

Desenvolvimento de materiais transportadores de carga baseados em óxidos catalíticos para aplicação em Células Solares

Taisa C. M. Dantas^{1*}; Danielle A. A. Lima^{1,2}; Lizeth C. Mojica Sanchez¹; Janilson A. Ferreira¹; Cícero I. S. Filho³; Giovanna Machado¹

¹Laboratório Multusuário de Nanotecnologia - LMNano. Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste. Av. Prof. Luiz Freire, 01 - Cidade Universitária, Recife - PE, 50740-545. *taisa.dantas@cetene.gov.br

²Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais (PPGMtr). Universidade Federal de Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE, 50670-901.

³Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia – LCNT. Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe. Av. Marcelo Deda Chagas, 304, Rosa Elze, São Cristóvão- SE, 49107-230.

Resumo/Abstract

RESUMO - Nas últimas décadas o aproveitamento de luz solar e sua conversão em energia tem sido uma das grandes estratégias para o desenvolvimento de energia renovável. Além de ser uma fonte abundante, seu uso promove a diminuição de emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE). As células solares de perovskita são atualmente um dos materiais que tem atraído muitas pesquisas por apresentarem vantagens baixo custo, alto coeficiente de absorção, gap controlável, alta mobilidade do portador de carga, sendo constatado uma eficiência superior a 25%. Entretanto, fatores como custo dos eletrodos, baixa estabilidade, toxicidade do chumbo, entre outros, se encontram como limitantes da tecnologia. Dentre as estratégias propostas para aprimorar as propriedades, desempenho e aumentar a estabilidade está a introdução de camadas finas de óxidos metálicos nas interfaces do dispositivo com o objetivo de melhorar a transferência de carga. Assim, o presente trabalho propõe a síntese e caracterização de óxidos, como o NiO_x e o Cu₂O, e posterior aplicação como material transportador de carga (buraco), buscando aperfeiçoar as engenharias de bandas e um possível aumento no desempenho fotovoltaico. Diante dos resultados, observou-se que os materiais sintetizados exibiram *band gaps* ajustáveis aos da Perovskita. Com relação ao desempenho fotovoltaico, a PVK-NiO_x apresentou um maior potencial de circuito aberto (V_{oc}) de 1,37 V, sendo um indício de uma maior extração de buracos, suprimindo a recombinação e levando a uma menor perda de energia.

Palavras-chave: Fotovoltaico, Perovskita, Óxidos, Semicondutores, Transferência de Carga

ABSTRACT - In recent decades, the use of sunlight and its conversion into energy has been one of the main strategies for the development of renewable energy. In addition to being an abundant source, its use contributes to the reduction of greenhouse gas (GHG) emissions. Perovskite Solar Cells are currently among the materials attracting significant research interest due to their advantages, such as low cost, high absorption coefficient, tunable bandgap, and high charge carrier mobility, with efficiencies exceeding 25%. However, factors such as electrode costs, low stability, and lead toxicity, among others, remain as limitations to this technology. Among the proposed strategies to enhance the properties, improving performance and increasing stability is the introduction of thin layers of metal oxides at the device interfaces to improve charge transfer. Thus, the present work proposes the synthesis and characterization of oxides such as NiO_x and Cu₂O, and their subsequent application as hole transport materials, aiming to optimize band engineering and potentially increase photovoltaic performance. Based on the results, it was observed that the synthesized materials exhibited band gaps that match well with that of Perovskite. Regarding photovoltaic performance, the PVK-NiO_x configuration showed a higher open-circuit voltage (V_{oc}) of 1.37 V, indicating more efficient hole extraction, suppression of recombination, and reduced energy loss.

Keywords: Photovoltaic, Perovskite, Oxides, Semiconductors, Charge Transfer

Introdução

O crescente aumento populacional associada ao avanço industrial e consumo de recursos, seja renováveis ou não, faz com que o mundo enfrente duas questões principais: a primeira referente a proteção e remediação ambiental;

enquanto a segunda diz respeito ao controle de energia, armazenamento e posterior alternativa de conversão. Logo, a solução para a produção e gerenciamento de fontes de energia que sejam provenientes de fontes limpas vem como um desafio. Muitas das pesquisas científicas e tecnológicas atuais estão focadas em encontrar novas rotas, ou mesmo

aperfeiçoar as já existentes, e consequentemente, trazer novas alternativas para o setor industrial. (1)

Nas últimas décadas, as células solares de haletos de perovskita (PSCs, do inglês *Perovskite Solar Cells*) têm atraído muitas pesquisas, já que foi observado que essas alcançaram uma eficiência superior a 20% em pouco tempo de estudo. Essas células se tornaram as melhores substitutas das células solares de silício devido à sua facilidade de fabricação, baixo custo, alto coeficiente de absorção, gap controlável, alta mobilidade dos portadores de carga, entre outros. Apesar de todo o potencial dessa tecnologia emergente, questões de instabilidade precisam ser melhoradas para evitar sua degradação na presença de umidade, a fim de aumentar seu tempo de vida útil. A eficiência de células solares de perovskita pode ser melhorada por meio de várias abordagens e otimizações, como por exemplo, na otimização das camadas de transporte de carga (CTLs, do inglês *Charge Transport Layers*), as quais podem melhorar a extração de portadores (buracos e elétrons) da perovskita para os contatos elétricos. (2)

Nanomateriais avançados de óxido de metal de transição são candidatos promissores para serem aplicados em tecnologias voltadas a transição energética. Devido às suas excelentes capacidades de transporte de carga, as nanopartículas de óxido de metal de transição (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , NiO_x , CuO , entre outros) tornaram-se importantes na tecnologia avançada de células solares. Esses óxidos podem aprimorar o desempenho das células solares, seja individualmente ou como componentes de estruturas compósitas, o que aumenta significativamente a absorção de luz, a separação de portadores de carga e a eficiência geral dos dispositivos, aumentando assim a estabilidade e a durabilidade. (3) Portanto, a utilização de óxidos metálicos nas CTLs vem como uma estratégia importante para o aumento da eficiência, estabilidade e a possibilidade de escalar os painéis de perovskita.

Dentre os nanomateriais de óxidos metálicos se encontram o NiO_x (Óxido de Níquel), Cu_2O (Óxido de Cobre I) e CuO (Óxido de Cobre II). Esses óxidos metálicos são classificados como semicondutores do tipo-p e tornaram-se promissores em diversas áreas de pesquisa por apresentarem atividade catalítica, estabilidade química e compatibilidade com dispositivos fotoeletroquímicos e fotovoltaicos, como células solares de perovskita, eletrolisadores e sistemas de redução de CO_2 . (4) Assim, o presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização dos óxidos de NiO_x e Cu_2O , sendo os mesmos aplicados como transportadores de buracos nas células solares, bem como avaliar a performance dos óxidos nos dispositivos através de testes fotoeletroquímicos.

Experimental

Síntese dos semicondutores

O preparo dos materiais óxidos semicondutores está descrito nos subitens seguintes. Alterações na metodologia foram realizadas visando melhorar questões referentes as propriedades ópticas e outras limitações apresentadas. Além disso, utilizou-se NPs de CuO Comercial (Aldrich, 99%).

Síntese de NPs NiO_x

Para a síntese do NiO_x foram pesados 10 gramas de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Dinâmica, 95 %) e em seguida o precursor foi disperso em 10 mL de água deionizada sob agitação magnética, aumentando a temperatura do sistema até 70 °C. Ao atingir 70 °C, houve a adição de 8 mL de HCl até a formação de uma solução viscosa (fase gel). A agitação é cessada e a solução foi levada a um forno mufla a temperatura de 110 °C. Após essa etapa foi realizado tratamento térmico a 400 °C durante 3 horas.

Síntese de NPs Cu_2O

O Óxido de Cobre (II) (Vetec, 95%) foi preparo seguindo a metodologia de Arun *et al.* 2015. (5) Os reagentes utilizados foram o Sulfato de Cobre (Dinâmica, 98%) e o Hidróxido de Sódio (Dinâmica). A solução estoque de $CuSO_4 \cdot 2H_2O$ (0,1 M) foi preparada em 100 mL de água destilada. A esta solução estoque, uma solução de NaOH (0,3 M) (Dinâmica) foi adicionada sob agitação contínua para obter o valor de pH de 9. Em seguida, a solução foi transferida para autoclaves de aço inoxidável revestidos de Teflon e mantida a temperatura de 200°C por 6 horas em forno Mufla. Após o tratamento térmico, houve o resfriamento do sistema até temperatura ambiente e o precipitado obtido colocado novamente no forno, sendo recozido em fluxo de ar, temperatura de 250°C durante 1 hora.

Caracterizações dos Materiais

Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado ao EDS e Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).

Deposição dos materiais transportadores de cargas

A deposição dos óxidos semicondutores sobre a perovskita foi realizada utilizando a técnica de *spin coating*.

Caracterizações Fotoeletroquímicas

As caracterizações fotoeletroquímicas dos dispositivos fotovoltaicos foram realizadas com o auxílio de um potenciómetro Metrohm AUTOLAB, utilizando o software NOVA 2.1.6. Houve a simulação da radiação solar através de uma fonte de luz Newport, com lâmpada de xenônio (250 – 2500 nm) de potência máxima de 150 W.

Resultados e Discussão

Caracterização dos semicondutores NiO_x , Cu_2O e CuO

Difração de Raios-x

A Figura 1 apresenta os difratogramas dos materiais.

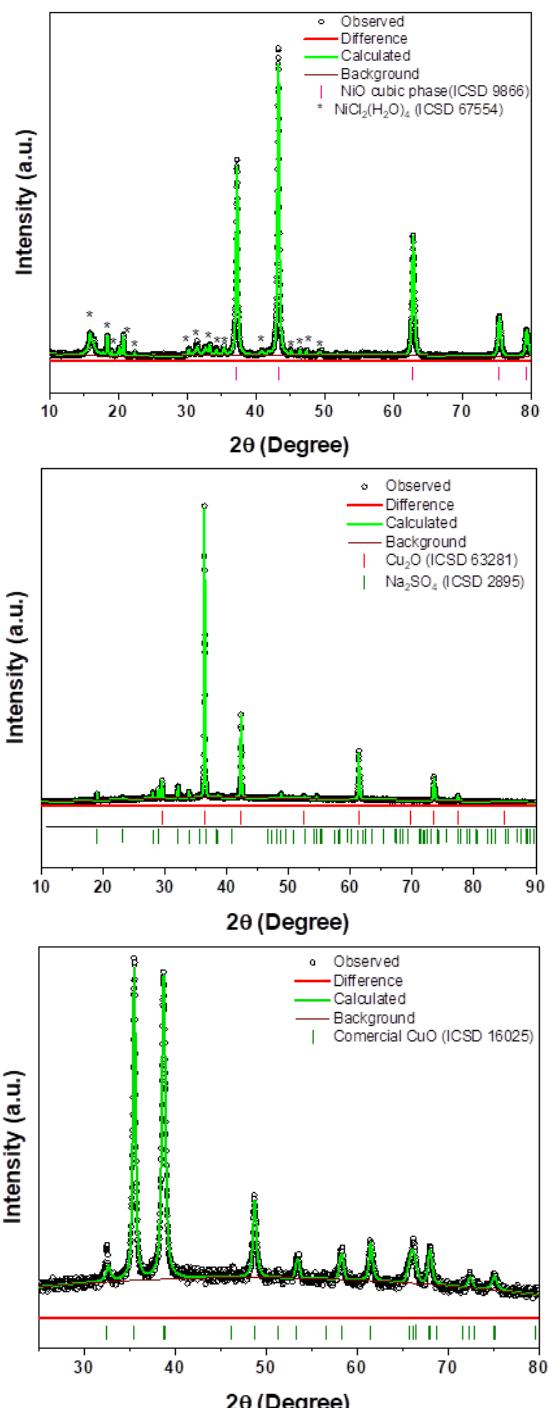


Figura 1 - Difratogramas dos materiais (a) $\text{NiO}_x@\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, (b) $\text{Cu}_2\text{O}@\text{CuSO}_4$ e (c) CuO .

Assim, o refinamento Rietveld foi utilizado para indentificar e quantificar as estruturas formadas. Na Figura 1(a) são apresentados picos de difração estreitos e de grande intensidade em 37,46, 43,59 e 63,20°, correspondendo aos planos (111), (200) e (220) de NiO_x (86%), bem como os picos com menores intensidades referentes a 14% de NiCl₂(H₂O). Através do refinamento foi comprovada que a fase do NiO_x pertence ao sistema cúbico, com grupo espacial Pn-3m, corroborando com a carta cristalografica ICSD 9866, enquanto a fase minoritária, NiCl₂(H₂O)₄, pertence ao sistema monoclinico (ICSD 67554). Além disso, foram calculados o tamanho do cristalito utilizando a fórmula de Scherrer, onde os valores obtidos foram de 70,34 nm para o plano em (111) e 25,10 nm para o plano em (200), sugerindo a formação das nanopartículas de NiO_x. (5). A presença da estrutura indesejada de NiCl₂(H₂O) reduziu o rendimento final da reação (NiO_x). Assim, uma possível explicação para a formação desse compósito pode estar relacionada a temperatura utilizada no tratamento térmico que foi insuficiente.

Com relação a Figura 1(b), observa-se a formação de um compósito de Cobre, como o Cu₂O e CuSO₄. A quantificação do Cu₂O foi de 79,5%, estrutura cúbica e grupo espacial P n -3 m. A rede regular e picos intensos em $2\theta = 36,53, 42,32$ e $61,40^\circ$, estão de acordo com os valores padrão encontrados na carta ICSD 63281. Com relação a CuSO₄ apresenta estrutura ortorrômbica e quantificação de 20,5% (ICSD 2895). O tamanho do cristalito para os picos mais intensos (111) e (200) foram 70,40 e 40,61 nm, respectivamente. (6) Ademais, a presença de picos alongados e estreitos em todos os difratogramas pode ser atribuida a uma grande quantidade de nanopartículas com a face cristalográfica orientada em face específica. (7). A presença indesejada de CuSO₄ na amostra de óxido culproso pode ter sido ocasionada pela reação incompleta do precursor CuSO₄.2H₂O, havendo assim a formação do compósito.

A Figura 1(c) mostra o difratograma do CuO, onde é exibida uma estrutura monoclinica com doze picos de difração nos seguintes ângulos $2\theta = 32,60, 35,58, 38,72, 48,92, 53,63, 58,65, 61,79, 65,87, 66,34, 68, 22, 72,62$ e $75, 29^\circ$ os quais correspondem aos planos (110), (11-1), (111), (20-2), (020), (202), (11-3), (022), (31-1), (220), (311) e (22-2). Os dados apresentados estão de acordo com o padrão de óxido de cobre (II) CIF 1011194. Os tamanhos médios das NPs de CuO foram de 21,18 nm para o plano (11-1) e 16,78 nm para o plano em (111). (8)

Análise de MEV e EDS

As morfologias das superfície dos semicondutores foram investigadas com o auxilio da técnica de Microscopia de Varredura. Na Figura 2(a) é apresentada a morfologia das partículas do semicondutor NiO_x as quais apresentaram formato de cubos irregulares. A faixa referente ao tamanho das nanopartículas está entre 50 e 100 nm, corroborando

assim com o tamanho do cristalito apresentado na análise de DRX. Referente ao material de Cu₂O (Figura 2(b)), a micrografia revela a formação de partículas cúbicas irregulares e variadas distribuição de tamanhos com faixas entre 50 e 170 nm. Com relação ao semicondutor CuO, a imagem mostrada na Figura 2(c) exibe partículas com formato de placas irregulares, enquanto o tamanho das partículas estão entre 6 e 29 nm. Ao analisar as imagens, é visto uma intensa aglomeração das partículas para os dois materiais. A literatura reporta que devido as NPs apresentarem alta energia de superfície, há uma maior tendência das estruturas aglomerarem e agregarem. (8)

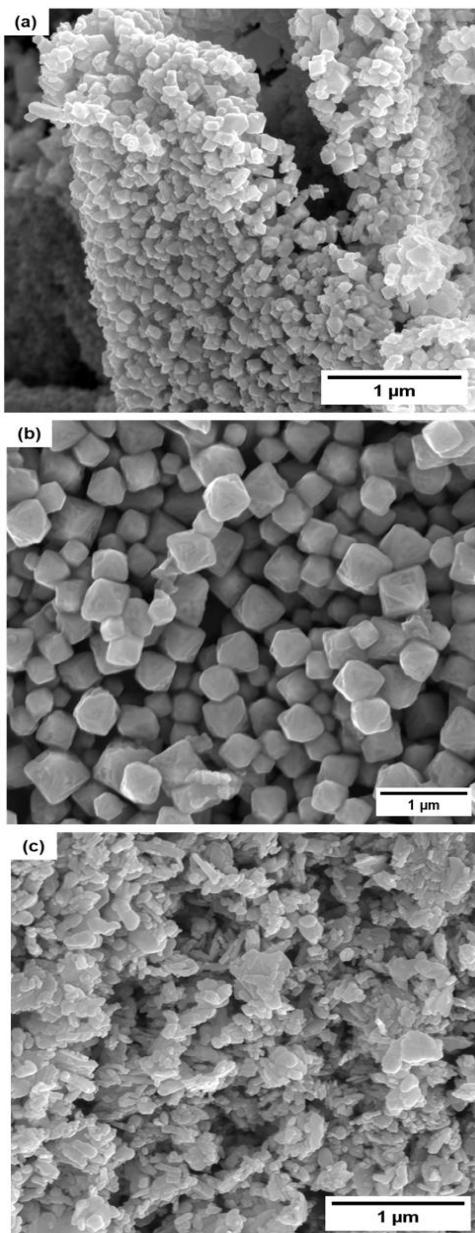


Figura 2 – MEV dos semicondutores (a) NiO_x e (b) CuO

Na Tabela 1 são observadas as porcentagens dos elementos presentes nas NPs de (a) NiO_x@NiCl₂(H₂O)₄, (b) Cu₂O@CuSO₄ e (c) CuO.

Tabela 1 – Análise elementar dos compósitos NiO_x@NiCl₂(H₂O)₄, (b) Cu₂O@CuSO₄ e (c) CuO.

Amostras	Elementos	Peso (%)	Relação Molar
NiO _x @NiCl ₂ (H ₂ O) ₄	Ni	62	2
	O	20	2,5
	Cl	18	1
Cu ₂ O@CuSO ₄	Cu	89	2
	O	11	1
CuO (Cu ²⁺)	Cu	78	1
	O	21	1

Análise de Reflectância (DRS/Uv-Vis)

As propriedades ópticas dos compósitos estão apresentadas na Figura 3. O método de Tauc foi utilizado para a determinação das energias de banda proibida (*Bandgap - Eg*), onde através da extrapolação da região linear do gráfico $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$, são fornecidos o valor do *Eg*. (9) Assim, a amostra de NiO_x@NiCl₂(H₂O)₄ (Figura 3(a)) mostrou um valor de bandgap de 3,73 eV, enquanto que nas Figura 3(b) e 3(c) esses valores foram de 1,93 eV (Cu₂O@CuSO₄) e 2,07 eV (CuO). A partir dos resultados obtidos foi possível observar que os semicondutores absorvem comprimentos de onda na faixa do visível, estando de acordo com os valores reportados na literatura. (6,10,11) Os materiais sintetizados apresentaram energias dentro da faixa dos semicondutores do tipo-p comumente utilizados, mostrando assim serem promissores no emprego como materiais transportadores de buracos. Ademais, o posicionamento entre a banda de condução (BC) da Perovskita e da banda de condução do HTL tem um papel importante no que se refere a engenharia de bandas e ao posicionamento das mesmas na interface PVK/HTL.

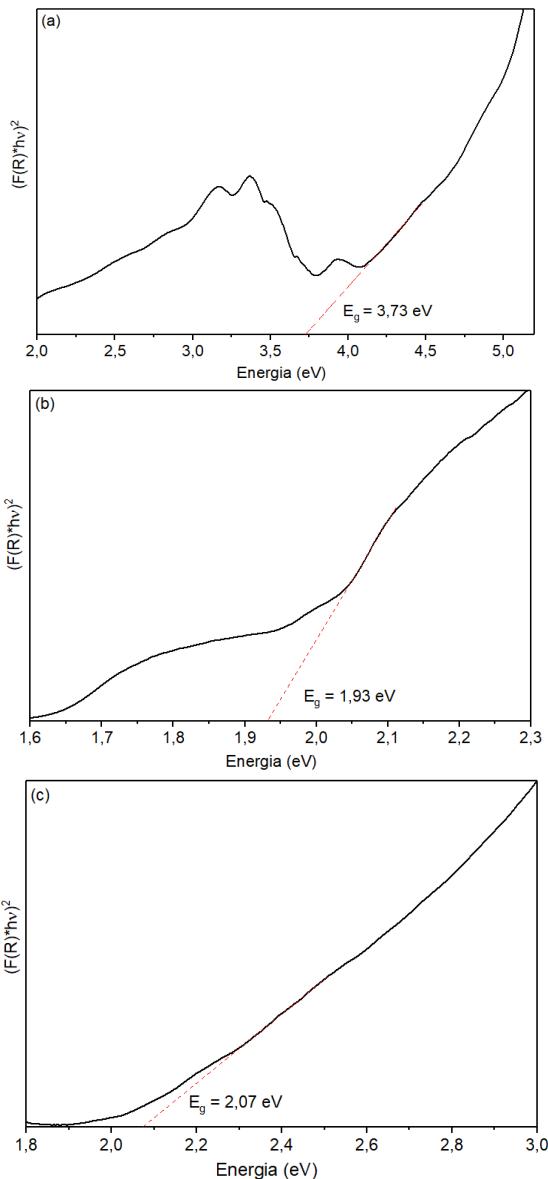


Figura 3 – Extrapolação linear pelo método de Tauc para (a) $\text{NiO}_x@\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, (b) $\text{Cu}_2\text{O}@\text{CuSO}_4$ e (c) CuO

Análise fotovoltaica dos HTLs

Com o objetivo de avaliar o desempenho dos óxidos semicondutores como HTLs, foram realizados caracterizações fotoeletroquímicas com o auxílio de um potenciómetro Metrohm AUTOLAB, utilizando o software NOVA 2.1.6 e fonte de radiação OLED. A Figura 4 exibe as curvas de densidade de corrente (do inglês, *Short-Circuit Current Density - J_{sc}*) versus potencial de circuito aberto (do inglês, *open-circuit voltage - V_{oc}*) dos dispositivos.

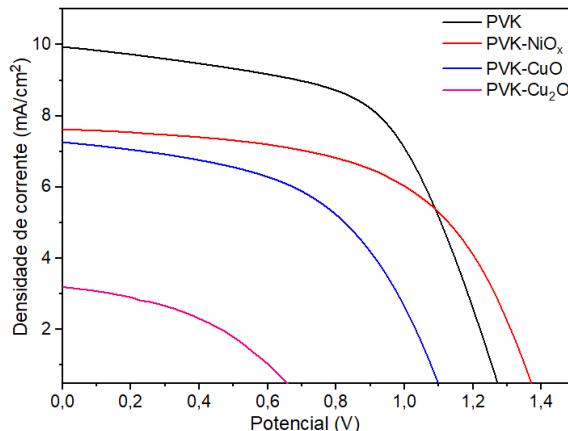


Figura 4 – Curvas da corrente versus potencial da PVK, PVK- NiO_x e PVK- CuO

As curvas mostram quatro diferentes dispositivos, a célula de Perovskita como referência (PVK) e a PVK com os HTLs sintetizados, sendo esses o NiO_x , Cu_2O e CuO . Os resultados obtidos mostram que a PVK exibiu valor de $J_{sc} = 9,95 \text{ mA/cm}^2$, V_{oc} de 1,27 V, Fator de Preenchimento (do inglês, *Fill Factor - FF*) de 58,67 % e um PCE (do inglês *Power Conversion Efficiency*) de 7,41 %. Com relação as células com HTL, as PCS- NiO_x apresentou um $J_{sc} = 7,65 \text{ mA/cm}^2$, V_{oc} de 1,37 V, FF de 57,59 % e um PCE de 6,02 %, enquanto para as amostras de PVK- Cu_2O e PVK- CuO as densidades de corrente (J_{sc}) foram de 7,26 e 3,21, V_{oc} de 1,09 V e 0,68, enquanto os valores de FF foram de 49,58 % e 42,90, respectivamente. Com relação ao PCE, as células apresentaram valores de 4,20% (PVK- Cu_2O) e 1,10% (PVK- CuO), conforme resumido na Tabela 2. Ao analisar os parâmetros fotovoltaicos, os dispositivos que apresentam os filmes de HTL sobre a Perovskita exibiram pequenas perdas de J_{sc} , bem como de eficiência. Contudo, houve um aumento no V_{oc} do dispositivo PVK- NiO_x , sendo uma evidência de que pode ter ocorrido uma redução na recombinação das cargas na interface PVK/HTL. Trabalhos reportam que a presença da camada HTL fornecem uma maior força motriz para a separação de carga fotogerada e constrói uma região de depleção (região com poucos portadores de carga) estendida, suprimindo assim a recombinação e contribuindo para um V_{oc} mais alto. Além disso, a presença de HTM pode passivar os contornos de grãos presentes na perovskita e protege-la contra fatores como, por exemplo, umidade. (12,13)

Tabela 2 - Ensaios fotoeletroquímicos dos filmes de PVK, PVK-NiO_x, PVK-Cu₂O e PVK-CuO

Amostras	J _{sc} ^a (mA/cm ²)	V _{oc} ^b (V)	FF ^c (%)	PCE ^d (%)
PVK	9,95	1,27	58,67	7,41
PVK-NiO_x	7,65	1,37	57,59	6,02
PVK-CuO	7,26	1,09	49,58	4,20
PVK-Cu₂O	3,21	0,68	42,90	1,10

a= Densidade de corrente

b= Potencial de Circuito Aberto

c= Fator de Preenchimento

d= Eficiência de Conversão de Potência

Conclusões

Portanto, foram realizadas sínteses de compósitos de óxidos de NiO_x NiOx@NiCl₂(H₂O)₄, Cu₂O@CuSO₄ e CuO. As análises realizadas pela técnica de DRX exibiram resultados dos tamanhos médios dos cristalitos de 70,34 nm (NiO_x), 40,61 nm (Cu₂O) e 16,78 nm (CuO). Referente ao tamanho de partículas calculadas através da técnica de MEV, essas mostraram concordância com os tamanhos dos cristalitos, confirmando a formação de nanopartículas. Com isso, as NPs foram empregadas como HTM, modificando assim as interfaces PVK/HTL e alinhamento dos níveis de energia. A célula PVK-NiO_x apresentou um maior V_{oc}=1,37 V, sendo um indício de uma maior extração de buracos, suprimindo a recombinação e levando a uma menor perda de energia.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (CNPq), a Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Referências

1. Tamasiga, P.; Onyeaka, H.; Bakwena, M.; Kayembe, B.; Dzingai, V.; Kgengwenyane, N.; Babugura, A. A.; Ouassou, E. **2025**, *Ener. Strat. Rev.*, 59, 101726.
2. Elangovan, N. K.; Kannadasan, R.; Beenarani, B.B.; Alsharif, M. H.; Kim, Mun-K.; Inamul, Z. H. **2024**, *Energ. Repor.*, 11, 1171–1190.
3. Sidiqi, U.; Ubaidullah, M.; Kumar, A.; Kumar, D.; Muzammil, K.; Imran, M. **2024**, *Mater. Scien. Engin. B*, 308, 117598.
4. Kamata, K.; Aihara, T.; Wachi, K. **2024**, *Chem. Commun.*, 60, 11483.
5. Arun, K. J.; Batra, A. K.; Krishna, A.; Bhat, K.; Aggarwal, M. D.; Francis, P. J. J. **2015**, *Amer. Jour. Mater. Scien.*, 5, 36-38.
6. Vijayaraghavan, S.N.; Wall, J.; Menon, H. G.; Duan, X.; Guo, L.; Amin, A.; Han, X.; Kong, L.; Zheng, Y.; Li, L.; Yan, F. **2021**, *Solar Energy*, 230, 591–597.
7. Gawlińska-Nęcek, K.; Starowicz, Z.; Woźny, J.; Nuckowski, P. M.; Musztyfaga-Staszuk, M.; Panek, P. **2023**, *Molecules*, 28, 7324.
8. Susman, M. D.; Feldman, Y.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. **2014**, *ACS Nano*, 8, 162–174.
9. Soleimani, E.; Taheri, R. **2017**, *Nano-Struct. Nano-Objec.*, 10, 167–175.
10. Wood, D. L., Tauc, J. 1972, *Physical Review B*, 5, 3144–3151.
11. Egbo, K. O.; Shil, S. K.; Kwok, C. G.; Wang, Y.; Liu, C. P.; Yu, K. M. **2021**, *J. All. Comp.*, 876, 160136.
12. Ali, K.; Sajid, M.; Bakar, S. A.; Younus, A.; Ali, H.; Rashid, M. Z. **2024**, *Hybrid Advances*, 6, 100250.
13. Xu, B.; Liu, D.; Dong, C.; Awais, M.; Wang, W.; Song, Y.; Deng, Y.; Yao, M.; Tong, J.; Yue, G.; Zhang, W.; Tan, F.; Saidaminov, M. I. **2023**, *J. Coll. Interf. Scien.*, 641, 105–112.
14. Son, H.; Heo, Y-W, Jeong, B-S. **2024**, *Solar Energy*, 281, 112892.