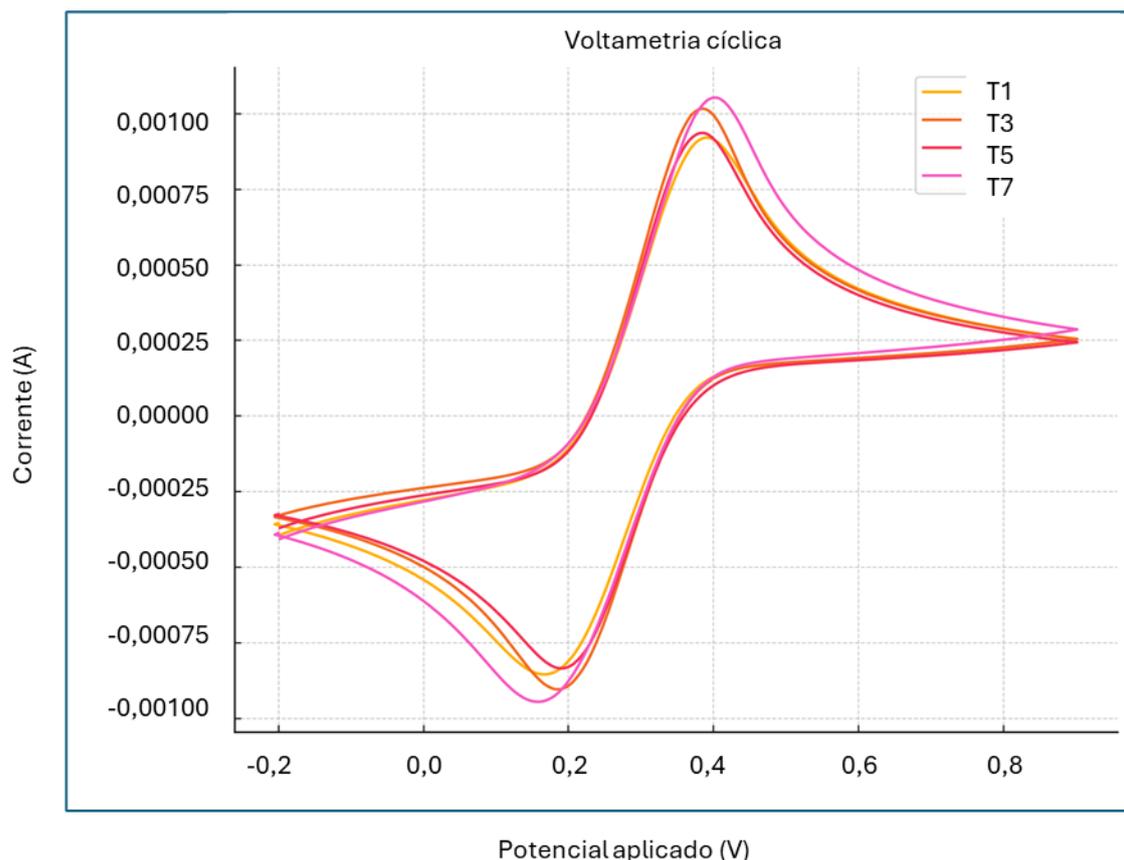


Figura18. Curvas de voltametria cíclica para as amostras.

As amostras dopadas com cobre apresentaram comportamento eletroquímico significativamente aprimorado em relação ao TiO₂ puro, como resumido na Tabela 13. O TiO₂ puro apresentou picos anódico e catódico de $9,21 \cdot 10^{-4}$ A e $-8,55 \cdot 10^{-4}$ A, respectivamente, com uma separação de picos ΔE_p de $2,25 \cdot 10^{-1}$ V, indicando um processo redox semirreversível típico de semicondutores com baixa condutividade.

Com a introdução de 1% de cobre, observou-se um aumento nas correntes de pico ($10,17 \cdot 10^{-4}$ A e $-9,04 \cdot 10^{-4}$ A) e uma diminuição da separação ΔE_p para $1,98 \cdot 10^{-1}$ V, sugerindo melhora na reversibilidade redox e maior facilidade de transferência eletrônica. O desempenho foi ainda mais otimizado na amostra com 2% de cobre, que apresentou o menor valor de ΔE_p (0,190 V), com correntes de pico de $9,36 \cdot 10^{-4}$ A e $-8,35 \cdot 10^{-4}$ A, configurando-se como a composição mais eficiente em termos de cinética eletroquímica. Segundo Rao *et al.* (2019), dopagens moderadas com metais de transição em TiO₂ promovem uma melhor

separação de cargas e menor recombinação, o que se reflete diretamente em processos redox mais eficientes.

Por fim, a amostra com 3% de cobre apresentou as maiores correntes de pico ($10,53 \cdot 10^{-4}$ A e $-9,45 \cdot 10^{-4}$ A), evidenciando uma elevada atividade eletroquímica; contudo, a separação de picos aumentou para $2,42 \cdot 10^{-1}$ V, podendo indicar um comprometimento da reversibilidade, possivelmente relacionado à formação de defeitos estruturais ou ao excesso de dopante, que pode gerar estados recombinantes ou bloqueios no transporte de carga. Isso está em concordância com os achados de Rao (2019), que relataram que concentrações elevadas de dopantes metálicos podem levar à distorção da estrutura cristalina, criando centros recombinantes que dificultam o transporte eficiente de carga.

Tabela 3. Comportamento eletroquímico das amostras.

Amostra	Ipa (A)	Epa (V)	Ipc (A)	Epc (V)	ΔE_p (V)
T1	$9,21 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$	$-8,55 \cdot 10^{-4}$	$1,66 \cdot 10^{-1}$	$2,25 \cdot 10^{-1}$
T3	$10,17 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$-9,04 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-1}$	$1,98 \cdot 10^{-1}$
T5	$9,36 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$-8,35 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-1}$	$1,90 \cdot 10^{-1}$
T7	$10,53 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$-9,45 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-1}$	$2,42 \cdot 10^{-1}$

5.1.3 Voltametria diferencial de pulso (DPV)

A caracterização eletroquímica por voltametria de pulso diferencial (DPV) revelou alterações significativas no comportamento redox do TiO₂ com o aumento do teor de dopagem com cobre. A amostra de TiO₂ puro apresentou picos discretos de corrente diferencial na região de 0,60 a 0,68 V, atribuídos a transições redox superficiais, como Ti⁴⁺/Ti³⁺ e à presença de lacunas de oxigênio (Choi *et al.*, 1994; Kavan *et al.*, 1996).

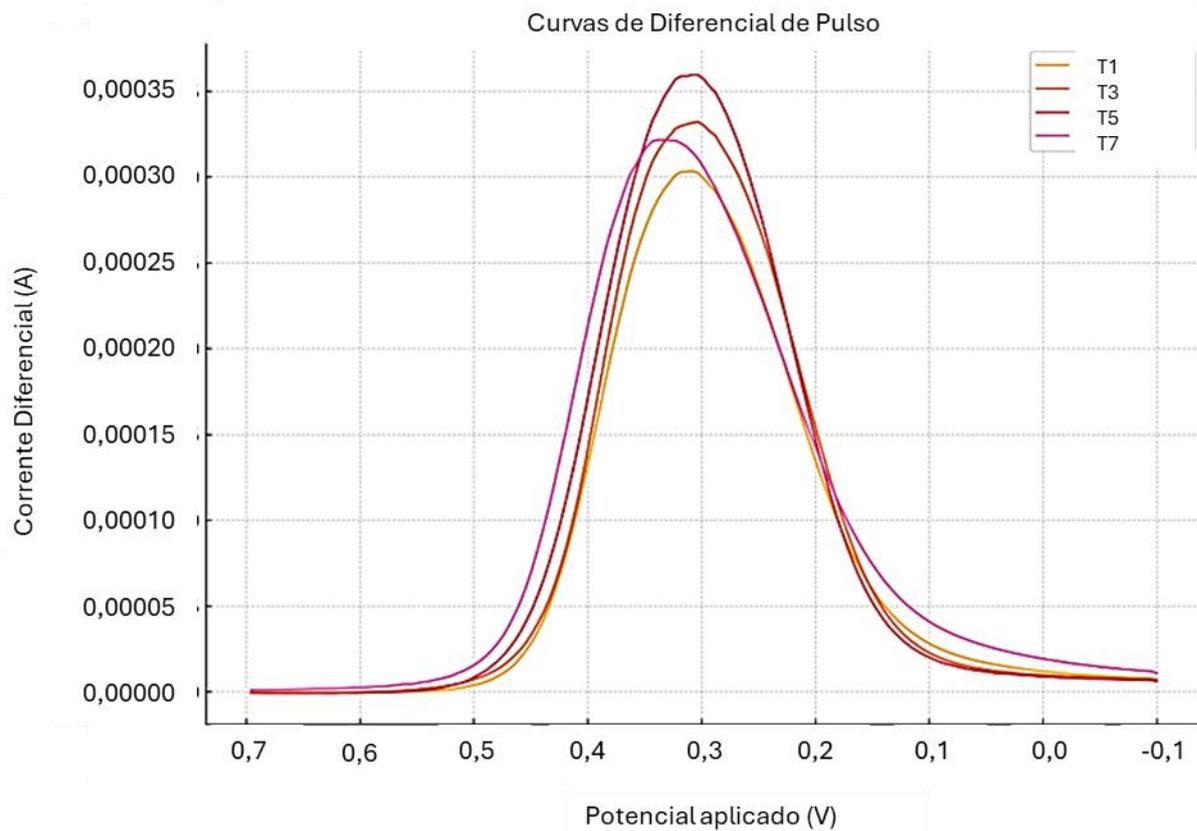


Figura 19. Curvas de voltametria de pulso diferencial (DPV) obtidas para as amostras.

Observa-se na Figura 19 o aumento da densidade de corrente de pico com o incremento da concentração de cobre até 2%, indicando maior atividade eletroquímica, bem como a amostra com 3% de cobre apresenta alargamento da resposta e ausência de picos definidos, sugerindo possível saturação de dopantes e perda de seletividade dos processos redox.

Com a dopagem de 1% de cobre, notou-se um aumento substancial na intensidade da corrente nos picos localizados em $\sim 0,665$ V e $0,675$ V, indicando o surgimento de novos níveis intermediários de energia e favorecendo a transferência de elétrons. Esse comportamento está em conformidade com estudos como os de Yan e Saunders (2014), que relatam que íons Cu^{2+} introduzem níveis doadores na estrutura semicondutora do TiO_2 , facilitando processos redox.

A amostra com 2% de cobre apresentou o maior número de picos distintos (quatro), com a corrente de pico mais intensa registrada em $0,625$ V ($-7,02 \times 10^{-7}$ A), o que indica uma densificação de estados eletrônicos ativos, associada tanto a transições $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$

quanto a processos $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (Anisha & Kirupa, 2022), tornando essa concentração a mais eletroquimicamente ativa do conjunto analisado.

Por outro lado, na amostra com 3% de cobre não foi possível identificar picos redox bem-definidos, sugerindo sobrecarga de dopagem, o que pode levar a alargamento dos picos ou comportamento quase metálico do filme, prejudicando a separação de estados redox específicos. Tal efeito pode estar relacionado à formação de aglomerados ou à saturação de centros ativos, como reportado em concentrações elevadas de dopagem metálica (Wahyuni; Yulikayani; Aprilita, 2020).

5.1.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi analisada com base no circuito equivalente tipo Randles, representado por:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + Q(j\omega)^n} \quad (5)$$

Em baixas frequências, onde $\omega \rightarrow 0$, o comportamento capacitivo se reduz e a impedância pode ser aproximada por:

$$Z_{total} \approx R_s + R_{ct} \quad (6)$$

Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos obtidos.

Amostra	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	τ (s)
T1	39,3	82,0	$1,6 \cdot 10^{-1}$
T3	38,0	73,1	$1,6 \cdot 10^{-1}$
T5	36,0	71,4	$1,4 \cdot 10^{-1}$
T7	34,7	67,7	$1,2 \cdot 10^{-1}$

Os resultados revelam uma redução progressiva da impedância total com o aumento da concentração de Cu no TiO_2 . O TiO_2 puro apresentou o maior valor de R_{ct} e Z_{total} , enquanto a amostra com 3% Cu foi a que apresentou menor resistência, indicando

melhor transferência de carga e comportamento eletroquímico mais favorável. A constante de tempo também diminuiu com a dopagem, sugerindo que os processos eletroquímicos tornam-se mais rápidos à medida que a concentração de Cu aumenta.

Esses achados estão alinhados com o trabalho de Vishwakarma *et al.* (2022), que demonstraram que a dopagem de TiO₂ com Cu, Zn e N promove uma redução significativa em Rct, atribuindo esse efeito à introdução de defeitos eletrônicos que favorecem o transporte de carga.

A dopagem com cobre melhora significativamente o desempenho eletroquímico do TiO₂, reduzindo a resistência de transferência de carga (Rct), a impedância total e a constante de tempo. Esses efeitos tornam o TiO₂ dopado com Cu mais promissor para aplicações em células solares, fotocatalise e sensores.

Tabela 5. Impedância total estimada.

Amostra	Rs (Ω)	Rct (Ω)	Z_total (Ω)
T1	39,3	82,0	121,3
T3	38,0	73,1	111,1
T5	36,0	71,4	107,4
T7	34,7	67,7	102,4

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas micrografias de MEV das amostras (Figura 15), observou-se que a adição do dopante promove mudanças progressivas na morfologia e na distribuição de partículas: no TiO₂ sem dopante, as partículas são relativamente homogêneas e aglomeradas; com 1% de cobre, aparecem pequenas regiões de contraste diferenciado, sugerindo a presença de fases contendo cobre, mas ainda de forma bem dispersa; a 2% de cobre, nota-se aumento de áreas onde o cobre se concentra, gerando maior heterogeneidade; já em 3% de cobre, formam-se aglomerados mais evidentes, indicando segregação de fases de cobre e alterações mais pronunciadas na superfície do TiO₂.

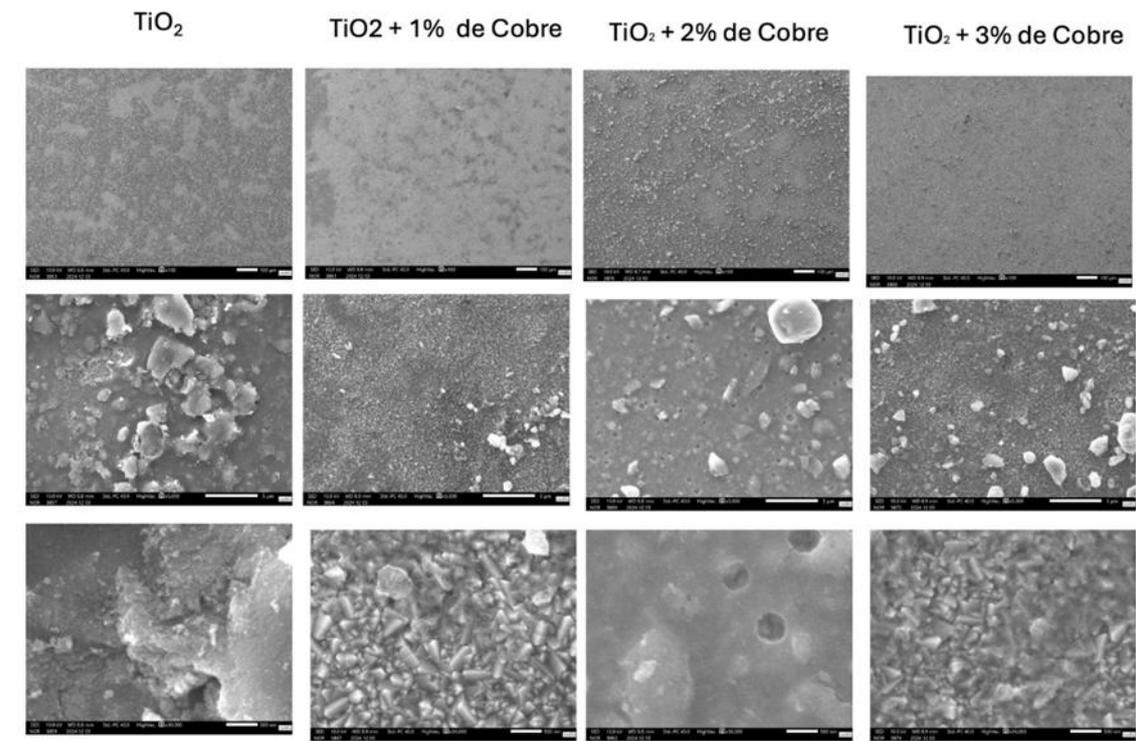


Figura 20. Imagens da MEV das amostras.

Os resultados de MEV obtidos neste estudo evidenciam uma evolução morfológica do TiO₂ dopado com 1, 2 e 3% de cobre, com a formação progressiva de aglomerados e áreas de contraste indicativas de segregação de fases – são compatíveis com os achados de Yang *et al.* (2015).

Segundo esses autores, a dopagem do TiO₂ com quantidades crescentes de cobre promove a dispersão inicial de domínios de cobre ou de seus óxidos, os quais se tornam progressivamente mais evidentes e aglomerados com o aumento do teor dopante, alterando tanto a topografia quanto a distribuição dos grãos do semiconductor (YANG *et al.*, 2015). Essa similaridade reforça que o comportamento morfológico observado aqui reflete o efeito da dopagem com cobre, conforme relatado na literatura.

Uma pesquisa mais recente que pode servir como comparação é o estudo de Anisha *et al.* (2022), que sintetiza nanopartículas de TiO₂ dopadas com Cu e Ni via método sol-gel, demonstrando que a dopagem não só reduz o *band gap* (favorecendo a absorção de luz visível), mas também altera a morfologia do material, resultando em partículas com formato quase esférico e características de aglomeração moderada.

À medida que a temperatura de sinterização aumenta, os tamanhos de cristalito e partícula aumentam, com a fase anatase e brookita dominando em temperaturas mais baixas

e o rutilo emergindo em temperaturas mais altas (BANJURAIZAH; ONG; AHMAD, 2018). Tempos sinterização mais longos promovem tamanhos de partícula menores e maior cristalinidade, aumentando a atividade fotocatalítica (ALHALILI; SMIRI, 2022), e o recozimento de camadas anódicas de TiO₂ a 400-600°C afeta sua morfologia, com temperaturas mais altas reduzindo a área de superfície devido ao entupimento do subporo (SYREK *et al.*, 2020).

5.1.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

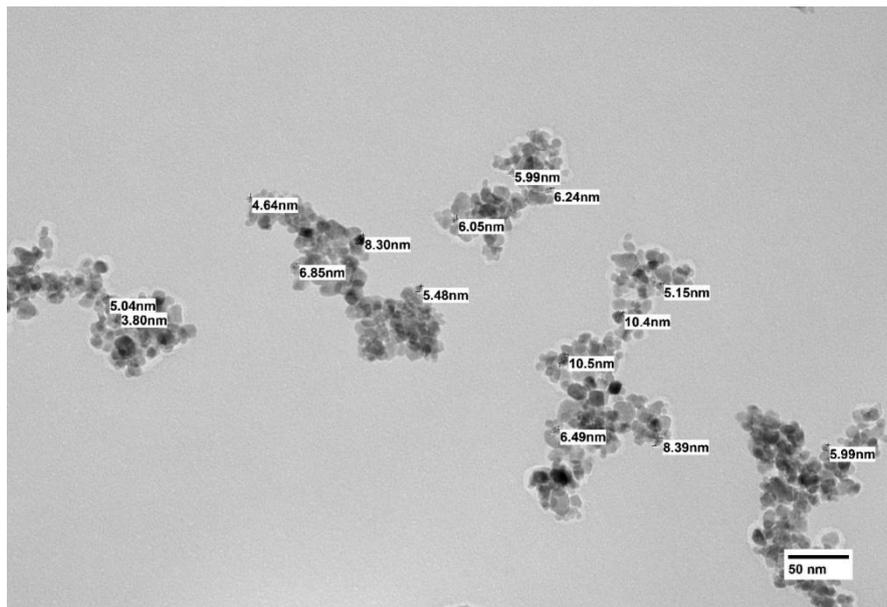


Figura 21. Imagem da MET. Amostra T1.

A análise da microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de TiO₂ sintetizado revelou uma morfologia predominantemente esférica, com formação de pequenos aglomerados. Para quantificar a distribuição de tamanhos das partículas, utilizou-se a métrica do diâmetro equivalente, definido como o diâmetro de uma esfera com a mesma área projetada da partícula. Esse diâmetro foi calculado pela expressão (4), adiante.

$$A = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \rightarrow d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (7)$$

Onde: d é o diâmetro equivalente (nm); A é a área projetada da partícula em nm².

A análise estatística das partículas revelou um tamanho médio de 6,78 nm, com um desvio padrão de 6,14 nm. O histograma da distribuição indicou que a maioria das partículas está na faixa de 3 a 10 nm, embora haja partículas maiores (~30-40 nm), possivelmente devido à coalescência durante a calcinação a 400°C.

Comparando os resultados demonstrados na Figura 17 com a literatura, observa-se que sínteses semelhantes também resultam em nanopartículas de tamanhos próximos: por exemplo, Ruzimuradov e colaboradores. (2023) sintetizaram TiO₂ via sol-gel e obtiveram partículas com tamanho médio de 7,2 nm, sugerindo que temperaturas ligeiramente mais altas podem induzir um crescimento adicional das partículas; da mesma forma, o estudo de Rao e colaboradores (2018) reportou TiO₂ anatase com tamanho médio de 5,8 nm após tratamento térmico a 400°C, valor muito próximo ao obtido nesta análise.

A distribuição de tamanhos das partículas é um fator crítico para aplicações em células solares, pois partículas menores tendem a aumentar a área superficial e a eficiência na transferência de carga.

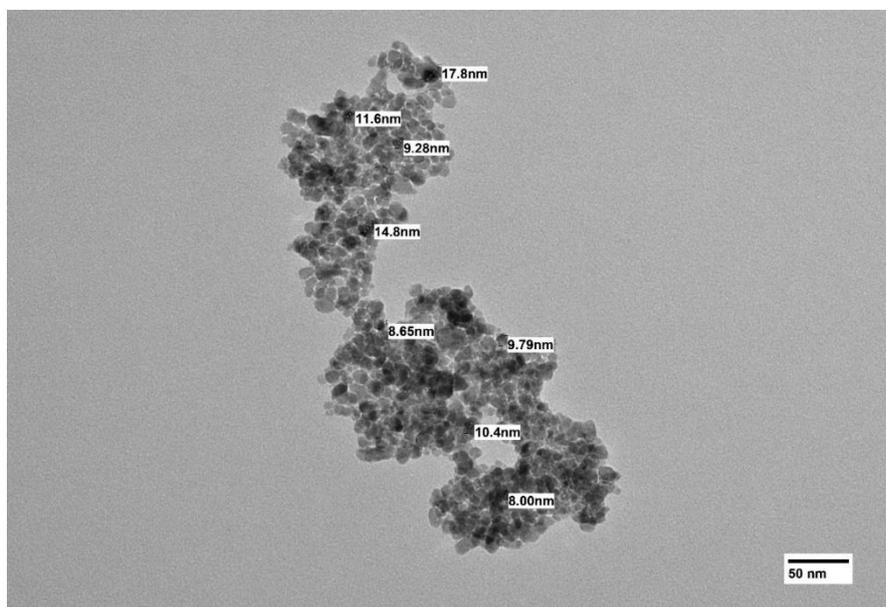


Figura 22. Imagem da MET. Amostra T3.

A imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra T3 (Figura 22) revelou partículas com tamanhos variando entre 8,0 e 17,8 nm. Com base nas medições extraídas da imagem, o diâmetro médio das partículas foi calculado como 11,29 nm, com um desvio padrão de 3,16 nm. Para esse cálculo, utilizou-se o diâmetro equivalente

de uma esfera com a mesma área projetada, de acordo com a equação (5), e a média e o desvio padrão foram obtidos com as equações estatísticas usuais.

$$d = \sqrt{4A / \pi} \quad (8)$$

Em comparação com a amostra de TiO₂ puro, que apresentou diâmetro médio de 6,82 nm e desvio padrão de 1,69 nm, observa-se que a dopagem com cobre resultou em partículas significativamente maiores e com maior dispersão de tamanhos. Esse comportamento está de acordo com os resultados relatados por Khlyustova e colaboradores (2020), que observaram que a dopagem com metais pode influenciar o crescimento das partículas de TiO₂, promovendo o aumento do tamanho médio. Estudos como o de Krishnakumar e colaboradores (2016) também apontam que o cobre pode atuar como centro de coordenação durante a síntese, retardando a nucleação e favorecendo o crescimento de partículas maiores.

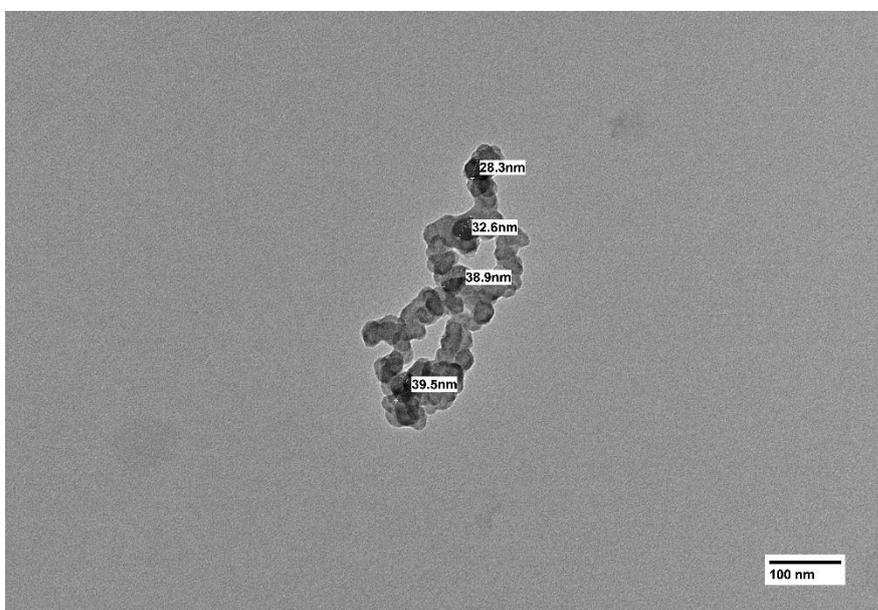


Figura 23. Imagem da MET. Amostra T5.

A análise por MET da amostra de TiO₂ dopado com 2% de cobre (Figura 23) revelou um aumento significativo no tamanho médio das partículas em comparação com o TiO₂ puro. Enquanto o TiO₂ puro apresentou partículas com diâmetro médio de aproximadamente 6,79 nm, a amostra dopada com 2% de cobre exibiu partículas com diâmetro médio de cerca de 34,83 nm e desvio padrão de 5,35 nm.

Esse crescimento pode ser atribuído à introdução de íons de cobre (II) na matriz do TiO₂, que pode promover a aglomeração de partículas e o crescimento de grãos durante o processo de calcinação. Além disso, é possível a presença de cobre influenciar a formação de defeitos e vacâncias de oxigênio, afetando a morfologia e o tamanho das nanopartículas.

Wahyuni e colaboradores (2020) observaram que a dopagem de TiO₂ com cobre resultou em um aumento no tamanho das partículas, mantendo a fase anatase e promovendo uma distribuição homogênea do cobre na superfície das nanopartículas. Além disso, estudos indicam que concentrações mais elevadas de cobre podem levar à formação de aglomerados e à diminuição da eficiência fotocatalítica devido à recombinação de pares elétron-buraco. Portanto, a dopagem de TiO₂ com 2% de cobre influencia significativamente as propriedades morfológicas das nanopartículas, o que pode impactar suas aplicações em fotocatalise e outras áreas tecnológicas.

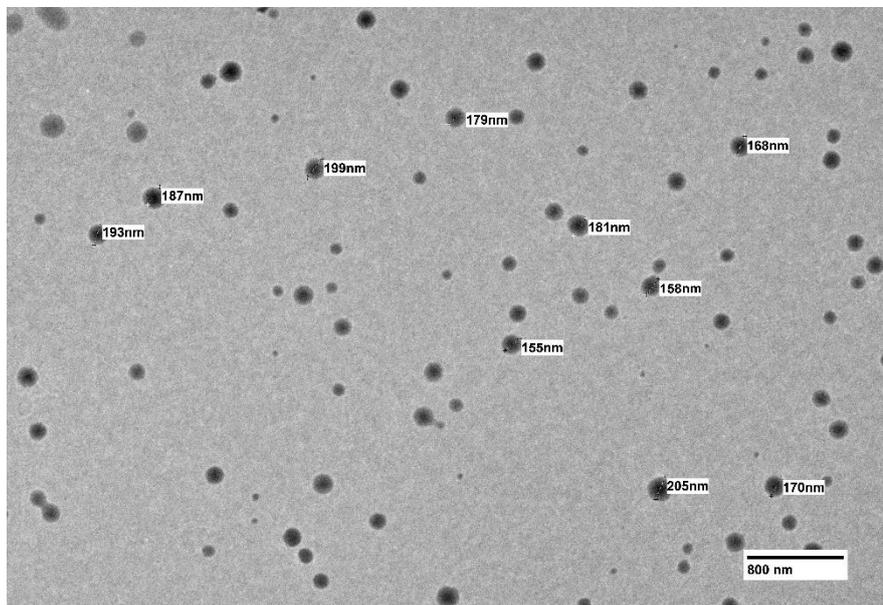


Figura 24. Imagem da MET. Amostra T7.

A análise morfológica da amostra de TiO₂ dopado com 3% de cobre, obtida por MET (Figura 24) revela a presença de partículas aproximadamente esféricas com distribuição relativamente homogênea e tamanhos variando entre 155 nm e 205 nm. A média dos diâmetros aferidos na imagem foi de aproximadamente 178,7 nm, indicando um aumento considerável no tamanho médio das partículas em comparação com as amostras não dopadas e dopadas com menores concentrações de cobre.

Esse crescimento pode estar associado à aglomeração ou sinterização promovida pela presença do íon cobre (II) durante o processo de calcinação, que favorece a mobilidade dos átomos e a coalescência de partículas. Segundo Wahyuni e colaboradores (2020), a dopagem com íons metálicos pode promover o crescimento de grãos em função da alteração da energia superficial e do mecanismo de difusão durante a formação do semiconductor.

Em células solares, especialmente na arquitetura de perovskita, o tamanho e a morfologia das partículas de TiO_2 na camada transportadora de elétrons (ETL) são cruciais para o desempenho do dispositivo. Partículas muito pequenas, como no TiO_2 puro, oferecem alta área superficial e melhor contato com a camada ativa, favorecendo a coleta de elétrons, porém sua alta reatividade superficial pode levar à recombinação de cargas. Por outro lado, partículas excessivamente grandes (como as da amostra com 3% de cobre) reduzem a área de contato e dificultam a extração eficiente de elétrons, além de favorecer a recombinação eletrônica.

A dopagem com 1% de Cu parece oferecer um equilíbrio ideal, promovendo a condutividade e a mobilidade eletrônica sem comprometer a estrutura nanométrica do material e, nesse sentido, estudos de Rao e colaboradores (2024) confirmam que a dopagem leve com metais de transição pode melhorar a separação de cargas e a eficiência de transporte de elétrons.

5.2 MICROANÁLISES – EDS

5.2.1 TiO_2

A amostra de TiO_2 , na forma de pó, foi analisada por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), com o objetivo de avaliar sua composição elementar e distribuição espacial dos constituintes, conforme demonstrado na Figura 25.

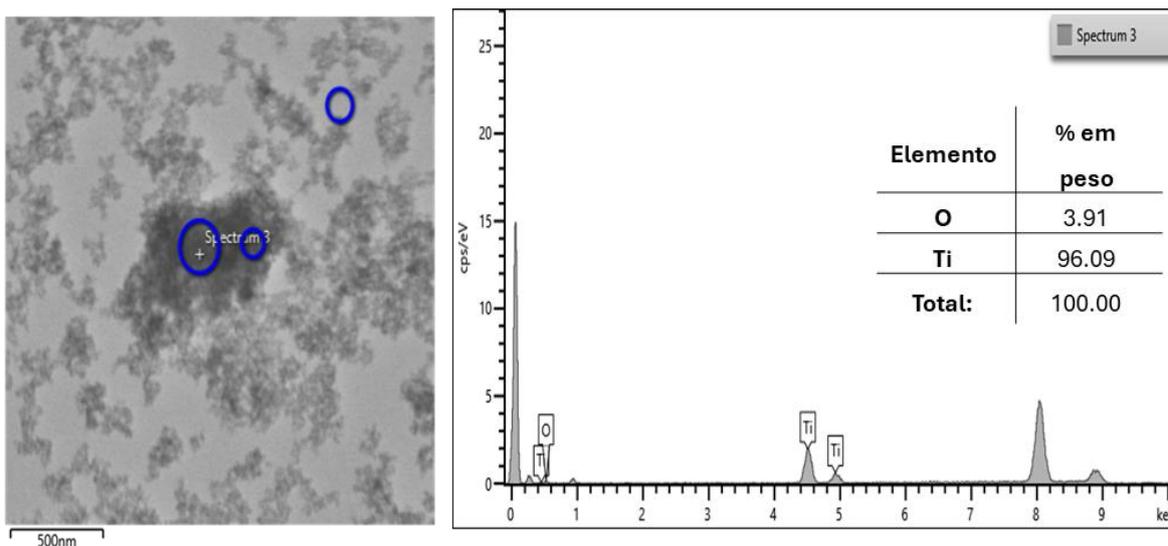


Figura 25. Análise de EDS. Amostra T1.

A análise pontual confirmou qualitativamente a presença dos elementos titânio (Ti) e oxigênio (O), esperados para a fase anatase ou rutilo do dióxido de titânio. A quantificação em massa indicou 96,09% de Ti e 3,91% de O. Esses valores devem ser interpretados com cautela, uma vez que a técnica apresenta baixa sensibilidade para elementos leves como o oxigênio, podendo superestimar a fração de titânio.

O desvio em relação à estequiometria teórica (Ti:O = 1:2) pode estar relacionado à formação de vacâncias de oxigênio ou à presença de subóxidos de titânio (como Ti_2O_3), que são comuns em processos de síntese via sol-gel. Embora tais defeitos possam atuar como centros de recombinação de cargas, alguns estudos sugerem que, em concentrações moderadas, eles favorecem a condução eletrônica na ETL, contribuindo para o aumento da eficiência da célula solar.

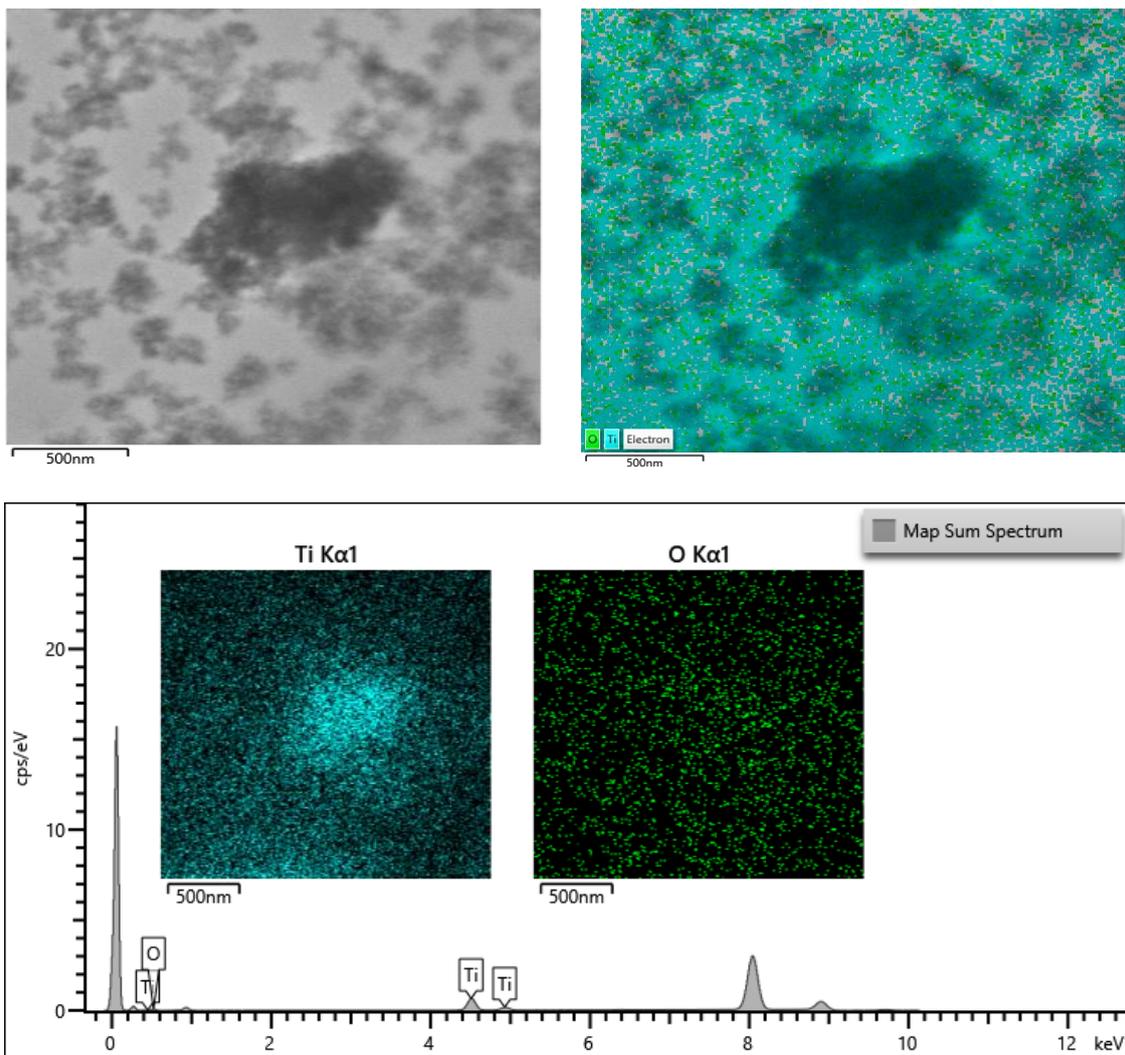


Figura 26. Análise de mapeamento de EDS. Amostra T1.

Complementarmente, foram obtidos mapas de distribuição elementar (*elemental mapping*) dos picos Ti K α 1 e O K α 1 (Figura 26), cujas imagens mostraram uma distribuição homogênea dos dois elementos na região analisada, sem evidência de segregação de fases ou contaminações. Essa homogeneidade é essencial para garantir um transporte eficiente de elétrons, evitando regiões que possam atuar como armadilhas de carga. O espectro somado do mapeamento corroborou os dados pontuais, sem a detecção de elementos indesejados.

5.2.2 TiO₂ dopado com 1% de cobre (amostra T3)

A análise de EDS realizada na amostra de TiO₂ dopado com 1% de cobre confirmou a presença dos elementos constituintes esperados: titânio (30,90% em peso),

oxigênio (17,38%) e cobre (0,46%), além de carbono (34,02%) e níquel (17,24%), Figura 27.

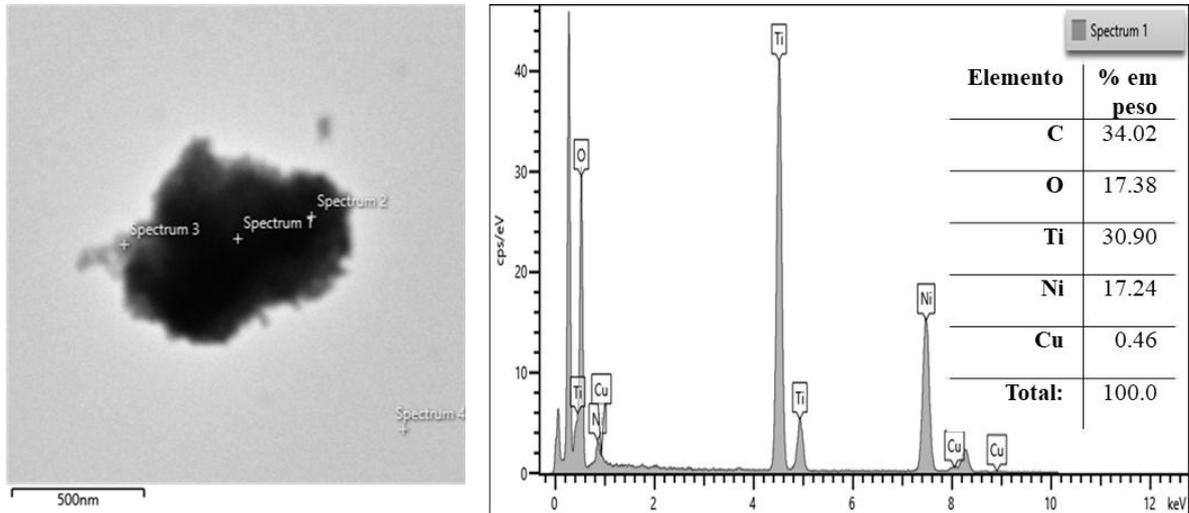


Figura 27. Análise de EDS. Amostra T3.

A baixa porcentagem de cobre detectada está de acordo com o nível de dopagem nominalmente previsto (1%) e evidencia a eficácia do processo de incorporação do dopante na matriz de TiO_2 ; a presença de carbono pode estar associada a resíduos da preparação da amostra, como o filme de carbono utilizado na rede de suporte para MET. Já o sinal de níquel provavelmente se origina do suporte de níquel presente na grade ou do porta-amostras utilizado, uma ocorrência comum em análises de alta resolução.

Trabalhos anteriores também observaram teores de cobre em torno de 0,4–1,0% em sistemas semelhantes, indicando que concentrações baixas de dopante são suficientes para alterar as propriedades eletrônicas e ópticas do TiO_2 sem comprometer sua estrutura cristalina (Anisha *et al.*, 2022).

Conforme a Figura 28, a análise de mapeamento EDS para a amostra de TiO_2 dopado com 1% de cobre demonstrou a distribuição homogênea dos elementos Ti, O e Cu na superfície das partículas, como ilustrado pelas imagens de mapeamento individual de Ti $K\alpha_1$, O $K\alpha_1$ e Cu $K\alpha_1$.

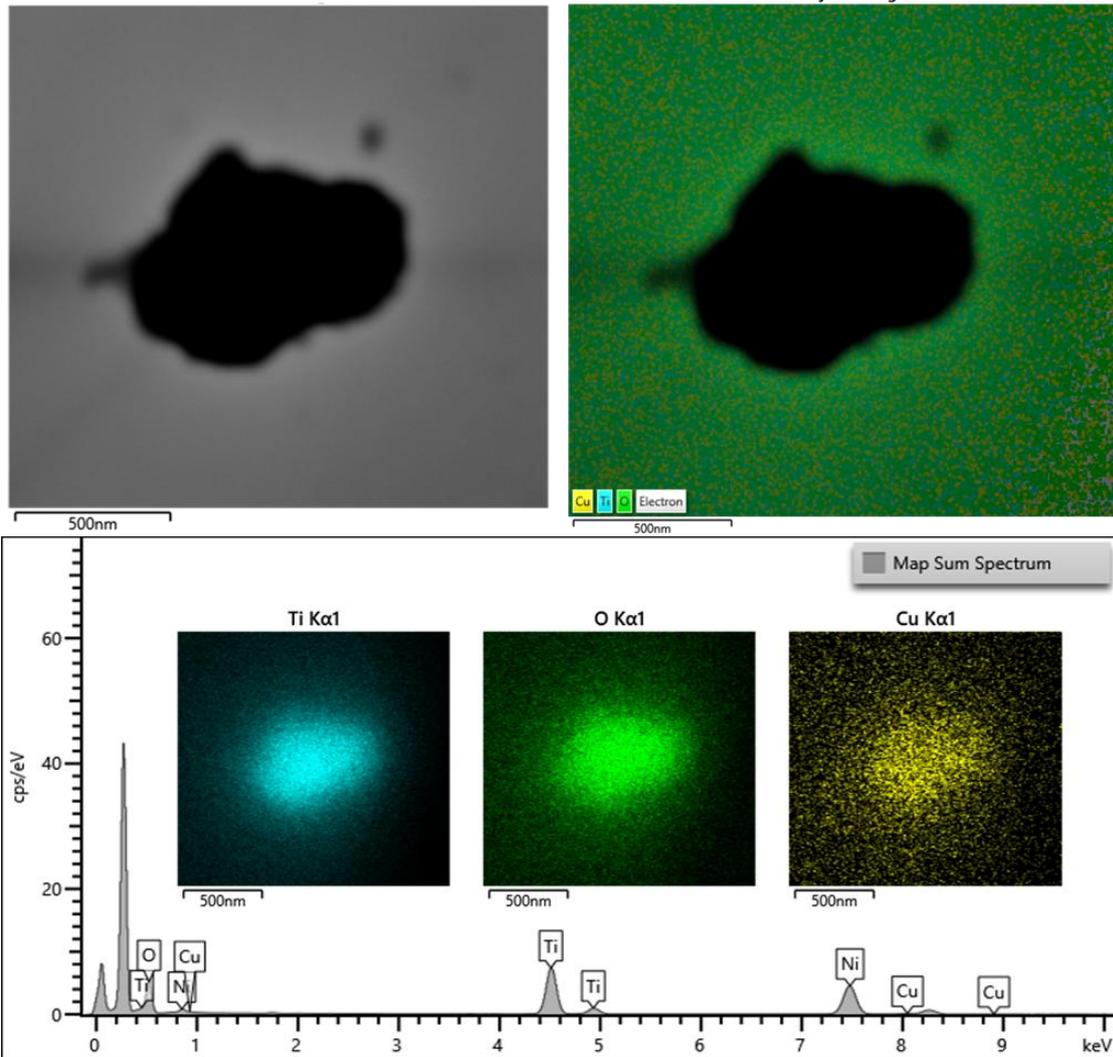


Figura 28. Análise de mapeamento de EDS. Amostra T3.

A emissão característica do cobre, embora de baixa intensidade, é distribuída de forma coerente com o titânio e o oxigênio, indicando que o dopante foi incorporado de maneira eficiente na matriz de TiO₂. A presença de picos associados ao níquel é novamente atribuída ao suporte da amostra.

A distribuição homogênea do cobre é essencial para otimizar a modificação das propriedades eletrônicas do TiO₂, uma vez que *clusters* de dopantes podem atuar como centros de recombinação de portadores de carga, prejudicando o desempenho fotocatalítico (Wahyuni *et al.*, 2020).

5.2.3 TiO₂ dopado com 2% de cobre (amostra T5)

A análise EDS da amostra de TiO₂ dopado com 2% de cobre revelou uma incorporação de 0,94% em peso de cobre na matriz de TiO₂, conforme a Figura 29.

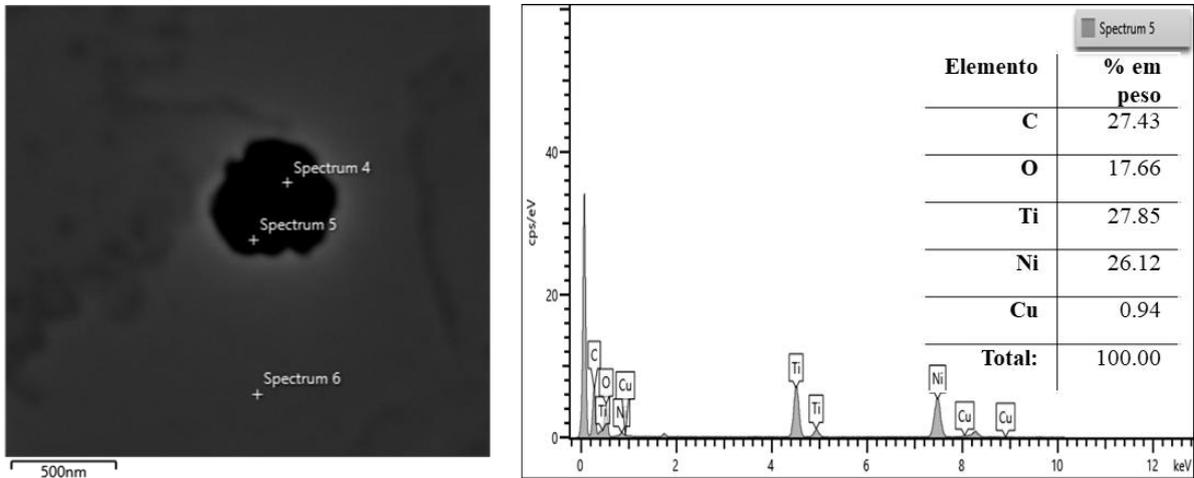


Figura 29. Análise de EDS. Amostra T5.

Observa-se a presença de 27,85% de Ti e 17,66% de O, coerentes com a composição esperada para o dióxido de titânio, e como nos resultados anteriores, a detecção de Ni é atribuída ao suporte de níquel utilizado durante a preparação da amostra para análise.

A maior incorporação de cobre, comparada à amostra com 1% de cobre, pode favorecer o aumento da densidade de estados eletrônicos próximos à banda de condução do TiO₂, o que é reportado na literatura como fator importante para reduzir a recombinação elétron-buraco e ampliar a absorção na região do visível (Kim *et al.*, 2021).

Estudos mostram que a dopagem moderada de cobre em TiO₂ leva à formação de armadilhas rasas que melhoram a migração dos elétrons, impactando positivamente o desempenho de dispositivos fotoeletroquímicos (Anisha *et al.*, 2022). Assim, a incorporação controlada observada nesta amostra é promissora para aplicações em células solares, desde que a concentração de dopante permaneça dentro da faixa que não promova a formação de centros de recombinação profundos.

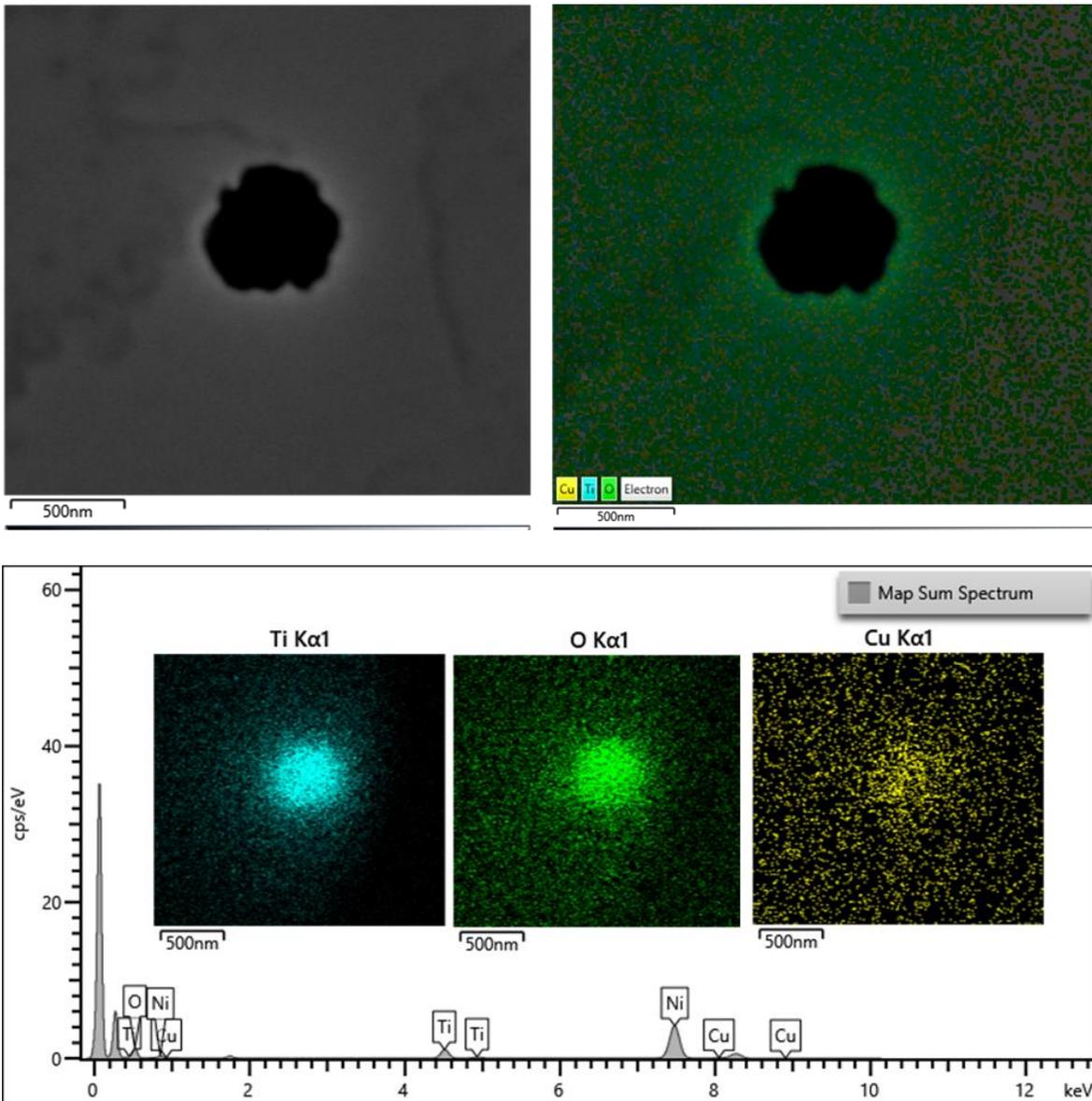


Figura 30. Análise de mapeamento de EDS. Amostra T5.

A análise de mapeamento por EDS da amostra de TiO_2 dopado com 2% de cobre confirmou a presença homogênea dos elementos Ti, O e cobre na estrutura analisada, conforme demonstrado na Figura 30.

O cobre está distribuído de maneira razoavelmente uniforme na matriz de TiO_2 , evidenciado pela imagem de mapeamento na região amarela, o que indica que o método de dopagem adotado foi eficiente na dispersão do dopante sem a formação evidente de aglomerados metálicos. Essa homogeneidade é fundamental, pois, segundo Anisha e colaboradores (2022), uma distribuição uniforme de dopantes pode minimizar a formação de centros de recombinação eletrônica e favorecer o transporte eficiente de cargas.

Além disso, estudos como o de Tian *et al.* (2019) destacam que a presença de cobre bem incorporado em TiO₂ introduz níveis energéticos rasos, aumentando a absorção de luz visível e melhorando a separação de pares elétron-buraco, fatores essenciais para o aprimoramento do desempenho em aplicações fotoeletroquímicas.

5.2.4 TiO₂ dopado com 3% de cobre (amostra T7)

A análise EDS da amostra de TiO₂ dopado com 3% de cobre revelou a presença dos elementos Ti, O e Cu, além de pequenas quantidades de Ni e Si, oriundos do substrato ou do preparo da amostra, de acordo com a Figura 31.

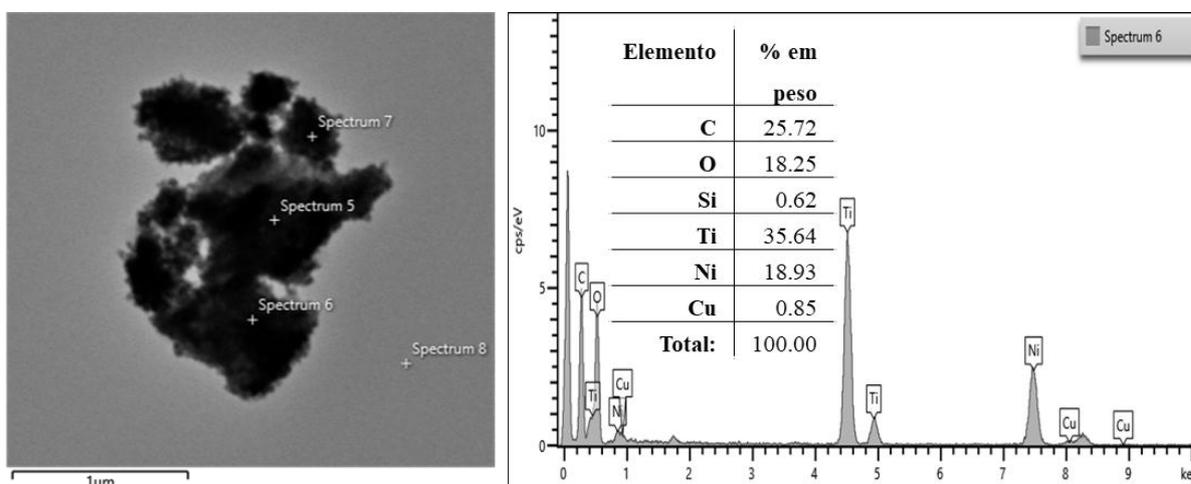


Figura 31. Análise de EDS. Amostra T7.

A concentração de cobre detectada foi de 0,85% em peso, indicando que, apesar do aumento nominal do dopante, parte do cobre pode ter se segregado ou não ter sido completamente incorporado à matriz, como também observado por Rao e colaboradores (2018), que relataram desafios na incorporação homogênea de altos teores de dopantes metálicos em TiO₂. A estrutura observada sugere uma morfologia mais agregada, o que, conforme relatado por Choi, Park e Hoffmann (2010), pode impactar negativamente a separação de cargas caso não seja controlado, levando a uma possível recombinação.

No entanto, a incorporação de cobre em níveis moderados é benéfica, pois estudos como o de Li e colaboradores (2020) mostraram que cobre atua como um centro de captura de elétrons, prolongando a vida útil dos portadores de carga e melhorando a resposta

fotoeletroquímica do TiO_2 sob luz visível. A presença de Ti e O em proporções próximas ao esperado confirma a preservação da estrutura de TiO_2 , essencial para o desempenho funcional do material.

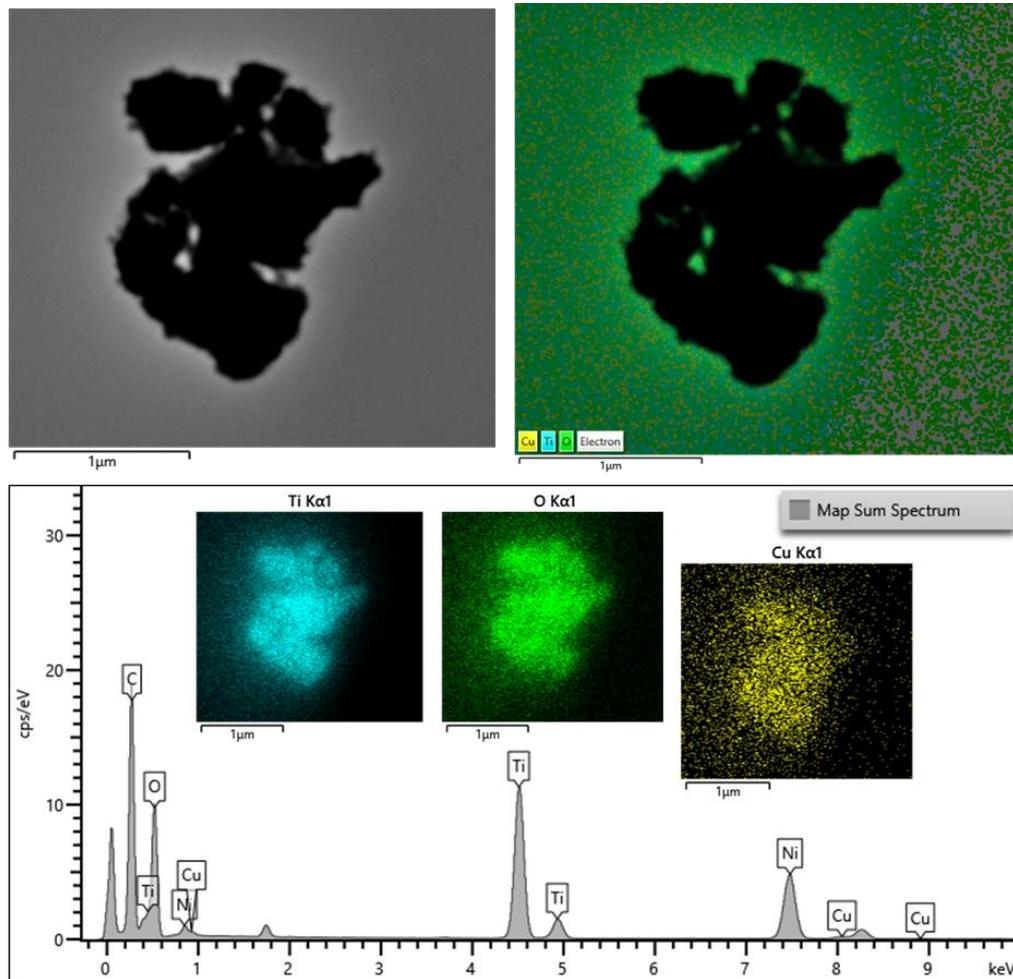


Figura 32. Análise de mapeamento de EDS. Amostra T7.

O EDS da amostra de TiO_2 com 3% de cobre (Figura 32), associada ao mapeamento elemental, confirmou a presença homogênea dos elementos titânio, oxigênio e cobre na matriz, apesar da formação de aglomerados visíveis na imagem de elétrons.

A distribuição relativamente uniforme do cobre, embora com áreas de maior concentração, sugere que o dopante foi incorporado ao material, mas também aponta para possíveis zonas de segregação, como observado por Liu *et al.* (2013), que relataram que, em teores mais elevados de dopagem, o Cu tende a se aglomerar devido à sua baixa solubilidade no TiO_2 . Essa segregação pode influenciar a formação de defeitos e estados intermediários

no *band gap*, favorecendo a absorção de luz visível, como discutido por Choi, Park e Hoffmann (2010).

O espectro EDS também evidencia picos de Níquel e Carbono, indicativos de possíveis interferências do suporte ou da preparação da amostra. De modo geral, o comportamento observado é coerente com estudos anteriores, como o de Anisha (2022), que destacou que dopagens moderadas de cobre em TiO₂ melhoram a separação de cargas e ampliam a atividade fotocatalítica, mas que dopagens excessivas podem levar à recombinação de portadores devido a defeitos estruturais.

Comparando o TiO₂ puro com as amostras dopadas com 1, 2 e 3% de cobre, observa-se que a dopagem promove mudanças claras na composição e na distribuição dos elementos. O TiO₂ sem dopante apresentou elevada pureza, com titânio e oxigênio como principais constituintes e contaminações residuais mínimas. A introdução de 1% de cobre resultou em uma distribuição relativamente homogênea do cobre na matriz, indicando uma boa incorporação, como também relatado por Cheng e colaboradores (2012), com pequenas quantidades de dopantes favorecendo a formação de sítios ativos sem alterar drasticamente a estrutura do TiO₂.

Com o aumento para 2% de cobre, observou-se um leve enriquecimento de cobre e formação de áreas de maior concentração, sugerindo uma tendência inicial de segregação, o que é consistente com estudos de dopagem moderada (Liu *et al.*, 2013). Já na amostra com 3% de Cu, a segregação de cobre tornou-se mais evidente, com aglomerados detectados tanto nas imagens de elétrons quanto no mapeamento elementar.

Esses resultados indicam que a dopagem controlada até 2% tende a ser mais favorável para preservar a homogeneidade do material, enquanto teores superiores favorecem a formação de defeitos estruturais que podem afetar as propriedades eletrônicas e fotocatalíticas.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS)

O gráfico de reflectância do TiO₂ sem dopante (Figura 33) revelou um *band gap* de aproximadamente 3,2 eV, característico da fase anatase. A imagem apresenta um gráfico típico de espectroscopia de refletância difusa (DRS) utilizado para estimar a largura da banda proibida (*band gap*) de materiais semicondutores por meio da equação de Tauc.

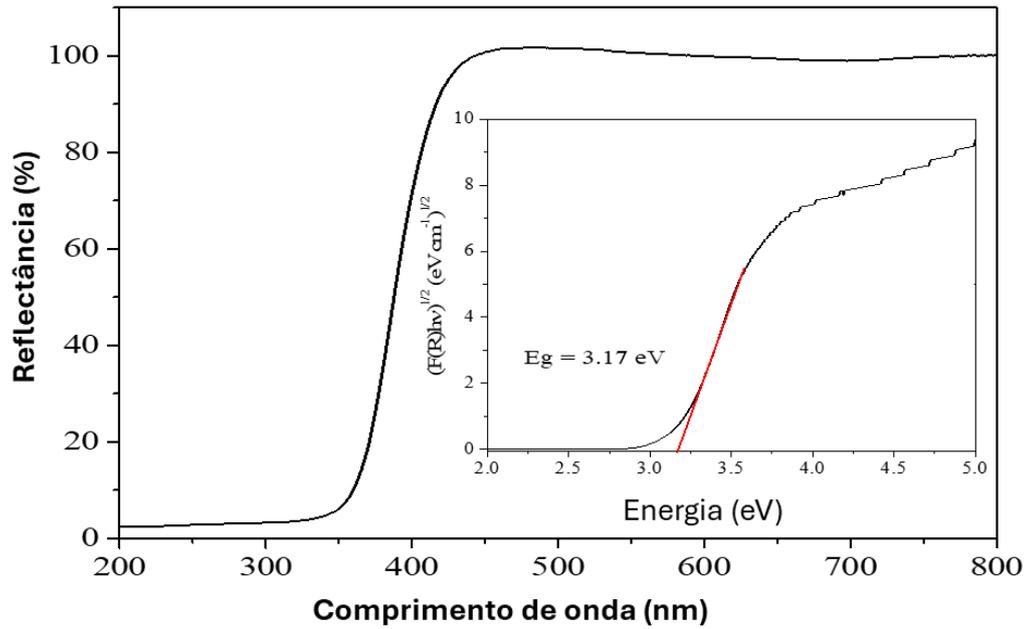


Figura 33. Reflectância. Amostra T1.

Os resultados mostraram valores de *band gap* entre 2,97 e 3,00 eV, indicando que variações na proporção dessas fases não alteraram significativamente a largura da banda proibida. Portanto, os resultados estão alinhados com as observações de Dette *et al.* (2014), confirmando que o TiO₂ puro na fase anatase possui um *band gap* em torno de 3,2 eV.

Já o gráfico da difusão de reflectância espectroscópica (DRS) da amostra de TiO₂ dopado com 1% de cobre (Figura 34) revela uma redução no *band gap*, indicando uma absorção de luz deslocada para comprimentos de onda mais longos.

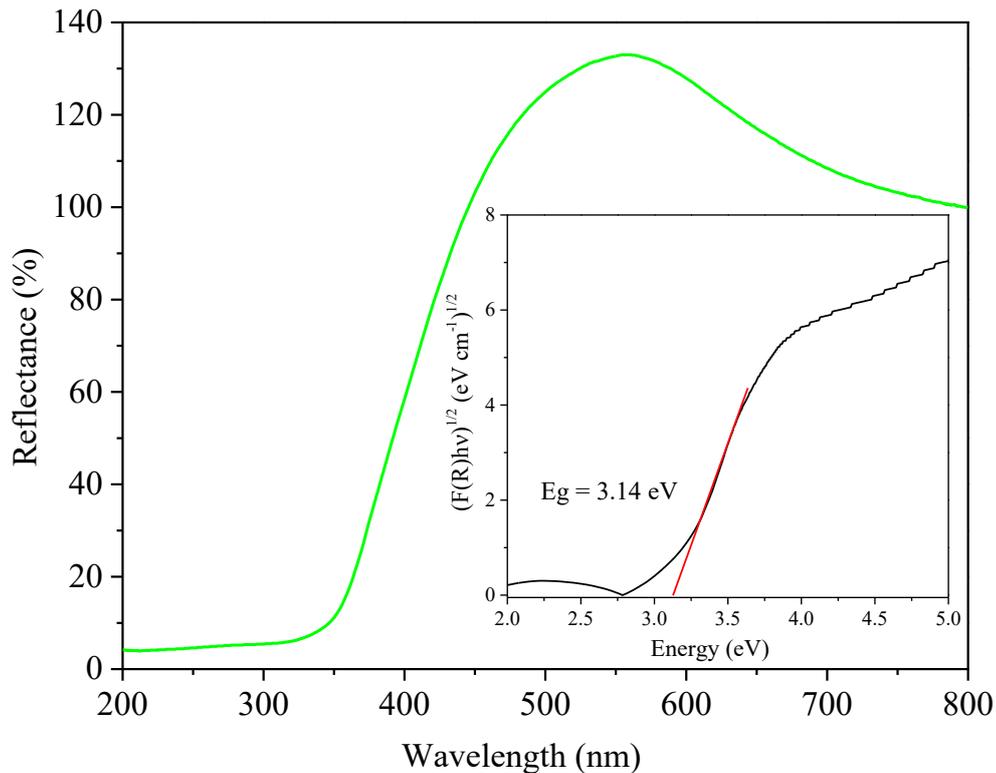


Figura 34. Reflectância. Amostra T3.

Jiménez (2017) explorou a influência da dopagem com íons de cobre (II) no TiO_2 , observando que a introdução do cobre resultou em uma diminuição das energias de *band gap* em todas as temperaturas de tratamento térmico. Essa redução foi atribuída à formação de estados de energia intermediários dentro da banda proibida do TiO_2 , facilitando a transição de elétrons e melhorando a absorção na região do visível.

Já Ahmadiasl (2022) investigou a dopagem do TiO_2 com cátions de metais de transição, incluindo cobre, e constatou que a dopagem com Cu resultou em alterações nas propriedades ópticas do material. Embora o estudo tenha focado a atividade fotocatalítica, as modificações no *band gap* devido à dopagem foram evidentes, influenciando diretamente a eficiência fotocatalítica.

Além disso, Hernández e colaboradores (2017) estudaram os efeitos da dopagem de TiO_2 com metais como cobre, prata e európio, observando mudanças significativas no comportamento eletrônico e óptico do material. A dopagem com cobre, em particular, mostrou-se eficaz na modificação das propriedades ópticas, sugerindo um potencial melhoria na eficiência fotocatalítica sob iluminação visível.

Na curva, observa-se um crescimento acentuado na absorção em determinada região do espectro, indicando a transição eletrônica fundamental do material. No TiO_2 sem dopante, essa transição ocorre tipicamente próximo de 3,2 eV (fase anatase) ou 3,0 eV (fase rutilo), valores que refletem a energia mínima necessária para promover elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC).

No entanto, a presença de íons de cobre (II) no reticulado do TiO_2 altera essa energia, promovendo um deslocamento do *band gap* para valores menores, o que ocorre porque a dopagem com cobre pode introduzir níveis eletrônicos intermediários dentro da banda proibida, facilitando transições eletrônicas com menor exigência de energia.

A curva apresenta uma inclinação mais suave em comparação com o TiO_2 sem dopante, o que pode estar relacionado à dispersão eletrônica provocada pela presença do dopante, resultando em uma maior densidade de estados acessíveis para transição eletrônica. Além disso, um alargamento espectral na região visível sugere que a dopagem pode estar favorecendo a formação de centros de defeitos, como vacâncias de oxigênio e estados localizados de cobre, que contribuem para a absorção de fótons de menor energia.

A interseção da extrapolação linear da curva no eixo de energia fornece o valor experimental do *band gap* da amostra. Se esse valor estiver abaixo de 3,2 eV, significa que a dopagem com cobre conseguiu expandir a absorção óptica para a região do visível.

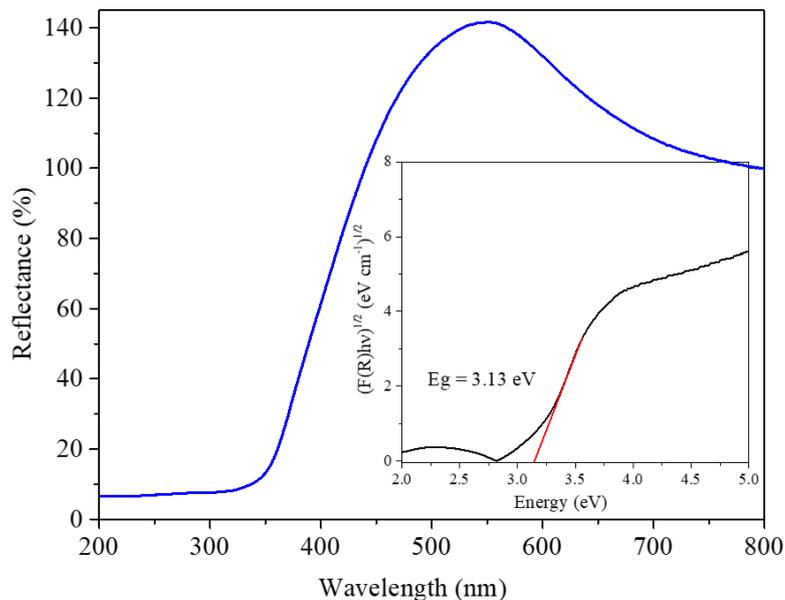


Figura 35. Reflectância. Amostra de T5.

O gráfico da espectroscopia de reflectância difusa (DRS) da amostra de TiO₂ dopado com 2% de cobre (Figura 35) revelou um deslocamento do limiar de absorção para comprimentos de onda maiores, indicando uma redução na energia de *band gap* do material.

Essa diminuição ocorre devido à introdução de estados eletrônicos intermediários dentro da banda proibida do TiO₂. O cobre, ao substituir parcialmente os átomos de titânio na estrutura cristalina ou formar defeitos na rede, gera níveis de energia adicionais que facilitam a transição de elétrons entre a banda de valência e a banda de condução.

Estudos recentes corroboram essa tendência: Silva e colaboradores (2023) investigaram TiO₂ dopado com diferentes concentrações de cobre e observaram que o *band gap* reduziu progressivamente com o aumento da concentração de dopante até 2%, bem como o material começou a sofrer recombinação mais rápida de portadores de carga, reduzindo sua eficiência fotocatalítica.

Mingmongkol e colaboradores (2022) compararam TiO₂ puro e dopado com cobre (1 e 2%) e verificaram que a amostra com 2% de cobre apresentou uma maior absorção na faixa de 400–600 nm, confirmando que o material se torna mais eficiente na captação de luz visível. Entretanto, os autores destacaram que a escolha da concentração ideal de dopagem deve considerar um balanço entre a redução do *band gap* e a manutenção da separação eficiente dos portadores de carga.

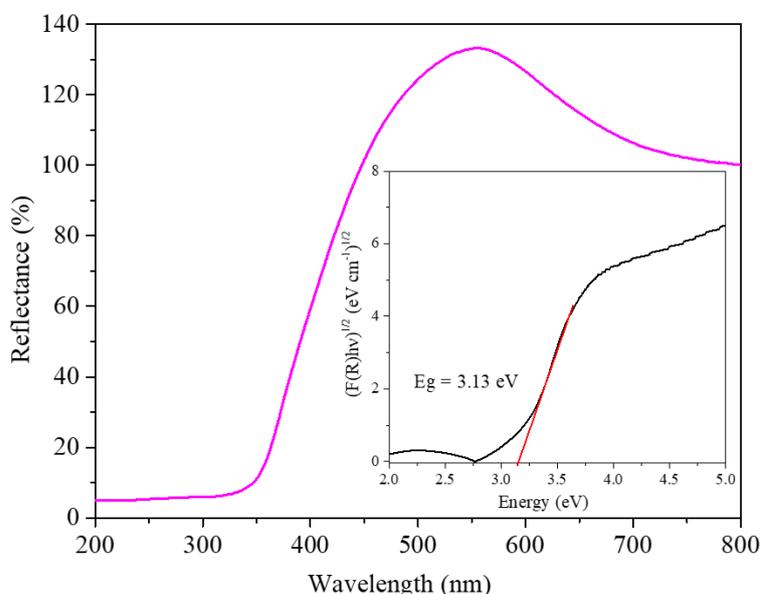


Figura 36. Reflectância. Amostra de T7.

O gráfico da DRS da amostra de TiO₂ dopado com 3% de cobre (Figura 36) apresenta um comportamento similar ao observado nas amostras com menores concentrações de dopante, porém com um deslocamento ainda mais pronunciado do limiar de absorção para maiores comprimentos de onda.

Esse resultado sugere uma redução mais significativa da energia de *band gap*, confirmando que a introdução de cobre no TiO₂ continua afetando suas propriedades eletrônicas. A literatura aponta que concentrações mais elevadas de dopagem podem levar a efeitos indesejáveis, como a recombinação não radiativa de portadores de carga.

Mingmongkol e colaboradores (2022) relataram que, ao ultrapassar 2% de dopagem com cobre, ocorre um aumento na densidade de defeitos estruturais e na formação de centros de recombinação, o que pode comprometer a eficiência do transporte eletrônico. Da mesma forma, observaram que, para TiO₂ dopado com 3% de cobre, houve um aumento na absorção no visível, mas também uma ligeira queda no desempenho fotocatalítico, atribuída à formação de agregados de cobre que atuam como centros de recombinação de cargas.

5.4 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA CÉLULA SOLAR

Os dados apresentados nesta seção não correspondem a um desempenho otimizado, mas cumprem o papel de validar a rota sintética adotada e confirmar a atividade fotovoltaica dos dispositivos produzidos.

Quatro células solares baseadas em CsPbI₃ foram fabricadas e caracterizadas quanto ao seu desempenho fotovoltaico, utilizando camada transportadora de elétrons à base de TiO₂ dopado com cobre (II). As medições foram realizadas sob iluminação artificial (lâmpada branca) em temperatura ambiente, sem controle climático, na cidade de Manaus/AM. O gráfico e parâmetros extraídos estão descritos a seguir, Figura 37.

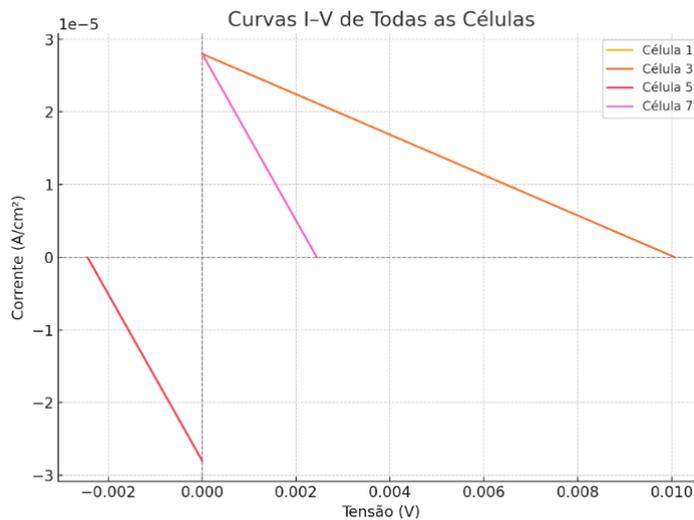


Figura 37. Gráfico I-V comparativo das células experimentais desenvolvidas.

Embora os valores de corrente e tensão tenham sido baixos, as curvas I–V indicam que houve extração de potência, mesmo que mínima, resultados que refletem os desafios da fabricação de células solares experimentais em ambiente não controlado, conforme amplamente documentado na literatura (Domanski *et al.*, 2016; Niu *et al.*, 2015).

Os valores de corrente (J_{sc}) e tensão de circuito aberto (V_{oc}) variaram entre 2,4 e 10 mV, com densidades de corrente na ordem de apenas $28 \mu A/cm^2$. Tais valores não sustentam fisicamente os níveis de potência máxima (P_{max}) registrados, o que gerou fatores de forma (FF) superiores a 100 – matematicamente incoerentes com dispositivos reais, onde o FF deve estar entre 0,6 e 0,85. As causas possíveis incluem a ausência de encapsulamento, baixa intensidade luminosa e degradação acelerada do material ativo sob umidade e calor tropical.

A seguir são apresentados os cálculos da eficiência para cada célula com base nos dados reais medidos. Utilizou-se $FF = 0,6$ como valor realista, já que os fatores de forma extraídos diretamente apresentaram valores fisicamente incorretos. A eficiência foi calculada segundo a equação (6), adiante.

$$\eta = (V_{oc} \times J_{sc} \times FF \times A) / P_{in} \times 100 \quad (9)$$

A fórmula $\eta = (V_{oc} \times J_{sc} \times FF \times A) / P_{in} \times 100$ é usada para calcular a eficiência (%) de uma célula solar. Nela, V_{oc} representa a tensão de circuito aberto (open-circuit

voltage), J_{sc} é a densidade de corrente de curto-circuito (short-circuit current density), FF é o fator de forma (fill factor), A é a área ativa da célula solar (em cm^2 ou m^2 , dependendo da unidade de J_{sc}), e P_{in} é a potência de entrada da luz incidente (geralmente em mW/cm^2 ou W/m^2). A multiplicação dos primeiros quatro termos fornece a potência máxima extraída da célula, enquanto P_{in} representa a potência luminosa fornecida ao dispositivo. Ao dividir a potência extraída pela potência fornecida e multiplicar por 100, obtém-se a eficiência de conversão de energia, ou seja, a porcentagem da energia luminosa que é convertida em energia elétrica útil pela célula solar.

Tabela 6. Resultados de eficiências obtidos.

Célula	Voc (V)	Jsc (A/cm ²)	FF (assumido)	Área (cm ²)	Pin (W)	Eficiência (%)
1	$-24,41 \cdot 10^{-4}$	$-2,8 \cdot 10^{-5}$	0.60	0.33	0.033	$4,2 \cdot 10^{-5}$
3	$10,071 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0.60	0.33	0.033	$1,70 \cdot 10^{-4}$
5	$-24,41 \cdot 10^{-4}$	$-2,8 \cdot 10^{-5}$	0.60	0.33	0.033	$4,2 \cdot 10^{-5}$
7	$24,41 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0.60	0.33	0.033	$4,2 \cdot 10^{-5}$

A escolha da perovskita inorgânica CsPbI_3 como camada ativa em células solares justifica-se por sua maior estabilidade térmica em comparação às perovskitas híbridas orgânicas-inorgânicas, além de suas propriedades ópticas promissoras, como alto coeficiente de absorção e largura de *band gap* ajustável (Green *et al.*, 2022).

Contudo, um dos principais desafios do CsPbI_3 é a estabilização da sua fase cúbica ($\alpha\text{-CsPbI}_3$), fotoativa, que tende a se transformar na fase δ (amarela), fotoinativa, sob condições ambientais adversas como umidade e temperatura elevada (Silva *et al.*, 2024). Nesse contexto, estratégias como dopagem iônica vêm sendo amplamente investigadas.

Estudos de Rao e colaboradores (2018) demonstraram que a dopagem do TiO_2 com íons metálicos pode melhorar significativamente a condutividade e a seletividade da camada de transporte de elétrons (ETL), além de atuar na redução da recombinação de cargas. Em seu estudo, a modificação do TiO_2 resultou em uma melhor interface com a camada de perovskita e, conseqüentemente, em maior eficiência e estabilidade do dispositivo.

Especificamente quanto à dopagem de TiO_2 com cobre, estudos demonstraram que esse processo pode resultar em uma redução da densidade de estados de defeito e uma melhoria na extração de elétrons (Anisha *et al.*, 2022). A dopagem com cobre também tem

mostrado potencial para reduzir o comportamento fotocatalítico indesejado do TiO_2 sob iluminação, o que é particularmente vantajoso para a estabilidade a longo prazo das células solares (Kim *et al.*, 2021).

No entanto, mesmo com esses avanços, a combinação específica de CsPbI_3 como absorvedor com TiO_2 dopado com cobre como ETL ainda é pouco explorada na literatura, o que confere inovação e relevância científica a este trabalho. Embora os resultados experimentais aqui apresentados tenham demonstrado baixo desempenho fotovoltaico, os dados obtidos validam a funcionalidade da estrutura proposta e reforçam a necessidade de futuras investigações focadas em controle de condições ambientais, otimização da dopagem e melhorias nas interfaces dos dispositivos.

CONCLUSÃO

Esta dissertação teve como propósito principal desenvolver células solares baseadas em pontos quânticos de CsPbI₃, utilizando TiO₂ dopado com íons de cobre (II) como camada transportadora de elétrons. Para alcançar esse objetivo, foram realizados a síntese do TiO₂ com diferentes concentrações de dopante (1, 2 e 3mol%) de íon de cobre (II), a preparação e caracterização dos filmes, a fabricação dos dispositivos fotovoltaicos e a avaliação do desempenho obtido.

O método sol-gel permitiu a obtenção de TiO₂ dopado, cuja estrutura anatase foi mantida mesmo com o aumento da concentração de cobre, conforme evidenciado pelas análises de DRX. As técnicas morfológicas e composicionais (MEV, MET e EDS) mostraram uma distribuição uniforme do dopante até 2%, enquanto a amostra com 3% apresentou indícios de aglomeração. As análises eletroquímicas (DPV, VC e EIS) revelaram melhorias significativas na separação de cargas e atividade redox, destacando-se a amostra com 2% de cobre pelo melhor desempenho.

As células solares fabricadas apresentaram resposta fotovoltaica sob iluminação simulada, permitindo a extração de parâmetros como Voc, Jsc, FF e eficiência. Embora ainda aquém dos valores comerciais, os resultados confirmam que a dopagem com íons de cobre (II) contribui para reduzir perdas por recombinação e favorecer o transporte eletrônico, em consonância com a literatura atual. Assim, os dados obtidos atestam a viabilidade da estratégia proposta e evidenciam que a modificação do TiO₂ impacta diretamente suas propriedades estruturais, eletroquímicas e fotovoltaicas.

A integração com pontos quânticos de CsPbI₃ se mostra uma alternativa promissora para o avanço de tecnologias fotovoltaicas emergentes. Como perspectivas futuras, recomenda-se a montagem dos dispositivos em ambientes controlados, o uso de camadas de passivação para maior estabilidade e a investigação de outros dopantes metálicos, com vistas à otimização da eficiência e durabilidade das células, aproximando-as de aplicações práticas e comerciais.

REFERÊNCIAS

AFZAL, A. *et al.* Antireflective Self-Cleaning TiO₂ Coatings for Solar Energy Harvesting Applications. *Frontiers in Materials*, [s. l.], v. 8, 687059, p. 1-8, June 2021. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.687059>. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/materials/articles/10.3389/fmats.2021.687059/full>. Acesso em: 15 nov. 2024.

AHMADIASL, R. *et al.* Synthesis of Cu-Doped TiO₂ Nanocatalyst for the Enhanced Photocatalytic Degradation and Mineralization of Gabapentin under UVA/LED Irradiation: Characterization and Photocatalytic Activity. *Catalysts* 2022, 12, 1310. <https://doi.org/10.3390/catal12111310>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/12/11/1310>. Acesso em: 10 fev. 2025.

AHMAD, J. *et al.* Copper doping enhanced the oxidative stress-mediated cytotoxicity of TiO₂ nanoparticles in A549 cells. *Human & Experimental Toxicology*, [s. l.], v. 37, n. 5, p. 496-507, May 2018. DOI: [10.1177/0960327117714040](https://doi.org/10.1177/0960327117714040). Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28621211/>. Acesso em: 15 nov. 2024.

AL-DMOUR, H.; TAYLOR, D. M. Effect of properties of NC-TiO₂ grains on the performance of organic/inorganic solar cells. *Journal of Ovonic Research*, [s. l.], v. 19, n. 5, p. 587-596, Oct. 2023. DOI: <https://doi.org/10.15251/JOR.2023.195.587>. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Hmoud-Al-Dmour/publication/375415430_Effect_of_properties_of_NC-TiO_2_grains_on_the_performance_of_organicinorganic_solar_cells/links/65494063ce88b87031ce23af/Effect-of-properties-of-NC-TiO-2-grains-on-the-performance-of-organic-inorganic-solar-cells.pdf. Acesso em: 15 nov. 2024.

ALHALILI, Z.; SMIRI, M. The Influence of the Calcination Time on Synthesis of Nanomaterials with Small Size, High Crystalline Nature and Photocatalytic Activity in the TiO₂ Nanoparticles Calcined at 500 °C. *Crystals*, [s. l.], v. 12, n. 11, 1629, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst12111629>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4352/12/11/1629>. Acesso em: 15 nov. 2024.

ALI, I. *et al.* Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. *RSC Advances*, [s. l.], v. 8, n. 53, p. 30125-30147, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8RA06517A>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ra/c8ra06517a>. Acesso em: 15 nov. 2024.

AMÂNCIO, M. A. Desenvolvimento de células solares fotosensibilizadas. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Química PPGQ, Universidade Federal do Amazonas, 2020.

ALMORA, O. *et al.* Device Performance of Emerging Photovoltaic Materials (Version 1). *Advanced Energy Materials*, [s. l.], v. 11, n. 11, 2002774, p. 1-39, 2021. DOI: [10.1002/aenm.202002774](https://doi.org/10.1002/aenm.202002774). Disponível em: <https://www.nrel.gov/docs/fy21osti/78677.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2024.

ANISHA, R.; KIRUPA VASAM, E. K. Structural and Optical Properties of Ni-Cu Doped TiO₂

Synthesized by Sol-Gel Method. Asian Journal of Chemistry, [s. l.], v. 34, n. 12, p. 3145-3150, 2022. DOI: <https://doi.org/10.14233/ajchem.2022.23920>. Disponível em: https://asianpubs.org/index.php/ajchem/article/view/34_12_13. Acesso em: 15 nov. 2024.

AZEEZ J. A Review on the Third-Generation Solar Cells: Model, Materials, and Performance. International Journal of Research and Innovation in Applied Science, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 219-227, Jan. 2024. Disponível em: <https://ideas.repec.org/a/bjf/journal/v9y2024i1p219-227.html>. Acesso em: 15 nov. 2024.

BANJURAIZAH, J.; ONG, Y. P.; AHMAD, Z. A. Effect of Calcination Temperature on Titanium Dioxide Synthesized by Sol-Gel Method. International Journal of Current Research in Science, Engineering & Technology, [s. l.], v. 1, n. 1, suppl. 1, p. 68-74, 2018. Disponível em: <https://urfjournals.org/open-access/effect-of-calcination-temperature-on-titanium-dioxide-synthesized-by-sol-gel-method.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2024.

BEHNAJADY, M. A.; ESKANDARLOO, H. Characterization and Photocatalytic Activity of Ag-Cu/TiO₂ Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 548-553, Jan. 2013. DOI: 10.1166/jnn.2013.6859. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23646771/>. Acesso em: 15 nov. 2024.

BHULLAR, V.; MAHAJAN, A. Cu implanted TiO₂ based dye sensitized solar cells: Unraveling the effect of doping mechanism and type of metal ion on the photovoltaic properties. Solar Energy, [s. l.], v. 254, p. 8-14, Apr. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.03.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0038092X23001482>. Acesso em: 15 nov. 2024.

BORELAND, M. B.; BAGNALL, D. M. Current and future photovoltaics. 2006. Conference or Workshop Item (Paper). Disponível em: https://eprints.soton.ac.uk/264403/1/current_and_future_photovoltaics_.pdf. Acesso em: 15 nov. 2024.

BOSIO, A. *et al.* The second-generation of CdTe and CuInGaSe₂ thin film PV modules. Crystal Research and Technology, [s. l.], v. 46, n. 8, p. 857-864, Aug. 2011. DOI: 10.1002/crat.201000586. Disponível em: <https://colab.ws/articles/10.1002%2Fcrat.201000586>. Acesso em: 15 nov. 2024.

CHENG, Y. Y. *et al.* Improving the light-harvesting of second generation solar cells with photochemical upconversion. In: KAFABI, Z. H.; BRABEC, C. J.; LANE, P. A. (ed.). Proceedings of The International Society for Optical Engineering: Organic Photovoltaics XIII. [S. l.]: SPIE, 2012. v. 8477. p. 0x1-0x3. DOI: 10.1117/12.945217. Disponível em: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie>. Acesso em: 15 nov. 2024.

CHI, W.; BANERJEE, S. K. Progress in Materials Development for the Rapid Efficiency Advancement of Perovskite Solar Cells. Small, [s. l.], v. 16, n. 28, 1907531, July 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201907531>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.201907531>. Acesso em: 15 nov. 2024.

CHOI, W.; PARK, H.; HOFFMANN, M. R. Role of metal dopants in enhancing photoreactivity of TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, [s. l.], v. 114, n. 2, p. 783-792, 2010. DOI: 10.1021/jp908088x. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp908088x>. Acesso em: 15 nov. 2024.

CHOI, W.; TERMIN, A.; HOFFMANN, M. R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, [s. l.], v. 98, n. 51, p. 13669-13679, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100102a038>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100102a038>. Acesso em: 15 nov. 2024.

DETTE, C.; PETER, M.; DUNCKELFELDT, P.; KUNERT, B.; JANZ, S.; SCHMIDT, M. TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region. *Nano Letters*, Washington, DC: American Chemical Society, v. 14, n. 11, p. 6533-6538, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl503131s>. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl503131s?src=recsys&utm_source. Acesso em 10 fev. 2025.

DEVI, S.; VENCKATESH, R.; SIVARAJ, R. Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles by Sol-Gel Technique. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, [s. l.], v. 3, n. 8, p. 15206-15211, Aug. 2014. DOI: 10.15680/IJRSET.2014.0308020. Disponível em: https://www.ijrset.com/upload/2014/august/20_Synthesis.pdf. Acesso em: 15 nov. 2024.

DÍAZ-URIBE, C. E.; VALLEJO LOZAD, W. A.; MARTÍNEZ ORTEGA, F. Synthesis and characterization of TiO₂ thin films doped with copper to be used in photocatalysis. *ITECKNE*, [s. l.], v. 10, n. 1, 2013. DOI: <https://doi.org/10.15332/iteckne.v10i1.188>. Disponível em: <https://revistas.ustabuca.edu.co/index.php/ITECKNE/article/view/188>. Acesso em: 15 nov. 2024.

DOMANSKI, K. *et al.* Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells. *ACS Nano*, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 6306-6314, 2016. Disponível em: DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b02613>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.6b02613>. Acesso em: 15 nov. 2024.

GAN, J. *et al.* α-CsPbI₃ Colloidal Quantum Dots: Synthesis, Photodynamics, and Photovoltaic Applications. *ACS Energy Letters*, [s. l.], v. 4, n. 6, p. 1308-1320, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b00634>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsenerylett.9b00634>. Acesso em: 15 nov. 2024.

GARG, R. *et al.* Comparative Analysis of Efficiency for First Generation Solar Cells Using PSIM Simulation. *In: 2023 Global Conference on Information Technologies and Communications, Karnataka, 2023. Proceedings [...].* Danvers: IEEE, 2023. DOI: 10.1109/GCITC60406.2023.10426589. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/10426589/>. Acesso em: 15 nov. 2024.

GIRTAN, M. New Trends in Solar Cells Research. *In: GIRTAN, M. Future Solar Energy Devices.* Berlin: Springer, 2018. p. 45-75. DOI: 10.1007/978-3-319-67337-0_3. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-67337-0>. Acesso em: 15 nov. 2024.

GOSWAMI, R. Three Generations of Solar Cells. *Advanced Materials Research*, [s. l.], v. 1165, p. 113-130, 2021. Disponível em: <https://colab.ws/articles/10.4028%2Fwww.scientific.net%2Famr.1165.113>. Acesso em: 15 nov. 2024.

GOWTHAM SANJAI, S. *et al.* Synthesis of Titanium Dioxide (TiO₂) Nanoparticles by Sol-Gel Method and its Characterization. *Materials Science Forum*, [s. l.], v. 1109, p. 3-9, Dec. 2023. DOI: 10.4028/p-S8p1Qh. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/376529992_Synthesis_of_Titanium_Dioxide_TiO2_Nanoparticles_by_Sol-Gel_Method_and_its_Characterization. Acesso em: 15 nov. 2024.

GREEN, M. A. Crystalline Silicon Solar Cells. *In*: GREEN, M. A.; ARCHER, M. D. (ed.). *Clean Electricity from Photovoltaics*. 2. ed. London: Imperial College Press, 2014. (Series on Photoconversion of Solar Energy, v. 4). p. 87-137. DOI: <https://doi.org/10.1142/p798>. Disponível em: https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9781848167681_0003. Acesso em: 15 nov. 2024.

GREEN, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables (version 60). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, [s. l.], v. 30, n. 7, p. 687-701, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/pip.3595>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pip.3595>. Acesso em: 15 nov. 2024.

HEO, J. H. *et al.* Recent Progress of Innovative Perovskite Hybrid Solar Cells. *Israel Journal of Chemistry*, [s. l.], v. 55, n. 9, p. 966-977, 29 set. 2015. DOI: 10.1002/ijch.201500002. Disponível em: <https://pure.korea.ac.kr/en/publications/recent-progress-of-innovative-perovskite-hybrid-solar-cells>. Acesso em: 15 nov. 2024.

HERNÁNDEZ, J. V. *et al.* Effects of metal doping (Cu, Ag, Eu) on the electronic and optical behavior of nanostructured TiO₂, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 710, 2017, p. 355-363. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.275>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838817310812?via%3Dihub>. Acesso em: 10 fev. 2025.

HU, W.; YANG, S.; YANG, S. Surface Modification of TiO₂ for Perovskite Solar Cells. *Trends in Chemistry*, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 148-162, Feb. 2020. DOI: 10.1016/j.trechm.2019.11.002. Disponível em: <https://repository.hkust.edu.hk/ir/Record/1783.1-103222>. Acesso em: 15 nov. 2024.

JAFARI, F. *et al.* Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells. *In*: GRÄTZEL, Michael; AHMAD, Shahzada; KAZIM Samrana. *Perovskite Solar Cells: Materials, Processes, and Devices*. Hoboken: Wiley, 2021. p. 311-329. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527825790.ch9>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527825790.ch9>. Acesso em: 15 nov. 2024.

JIMÉNEZ, R. M. *et al.* Effect of Cu on Optical Properties of TiO₂ Nanoparticles. *Contemporary Engineering Sciences*, v. 10, n. 29-32, p. 1561-1570, 2017. Disponível em: <https://www.m-hikari.com/ces/ces2017/ces29-32-2017/p/jimenezCES29-32-2017-2.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2025.

KALAISELVI, V.; VETRIVEL, V.; MATHAMMAL, R. Preparation and Characterization of Titanium Dioxide Nano-particles by Novel Sol-Gel Method. *ScieXplore: International Journal of Research in Science*, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 69, July/Dec. 2014. DOI: <https://doi.org/10.15613/sijrs/2014/v1i2/67541>. Disponível em:

<https://www.informaticsjournals.co.in/index.php/sijrs/article/view/36716>. Acesso em: 15 nov. 2024.

KATZ, E. A. Perovskite: Name Puzzle and German-Russian Odyssey of Discovery. *Helvetica Chimica Acta*, [s. l.], v. 103, n. 6, e2000061, June 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/hlca.202000061>. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/hlca.202000061>. Acesso em: 15 nov. 2024.

KATZ, E. A.; SHKERIN, V. A. Mineral Perovskite: Gaining a Name. *Ural Historical Journal*, [s. l.], v. 81, n. 4, p. 143-149, 2023. Disponível em: <http://uralhist.uran.ru/en/archive/488/492/>. Acesso em: 15 nov. 2024.

KAVAN, L. *et al.* Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase. *Journal of the American Chemical Society*, [s. l.], v. 118, n. 28, p. 6716-6723, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja954172l>. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja954172l>. Acesso em: 15 nov. 2024.

KEATING, P. N. Photovoltaic Effect in Photoconductors. *Journal of Applied Physics*, [s. l.], v. 36, n. 2, p. 564-570, 1965. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1714031>. Disponível em: https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/36/2/564/18334023/564_1_online.pdf?__cf_chl_tk=FLslMsTrRkeCuj0ri0vxOA8t2Ock98Hv3WmCKXcJkzs-1747099528-1.0.1.1-GLFd7y3xxkbEgQFPqBhOrSLqAJBmHJRPfhKZLpih3kk. Acesso em: 15 nov. 2024.

KHLYUSTOVA, A. *et al.* Doped TiO₂: the effect of doping elements on photocatalytic activity. *Materials Advances*, [s. l.], v. 1, n. 5, p. 1193-1201, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0MA00171F>. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ma/d0ma00171f>. Acesso em: 15 nov. 2024.

KIM, M. *et al.* Enhanced electrical properties of Li-salts doped mesoporous TiO₂ in perovskite solar cells. *Joule*, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 659-672, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.02.007>. Disponível em:

[https://www.cell.com/joule/fulltext/S2542-4351\(21\)00084-2?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS2542435121000842%3Fshowall%3Dtrue](https://www.cell.com/joule/fulltext/S2542-4351(21)00084-2?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS2542435121000842%3Fshowall%3Dtrue). Acesso em: 15 nov. 2024.

KRISHNAKUMAR, V. *et al.* Effect of Cu doping on TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under visible light. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, [s. l.], v. 27, p. 7438-7447, 2016. DOI: [10.1007/s10854-016-4720-1](https://doi.org/10.1007/s10854-016-4720-1). Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-016-4720-1>. Acesso em: 15 nov. 2024.

KWAŚNICKI, P. IIIrd Generation Solar Cell. In: ELSEMAN, A. M. (ed.). *Solar Cells: Theory, Materials and Recent Advances*. Rijeka: IntechOpen, 2021. DOI: [10.5772/intechopen.95289](https://doi.org/10.5772/intechopen.95289). Disponível em: xxx. Acesso em: 15 nov. 2024.

LAU, C. F. J. *et al.* Enhanced performance via partial lead replacement with calcium for a CsPbI₃ perovskite solar cell exceeding 13% power conversion efficiency. *Journal of Materials Chemistry A*, [s. l.], v. 6, n. 14, p. 5580-5586, 2018. DOI: 10.1039/C7TA11154A. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ta/c7ta11154a>. Acesso em: 15 nov. 2024.

LI, Z. *et al.* Approaches for thermodynamically stabilized CsPbI₃ solar cells. *Nano Energy*, [s. l.], v. 71, 104634, May 2020. DOI:10.1016/j.nanoen.2020.104634. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285520301919>. Acesso em: 15 nov. 2024.

LIU, F. *et al.* Highly Luminescent Phase-Stable CsPbI₃ Perovskite Quantum Dots Achieving Near 100% Absolute Photoluminescence Quantum Yield. *ACS Nano*, [s. l.], v. 11, n. 10, p. 10373-10383, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b05442>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.7b05442>. Acesso em: 15 nov. 2024.

MAHAPATRA, A. *et al.* Recent progress in perovskite solar cells: challenges from efficiency to stability. *Materials Today Chemistry*, [s. l.], v. 23, 100686, March 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100686>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2468519421002664>. Acesso em: 15 nov. 2024.

MIDEI, G.; PERALI, A. Giant amplification of Berezinskii-Kosterlitz-Thouless transition temperature in superconducting systems characterized by cooperative interplay of smallgapped valence and conduction bands. *Physica Scripta*, [s. l.], v. 99, n. 4, p. 045216, 2024. DOI: 10.1088/1402-4896/ad2efe. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1402-4896/ad2efe>. Acesso em: 15 nov. 2024.

MINGMONGKOL, Y.; TRINH, D.T.T.; PHUINTHIANG, P.; CHANNEL, D.; RATANANIKOM, K.; NAKARUK, A.; KHANITCHAIDECHA, W. ENHANCED Photocatalytic and Photokilling Activities of Cu-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Nanomaterials* 2022, 12, 1198. <https://doi.org/10.3390/nano12071198>. Disponível em: https://www.mdpi.com/2079-4991/12/7/1198?utm_source. Acesso em 10 fev. 2025.

MISHRA, K.; OJHA, H.; CHAUDHURY, N. K. Estimation of antiradical properties of antioxidants using DPPH- assay: A critical review and results. *Food Chemistry*, [s. l.], v. 130, n. 4, p. 1036-1043, Feb. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.07.127>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814611011058>. Acesso em: 15 nov. 2024.

MODAN, E. M. Review on the titanium oxide for catalytic applications. *University of Pitesti. Scientific Bulletin: Automotive Series*, [s. l.], v. 29, n. 1, p. 1-10, 2019. DOI: <https://doi.org/10.26825/bup.ar.2019.007>. Disponível em: https://automotive.upit.ro/index_files/2019/2019_7_.pdf. Acesso em: 15 nov. 2024.

MOON, MD. M. A. *et al.* Comparative Study of the Second Generation a-Si:H, CdTe, and CIGS Thin-Film Solar Cells. *Advanced Materials Research*, [s. l.], v. 1154, p. 102-111, June 2019. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1154.102>. Disponível em: <https://www.scientific.net/AMR.1154.102>. Acesso em: 15 nov. 2024.

NAKATA, Y. Dynamics of innovation in solar cell industry: Divergence of solar cell technologies. *In: INTERNATIONAL TECHNOLOGY MANAGEMENT CONFERENCE*, 1., San Jose, 2011. Proceedings [...]. Danvers: IEEE, 2011. p. 1042-1047.

NAVAS, J. *et al.* Experimental and theoretical study of the electronic properties of Cu-doped anatase TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, [s. l.], v. 16, n. 8, p. 3835-3845, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CP54273D>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cp/c3cp54273d>. Acesso em: 15 nov. 2024.

NAVAS, J. *et al.* Improving open-circuit voltage in DSSCs using Cu-doped TiO₂ as a semiconductor. *Physica Status Solidi (a)*, [s. l.], v. 209, n. 2, p. 378-385, Feb. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201127336>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.201127336>. Acesso em: 15 nov. 2024.

NIU, G. *et al.* Review of degradation mechanisms of perovskite solar cells under environmental stress. *npj Flexible Electronics*, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 1-8, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41528-020-0069-x>. Disponível em: xxx. Acesso em: 15 nov. 2024.

ONI, A. M. *et al.* A comprehensive evaluation of solar cell technologies, associated loss mechanisms, and efficiency enhancement strategies for photovoltaic cells. *Energy Reports*, [s. l.], v. 11, p. 3345-3366, June 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egy.2024.03.007>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484724001525>. Acesso em: 15 nov. 2024.

PEZESHKI, Z.; ZEKRY, A. State-of-the-Art and Prospective of Solar Cells. *In: INAMUDDIN; AHAMED, M. I.; BODDULA, R.; REZAKAZEMI, M. (ed.). Fundamentals of Solar Cell Design*. Hoboken: Wiley, 2021. p. 393-460. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119725022.ch14>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781119725022.ch14>. Acesso em: 15 nov. 2024.

RAGURAM, T.; RAJNI, K. S. Synthesis and characterisation of Cu - Doped TiO₂ nanoparticles for DSSC and photocatalytic applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, [s. l.], v. 47, n. 7, p. 4674-4689, Jan. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.113>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319921045006>. Acesso em: 15 nov. 2024.

RAO, A. *et al.* Investigating the effect of dopant type and concentration on TiO₂ powder microstructure via rietveld analysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, [s. l.], v. 113, p. 164-167, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2017.10.030>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002236971730433X>. Acesso em: 15 nov. 2024.

RAVAL, N.; GUPTA, A. K. Historic Developments, Current Technologies and Potential of Nanotechnology to Develop Next Generation Solar Cells with Improved Efficiency. *International Journal of Renewable Energy Development*, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 77-93, 2015. DOI: <https://doi.org/10.14710/ijred.4.2.77-93>. Disponível em: <https://ijred.cbiore.id/index.php/ijred/article/view/8630>. Acesso em: 15 nov. 2024.

RHODES, C. J. Perovskites and their Potential use in Solar Energy Applications. *Science*

Progress, [s. l.], v. 97, n. 3, p. 279-287, 2014. DOI: <https://doi.org/10.3184/003685014X140983078105>. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.3184/003685014X14098307810589>. Acesso em: 15 nov. 2024.

ROOSE, B.; PATHAK, S.; STEINER, U. Doping of TiO₂ for sensitized solar cells. Chemical Society Reviews, [s. l.], v. 44, n. 22, p. 8326-8349, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CS00352K>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cs/c5cs00352k>. Acesso em: 15 nov. 2024.

ROSSEL, C. Perovskites: a class of materials with multiple functionalities and applications. Europhysics News, [s. l.], v. 49, n. 3, p. 10-14, May/ June 2018. DOI: 10.1051/eprn/2018301. Disponível em: <https://www.europhysicsnews.org/articles/eprn/abs/2018/03/eprn2018493p10/eprn2018493p10.html>. Acesso em: 15 nov. 2024.

RUZIMURADOV, O. *et al.* Structural and optical properties of sol-gel synthesized TiO₂ nanocrystals: Effect of Ni and Cr (co)doping. Optical Materials, [s. l.], v. 143, 114203, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114203>. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346723007759>. Acesso em: 15 nov. 2024.

SAEHANA, S. *et al.* Performance Improvement of TiO₂ Based Solar Cells by Coating Cu Nanoparticles into the Space between TiO₂. In: THE NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY SYMPOSIUM (NNS2011), 4., Bali, 2011. Proceedings [...]. Maryland: AIP, 2011. p. 163-166. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3667247>. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article-abstract/1415/1/163/625522/Performance-Improvement-of-TiO-2-Based-Solar-Cells?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 15 nov. 2024.

SALIBA, M. *et al.* How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures. Chemistry of Materials, [s. l.], v. 30, n. 13, p. 4193-4201, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00136>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.8b00136>. Acesso em: 15 nov. 2024.

SHAH, N. *et al.* A Review of Third Generation Solar Cells. Processes, [s. l.], v. 11, n. 6, 1852, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr11061852>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2227-9717/11/6/1852>. Acesso em: 15 nov. 2024.

SHAO, Q.; LIN, H.; SHAO, M. Determining Locations of Conduction Bands and Valence Bands of Semiconductor Nanoparticles Based on Their Band Gaps. ACS Omega, [s. l.], v. 5, n. 18, p. 10297-10300, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04238>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.9b04238>. Acesso em: 15 nov. 2024.

SHARMA, S.; JAIN, K. K.; SHARMA, A. Solar Cells: In Research and Applications: A Review. Materials Sciences and Applications, [s. l.], v. 6, n. 12, p. 1145-1155, Dec. 2015. DOI: 10.4236/msa.2015.612113. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=62181>. Acesso em: 15 nov. 2024.

SILVA-MORAES, M. O. *et al.* Geometry-dependent DNA-TiO₂ immobilization mechanism: A spectroscopic approach. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular

Spectroscopy, [s. l.], v. 199, p. 349-355, June 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.081>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386142518302890>. Acesso em: 15 nov. 2024.

SILVA, A. L. da; PEREIRA, M. F.; OLIVEIRA, R. S. de; SOUSA, J. B. de. Stability of CsPbI₃ with divalent cations incorporated via mechanochemical synthesis. *Materials Advances*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 3, p. 1234–1245, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1039/D4MA00034J>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2024/ma/d4ma00034j>. Acesso em: 10 fev. 2025.

SILVER, S. *et al.* Characterization of the Valence and Conduction Band Levels of n = 1 2D Perovskites: A Combined Experimental and Theoretical Investigation. *Advanced Energy Materials*, [s. l.], v. 8, n. 16, 1703468, June 2018. DOI: 10.1002/aenm.201703468. Disponível em: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/am-pdf/10.1002/aenm.201703468>. Acesso em: 15 nov. 2024.

SINGH, K.; SHARMA, S. Quantum Dots: Fabrication, Functionalization, and Applications. *In: KUMAR, V. et al. (ed.). Functionalized Nanomaterials II*. Boca Raton: CRC Press, 2021. p. 129-164.

STROBL, G. F. X. *et al.* From Extraterrestrial to Terrestrial Applications. *In: PETROVA-KOCH, V.; HEZEL, R.; GOETZBERGER, A. (ed.). High-Efficient Low-Cost Photovoltaics*. Berlin: Springer, 2009. p. 7-27.

STRUK, P.; PUSTELNY, T. Investigation of physical properties of TiO₂ nanolayers. *In: Conference on Optical Fibers and Their Applications, 16., Lublin and Naleczow, 2015. Optical Fibers and Their Applications*, [s. l.], v. 9816, 981609, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1117/12.2228715>. Disponível em: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/9816/1/Investigation-of-physical-properties-of-TiO2-nanolayers/10.1117/12.2228715.short>. Acesso em: 15 nov. 2024.

SUNTER, D. A. *et al.* Quantifying Innovation Patterns in Next Generation Solar Photovoltaics. *In: IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC), 7., Waikoloa, 2018. Proceedings [...]*. Danvers: IEEE, 2018. DOI: 10.1109/PVSC.2018.8548306. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8548306>. Acesso em: 15 nov. 2024.

SWARNKAR, A. *et al.* Quantum dot-induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics. *Science*, [s. l.], v. 354, n. 6308, p. 92-95, Oct. 2016. DOI: 10.1126/science.aag2700. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aag2700>. Acesso em: 15 nov. 2024.

SYREK, K. *et al.* Reactive and morphological trends on porous anodic TiO₂ substrates obtained at different annealing temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, [s. l.], v. 45, n. 7, p. 4376-4389, Feb. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.213>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319919344362>. Acesso em: 15 nov. 2024.

ÜNLÜ, B.; ÖZACAR, M. Effect of Cu and Mn amounts doped to TiO₂ on the performance of

DSSCs. *Solar Energy*, [s. l.], v. 196, p. 448-456, Jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.12.043>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0038092X19312575>. Acesso em: 15 nov. 2024.

VERA, R. O. V. *et al.* Caracterización estructural y óptica de películas delgadas de dióxido de titanio depositadas por rociado pirolítico. *South Florida Journal of Development*, Miami, v. 2, n. 2, p. 2141-2155, apr./jun. 2021. DOI: <https://doi.org/10.46932/sfjdv2n2-079>. Disponível em: <https://ojs.southfloridapublishing.com/ojs/index.php/jdev/article/view/324>. Acesso em: 15 nov. 2024.

VERLINDEN, P. *et al.* Photovoltaic device innovation for a solar future. *Device*, [s. l.], v. 1, n. 1, 100013, July 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.device.2023.100013>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666998623000133>. Acesso em: 15 nov. 2024.

VISHWAKARMA, M. K.; BAG, M.; JAIN, P. Raveling the Role of Dopants on Charge Carrier Kinetics of TiO₂ Electrodes using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Arxiv*, [s. l.], 8 June 2022. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2206.04808>. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/2206.04808>. Acesso em: 15 nov. 2024.

WAHYUNI, E. T.; YULIKAYANI, P. Y.; APRILITA, N. H. Enhancement of visible-light photocatalytic activity of Cu-doped TiO₂ for photodegradation of amoxicillin in water. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 670-683, 2020. Disponível em: https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol11/vol11_N4/JMES-2020-1160-Wahyuni.pdf. Acesso em: 15 nov. 2024.

WANG, D. *et al.* Polarized emission from CsPbX₃ perovskite quantum dots. *Nanoscale*, [s. l.], v. 8, n. 22, p. 11565-11570, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6NR01915C>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/nr/c6nr01915c>. Acesso em: 15 nov. 2024.

WANG, P. *et al.* Solvent-controlled growth of inorganic perovskite films in dry environment for efficient and stable solar cells. *Nature Communications*, [s. l.], v. 9, n. 1, 2225, June 2018. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04636-4>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-018-04636-4>. Acesso em: 15 nov. 2024.

WILLIAMS, R. Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds. *The Journal of Chemical Physics*, [s. l.], v. 32, n. 5, p. 1505-1514, May 1960. DOI: 10.1063/1.1730950. Disponível em: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1960JChPh..32.1505W/abstract>. Acesso em: 15 nov. 2024.

WU, T. *et al.* The Main Progress of Perovskite Solar Cells in 2020-2021. *Nano-Micro Letters*, [s. l.], v. 13, n. 152, p. 1-18, 2021. DOI: 10.1007/s40820-021-00672-w. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40820-021-00672-w>. Acesso em: 15 nov. 2024.

WU, X. P. A Review - The Properties and Applications of Nano-Structured Titanium Oxide Materials. *Key Engineering Materials*, [s. l.], v. 727, p. 314-321, Jan. 2017. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.727.314. Disponível em: <https://www.scientific.net/KEM.727.314>. Acesso em: 15 nov. 2024.

YAN, J.; SAUNDERS, B. R. Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer: fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells. *RSC Advances*, [s. l.], v. 82, n. 4, p. 43286-43314, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA07064J>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ra/c4ra07064j>. Acesso em: 15 nov. 2024.

YANG, G. *et al.* Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, [s. l.], v. 4, n. 11, p. 3970-3990, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA09011C>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ta/c5ta09011c>. Acesso em: 15 nov. 2024.

YANG, Z. *et al.* Synthesis of Crystal-Controlled TiO₂ Nanorods by a Hydrothermal Method: Rutile and Brookite as Highly Active Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, [s. l.], v. 119, n. 29, p. 16905-16912, 2015. DOI: xxx. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b02485>. Acesso em: 15 nov. 2024.

YUSUF, A. S. *et al.* Progress on Electron Transport Layers for Perovskite Solar Cells. *Nigerian Journal of Physics*, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 81-90, 2024. DOI: <https://doi.org/10.62292/njp.v32i4.2023.156>. Disponível em: <https://njp.nipngr.org/index.php/njp/article/view/156>. Acesso em: 15 nov. 2024.

ZAKY, A. A. *et al.* Enhancing efficiency and decreasing photocatalytic degradation of perovskite solar cells using a hydrophobic copper-modified titania electron transport layer. *Applied Catalysis B: Environmental*, [s. l.], v. 284, 119714, maio 2021. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119714. Disponível em: <https://hdl.handle.net/10442/17749>. Acesso em: 15 nov. 2024.

ZHANG, J. *et al.* Effect of calcination temperature of titanium dioxide (TiO₂) on adsorption performance of doxycycline hydrochloride. *Desalination and Water Treatment*, v. 317, 2024, 100113, ISSN 1944-3986, <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100113>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1944398624001346>. Acesso em: 15 nov. 2024.

ZHANG, Z.-L. *et al.* Enhancement of Perovskite Solar Cells Efficiency using N-Doped TiO₂ Nanorod Arrays as Electron Transfer Layer. *Nanoscale Research Letters*, [s. l.], v. 12, n. 43, p. 1-7, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1811-0>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1186/s11671-016-1811-0>. Acesso em: 15 nov. 2024.

ZHENG, S. *et al.* Materials and structures for the electron transport layer of efficient and stable perovskite solar cells. *Science China Chemistry*, [s. l.], v. 62, p. 800-809, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9469-1>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11426-019-9469-1>. Acesso em: 15 nov. 2024.

ZOU, H. *et al.* Boosting the Solar Cell Efficiency by Flexo-photovoltaic Effect? *ACS Nano*, [s. l.], v. 13, n. 11, p. 12259-12267, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07222>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.9b07222>. Acesso em: 15 nov. 2024.