

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**



Tese

**Análise estatística de processos para a otimização de fotoeletrodos aplicados
em células solares sensibilizadas por corante**

Vitor Goetzke

Pelotas, 2022

Vitor Goetzke

**Análise estatística de processos para a otimização de fotoeletrodos aplicados
em células solares sensibilizadas por corante**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador:

Prof.^a Dr.^a Cristiane Wienke Raubach

Coorientador:

Prof. Dr. Luciano Timm Gularte

Pelotas, 2022

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

G611a Goetzke, Vitor

Análise estatística de processos para a otimização de fotoeletrodos aplicados em células solares sensibilizadas por corante / Vitor Goetzke ; Cristiane Wienke Raubach, orientadora ; Luciano Timm Gularte, coorientador. — Pelotas, 2022.

97 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

1. Células solares sensibilizadas por corante. 2. Fotoeletrodos. 3. Camada semicondutora. I. Raubach, Cristiane Wienke, orient. II. Gularte, Luciano Timm, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Vitor Goetzke

Análise estatística de processos para a otimização de fotoeletrodos aplicados em células solares sensibilizadas por corante

Tese aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022

Data da Defesa: 20/12/2022

Banca examinadora:

Prof.^a Dr.^a Cristiane Wienke Raubach (Orientadora), Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.

Prof. Dr. Luciano Timm Gularte (Coorientador), Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas, UFPel, Brasil.

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.

Prof. Dr. Rubens Camaratta

Doutor em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Brasil.

Prof.^a Dr.^a Tatiana Martelli Mazzo

Doutora em Química pela Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Prof. Dr. Matheus Zorzoli Krolow

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas, UFPel, Brasil.

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño, Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil (SUPLENTE).

Dr. Cristian Dias Fernandes, Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas, UFPel, Brasil (SUPLENTE).

Dedico este trabalho a minha família, meu apoio em
todos momentos.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por toda proteção e graças proporcionadas em todos os momentos.

Aos meus queridos pais, Lorena Nornberg Goetzke e Vilmar Alberto Goetzke, pelo amor, ensinamentos e princípios passados, vocês sempre estiveram ao meu lado, serei eternamente grato. A minha irmã Vivian Goetzke, por todo carinho e incentivo, foste minha primeira professora, mesmo sendo brincadeira de criança, o conteúdo e ensinamentos estavam presentes.

A minha amada esposa Cátia Liane Ücker, pelo companheirismo, carinho e compreensão. Minha maior referência e minha maior incentivadora, sempre me apoiando incondicionalmente. Obrigado pelo amor e por estar sempre ao meu lado.

A minha orientadora, Professora Dr.^a Cristiane Wienke Raubach, pela disponibilidade e por toda orientação, contribuindo em todas etapas deste trabalho. Agradeço a confiança e todo apoio durante o mestrado e doutorado.

Ao meu Coorientador, Professor Dr. Luciano Timm Gularte, pela disponibilidade e orientação. Agradeço pelos ensinamentos sobre DSSC transmitidos durante o mestrado e doutorado.

Ao grupo de pesquisa Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica – CCAF, grupo este que atua colaborando para o desenvolvimento científico. Agradeço a amizade, conselhos e a troca de experiências, foram momentos de muita alegria.

À UFPel e ao PPGCEM por proporcionar a oportunidade de realização do doutorado. Necessitamos reconhecer a contribuição das instituições de ensino no desenvolvimento pessoal e profissional de seus alunos.

Agradeço ao Professor Dr. André Gündel, da Unipampa, e ao Professor Dr. Marcelo Barbalho Pereira, da UFRGS, pela disponibilização de equipamentos.

Agradeço aos amigos e a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*“A persistência é o menor caminho do êxito”
Charles Chaplin*

Resumo

GOETZKE, Vitor. **Análise estatística de processos para a otimização de fotoeletrodos aplicados em células solares sensibilizadas por corante**. 2022. 97f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

A energia solar fotovoltaica é uma opção para suprir o consumo crescente de energia elétrica, com baixo impacto ambiental. As células solares sensibilizadas por corante estão entre as alternativas estudadas por pesquisadores, devido à facilidade e baixo custo de fabricação. O desenvolvimento desta tecnologia depende de aprimoramento do desempenho destes dispositivos, tornando muito importante os estudos com objetivo de investigar o funcionamento e propor melhorias. Os estudos deste trabalho estão voltados para o fotoeletrodo das células solares sensibilizadas por corante. Implementando uma análise Fatorial 2^3 , foi possível analisar modificações de três parâmetros do fotoeletrodo simultaneamente. A análise estatística apontou que a modificação na composição do filme, misturando dois compostos semicondutores distintos, foi relevante, resultando num aumento de 93,12% no valor da densidade de corrente de curto circuito e um acréscimo de 28,71% na tensão de circuito aberto. Resultados de microscopia eletrônica mostram a obtenção de uma camada mais uniforme nos fotoeletrodos elaborados com dois semicondutores, ampliando a sua área superficial. Também, analisou-se a reprodutibilidade das espessuras dos filmes nos fotoeletrodos, utilizando a técnica *blade coating*. Pode-se diminuir o coeficiente de variação das espessuras controlando a velocidade e a força no momento da deposição da camada semicondutora. Para realizar o controle da força e velocidade, foi construído um equipamento automatizado para deposição de filmes, com ajuste destas variáveis, permitindo a realização deste estudo. As medidas de espessura, feitas utilizando um perfilômetro, revelam uma menor variabilidade nos filmes fabricados aplicando uma menor velocidade e uma intensidade de força maior. Os fotoeletrodos construídos com espessuras maiores, também tiveram valores de desvio padrão baixos, indicando uma boa reprodutibilidade. Testes fotovoltaicos mostram a importância do controle a espessura das camadas dos fotoeletrodos, onde os melhores resultados foram obtidos em filmes de $9,91 \pm 0,154 \mu\text{m}$, resultando numa eficiência de 4,06%.

Palavras-chave: células solares sensibilizadas por corante; fotoeletrodos; camada semicondutora.

Abstract

GOETZKE, Vitor. **Statistical analysis of processes for optimizing photoelectrodes applied in dye-sensitized solar cells.** 2022. 97p. Thesis (Doctor degree in Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

Photovoltaic solar energy is an option to supply the growing consumption of electricity, with low environmental impact. Dye-sensitized solar cells are among the alternatives studied by the researchers, due to their ease and low manufacturing cost. The development of this technology depends on improving the performance of these devices, making studies with the objective of investigating the operation and proposing improvements very important. Implementing a 2^3 Factor analysis, it was possible to analyze modifications of three parameters of the photoelectrode simultaneously. The statistical analysis showed that the change in the composition of the film, mixing two different semiconductor compounds, was relevant, resulting in an increase of 93.12% in the value of the short-circuit current density and an increase of 28.71% in the circuit voltage open. The results of electronic microscopy show that a more uniform layer was obtained in photoelectrodes made with two semiconductors, expanding their surface area. Also, the reproducibility of the thickness of the films on the photoelectrodes was analyzed, using the blade coating technique. The coefficient of variation of thicknesses can be reduced by controlling the speed and force at the time of deposition of the semiconductor layer. In order to control the force and speed, an automated equipment for film deposition was built, with adjustment of these variables, allowing this study to be carried out. Thickness measurements, made with a profilometer, reveal less variability in films manufactured by applying a lower speed and a higher force intensity. Photoelectrodes constructed with greater thickness also presented low standard deviation values, indicating good reproducibility. Photovoltaic tests show the importance of controlling the thickness of the photoelectrode layers, where the best results were obtained in films of $9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$, resulting in an efficiency of 4.06%.

Keywords: dye-sensitized solar cells; photoelectrodes; semiconductor layer.

Lista de Figuras

Figura 1	Representação esquemática de uma DSSC	20
Figura 2	Curva $J-V$ com os principais parâmetros de uma célula solar	25
Figura 3	Esquematização do processo de transferência eletrônica em uma DSSC	27
Figura 4	Método de deposição por <i>blade coating</i>	30
Figura 5	Técnica <i>spin-coating</i> , sendo (1) colocação da solução, (2) rotação do substrato e (3) evaporação do solvente.	31
Figura 6	Deposição por <i>dip-coating</i>	32
Figura 7	Técnica de deposição da pasta semicondutora por <i>blade coating</i>	33
Figura 8	Equipamento para deposição automatizada da pasta semicondutora.	34
Figura 9	Diagramas de caixa para avaliação dos experimentos.	43
Figura 10	Controle gráfico dos experimentos.	44

Capítulo 1

Figura 1	Typical layout of the levels and related design factors in the DSSC	49
Figura 2	DSSC layer by layer assembly.	54
Figura 3	Mean $J - V$ curves of the triplicate analysis of each DSSC.	56
Figura 4	SEM images of the photoelectrodes used in the DSSC assembly. (a) Front image of Nb_2O_5 semiconductor, (b) Front image of $Nb_2O_5 + TiO_2$ semiconductor, (c) Cross-sectional image of Nb_2O_5 semiconductor, and (d) Cross-sectional image of $Nb_2O_5 + TiO_2$ semiconductor.	59
Figura 5	Effects caused by the variation of Factor C. (a) Evaluation of the results on the V_{OC} values, (b) Gain (%) of V_{OC} in the DSSC, (c)	

	Evaluation of the results on the J_{SC} values, (d) Gain (%) of J_{SC} in DSSC and (e) comparison between DSSC (curve $J - V$).	61
Figura 6	Radar graph of J_{SC} and V_{OC} mean value of the experimental DSSC under factor C variation.	62
 Capítulo 2		
Figura 1	Blade coating deposition technique.	69
Figura 2	Equipment for film deposition by blade coating.	70
Figura 3	Methodology for the preparation of photoelectrodes.	71
Figura 4	Box plot film thickness.	74
Figura 5	AFM images of single-layer TiO ₂ flm (a) 3D image Thickness $5.05 \pm 0.083 \mu\text{m}$, (b) 2D image Thickness $5.05 \pm 0.083 \mu\text{m}$, (c) 3D image Thickness $9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$, (d) 2D image Thickness $9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$, (e) 3D image Thickness $14.18 \pm 0.210 \mu\text{m}$ and (e) 2D image Thickness $14.18 \pm 0.210 \mu\text{m}$	76
Figura 6	Optical transmission spectra of TiO ₂ films with values different thickness.	77
Figura 7	$J - V$ curves as a function of the film thickness under 100 mW/cm^2 (AM 1.5G) irradiation.	78

Lista de Tabelas

Tabela 1	Valores dos componentes para montagem do equipamento	35
Tabela 2	Espessura da camada semicondutora Fotoeletrodos	37
Tabela 3	Matriz de teste pelo método de ANOVA	39
Tabela 4	Representação dos níveis dos fatores	40
Tabela 5	Matriz de teste representando os ensaios relacionados com os fatores de controle AB	41
Tabela 6	Matriz de teste do experimento correlacionando o ensaio com o fator de controle e as interações entre a soma dos seus totais	41
Tabela 7	Matriz de teste pelo método de variâncias	43

Capítulo 1

Tabela 1	Representation of the levels of Factors A, B, and C	49
Tabela 2	Experimental test matrix correlating the assay with design factors and the interactions between the sum of their totals	50
Tabela 3	Test matrix using the variance method	52
Tabela 4	Evaluation of the effects of parameter variation on the values of V_{OC} . The bold line is the predominant fator	55
Tabela 5	Evaluation of the effects of parameter variation on the values of J_{SC} . The line of the predominant factor is in bold	55
Tabela 6	Variance method matrix for analyzing the effects on responses V_{OC} . The bolded lines are the predominant factors	57
Tabela 7	Variance method matrix for analyzing the effects on responses J_{SC} . The line of the predominant factor is in bold	57

Capítulo 2

Tabela 1	Test matrix of the force and velocity control experiment	67
Tabela 2	Characteristics of the experiment samples	68

Tabela 3	Test matrix of the force and velocity control experiment	73
Tabela 4	ANOVA test matrix	73
Tabela 5	Characteristics of the experiment samples	74
Tabela 6	Test matrix of the reproducibility experiment with force and velocity control: 5 N / 15 mm/s	74
Tabela 7	Experiment characteristics with force and speed control: 5 N / 15 mm/s	75
Tabela 8	The photovoltaic performances with different thicknesses of TiO ₂ thin films	78

Sumário

1	Introdução.....	14
1.1	Objetivos	16
1.1.1	Objetivos específicos	16
2	Revisão bibliográfica.....	17
2.1	Células fotovoltaicas.....	17
2.1.1	Células solares sensibilizadas por corante (DSSC)	19
2.1.1.1	Substrato condutor transparente.....	20
2.1.1.2	Semicondutor	21
2.1.1.3	Sensibilizador.....	22
2.1.1.4	Eletrólito	23
2.1.1.5	Contra eletrodo	23
2.1.2	Parâmetros elétricos de uma célula fotovoltaica	24
2.1.3	Desafios para melhorar o desempenho de uma DSSC.....	25
2.1.3.1	Transferência eletrônica em uma DSSC.....	26
2.1.3.2	Espessura da camada semicondutora	28
2.1.4	Métodos de deposição	29
2.1.4.1	<i>Blade coating</i>	29
2.1.4.2	<i>Slot-die-coating</i> (revestimento por ranhura).....	30
2.1.4.3	<i>Inkjet printing</i>	30
2.1.4.4	<i>Spin-coating</i>	31
2.1.4.5	<i>Dip-coating</i>	31
2.1.4.6	Equipamento.....	32
2.2	Métodos estatísticos.....	35
2.2.2	Análise de variância simples	37
2.2.3	Análise de variância multivariada	40
2.2.4	Gráficos para visualização da variabilidade	43
3	Capítulo 1 – Utilizar a estatística para analisar modificações simultâneas de parâmetros de uma DSSC	45
4	Capítulo 2 – Controle da espessura de filmes utilizando um método <i>blade coating</i> automatizado	64
5	Outras publicações	80
6	Considerações finais.....	82

Referências83

1 Introdução

Há uma linha tênue entre a energia proveniente de fontes não renováveis e meio ambiente. Os problemas ambientais não podem ser ignorados, onde efeitos indesejáveis, como os provenientes da combustão de combustíveis fósseis, devem ser combatidos. Além disso, estas fontes não renováveis são esgotáveis e o aumento do consumo energético mundial, fatalmente acelerará o esgotamento das reservas que permitem a fabricação de combustíveis, agravando o problema relacionado à produção de energia. As questões ambientais e de geração de energia estimulam os estudos de fontes de energia limpa e renovável (BUDA et al., 2017; LI et al., 2006).

O fornecimento de energia solar fotovoltaica é uma boa alternativa para suprir a demanda oriunda do futuro esgotamento dos combustíveis fósseis, sem agredir o meio ambiente. Outro dado relevante é que níveis de radiação solar terrestre são abundantes, reforçando a posição dela como uma fonte de energia promissora e alavancando o uso de células solares para geração de energia. (GNANASEKAR et al., 2019; GRÄTZEL, 2001; SPÄTH et al., 2003).

Atualmente, os dispositivos fotovoltaicos à base de silício possuem uma maior participação no mercado, apresentando boa maturidade tecnológica (PANDEY et al., 2016). Contudo, os elevados custos de fabricação e implantação destas células atrapalham a sua comercialização, brecando uma expansão mais ampla (PANDEY et al., 2016; WADIA; ALIVISATOS; KAMMEN, 2009).

Em consequência disso, surgem novas tecnologias, envolvendo baixo custo e eficiência a ser melhorada. Em 1991, Grätzel apresentou um trabalho desenvolvendo as células solares sensibilizadas por corantes (CSSC), usualmente chamadas pela sigla DSSC (do inglês *Dye-Sensitized Solar Cells*), estimulando pesquisadores a assumir o desafio (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991). Este modelo é composto pelos seguintes componentes: um fotoeletrodo, constituído por um substrato condutor transparente e um composto semiconductor sensibilizado através de um corante, um eletrólito e um contra eletrodo, elaborado através de um

substrato condutor transparente e um material catalisador (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; ÜCKER et al., 2019). A geração de energia elétrica em uma DSSC, conversão de energia da radiação solar em eletricidade, ocorre através de um processo fotoeletroquímico regenerativo (CHEN; TING, 2013; GOETZKE et al., 2021).

As DSSC são uma alternativa para produção de eletricidade com custos menores, sendo essa uma característica chave, assumindo uma candidatura promissora para substituição das células solares de silício (CHIANG; CHEN; LIU, 2015; GNANASEKAR et al., 2019; KIM et al., 2014). No entanto, há necessidade de elaboração de estudos visando o aprimoramento do desempenho das DSSC (KIM et al., 2014). Problemas como o surgimento de correntes escuras, oriundas de recombinações durante o processo de foto-geração, estão entre os principais causadores da redução de desempenho nas DSSC (GHOSH et al., 2011; KHALIFA et al., 2020). Questões que envolvem reprodutibilidade das DSSC, também assumem papel importante, principalmente para facilitar e aumentar a confiabilidade na interpretação de resultados fotovoltaicos em avaliações de desempenho (HÖLSCHER et al., 2018). Ghosh et al. (2011) afirma que estudos para análise de parâmetros no processo de montagem das DSSC são muito importantes e contribuem para disseminação desta tecnologia.

Neste contexto, este trabalho teve o propósito de, fazendo uso de métodos estatísticos, avaliar a influência da variação de parâmetros experimentais na montagem de DSSC frente aos resultados de eficiência fotovoltaica, visando a otimização e reprodutibilidade dos processos.

1.1 Objetivos

O objetivo geral da tese foi avaliar, utilizando métodos estatísticos, a influência da variação de parâmetros no processo para a elaboração de fotoeletrodos, visando a otimização da DSSC.

1.1.1 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da alteração de parâmetros de montagem das DSSC aplicando análises estatísticas;
- Construir um equipamento para deposição de filmes;
- Investigar a influência dos fatores velocidade e força sobre os valores de espessura dos filmes;
- Avaliar a influência da espessura dos filmes na resposta fotovoltaica de DSSC.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Células fotovoltaicas

As células fotovoltaicas são dispositivos produzidos para realizar a conversão da energia solar em energia elétrica, gerando o que chamamos de energia fotovoltaica, valendo-se do fenômeno denominado efeito fotovoltaico (ABNT NBR 10899, 2013). O efeito fotovoltaico foi descoberto, em 1839, pelo físico francês Alexandre-Edmond Becquerel. Este efeito é encontrado em materiais semicondutores, que possuem uma condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes. Havendo radiação luminosa na forma de fótons incidindo em uma determinada célula solar, conectada a uma carga externa, estes fótons promovem aos elétrons um nível energético mais elevado, onde se o valor do *band gap* for ultrapassado, teremos circulação de elétrons, gerando uma diferença de potencial, produzindo corrente elétrica (HAGFELDT et al., 2010; ZAIDI, 2018).

Tradicionalmente, o silício tem sido o material mais utilizado como semicondutor na maioria das células fotovoltaicas (ELY; SWART, 2014; MATHEWS et al., 2019). A primeira conversão prática de radiação solar em eletricidade, utilizando uma célula solar de silício, ocorreu em 1954. Essa célula possuía aproximadamente 6% de eficiência e foi produzida por pesquisadores do *Bell Telephone Laboratories* (CHAPIN; FULLER; PEARSON, 1954). As células de silício dominam o mercado fotovoltaico atualmente, no entanto o alto custo de implantação destas células dificulta uma maior expansão no mercado (BAGHER; VAHID; MOHSEN, 2015; MATHEWS et al., 2019).

Com isso, ao longo do tempo, muitas tecnologias vêm sendo estudadas com o objetivo de desenvolver células fotovoltaicas mais acessíveis (GNANASEKAR et al., 2019; JAYAWARDENA et al., 2013). Estas diferentes tecnologias podem ser classificadas em três tecnologias principais, denominadas de primeira, segunda e terceira geração (GREEN, 2001). Na literatura não há um consenso relacionado a classificação das tecnologias fotovoltaicas (SAMPAIO; GONZÁLEZ, 2017), muitos autores trazem classificações diferentes acrescentando uma quarta geração de células fotovoltaicas (JAYAWARDENA et al., 2013; SAMPAIO; GONZÁLEZ, 2017),

enquanto outros consideram estes dispositivos como sendo de terceira (CONIBEER, 2007; YAN; SAUNDERS, 2014), concedendo uma maior abrangência para esta tecnologia. Na elaboração deste trabalho foi atribuída a classificação com três gerações de tecnologias fotovoltaicas (ELY; SWART, 2014).

As células de primeira geração (1ªG) são produzidas a partir de lâminas (*waffers*) de semicondutor. Os materiais utilizados na fabricação destas células podem ser o silício policristalino (p-Si) silício monocristalino (n-Si) ou arsenieto de gálio (GaAs) (SHARMA; JAIN; SHARMA, 2015). Tradicionalmente, a tecnologia 1ªG, é conhecida por ser uma tecnologia fotovoltaica baseada em filmes cristalinos espessos (empregando uma grande quantidade de material), majoritariamente de Silício, que possuem altos custos (JAYAWARDENA et al., 2013).

A segunda geração (2ªG) de células surgiu com o objetivo de reduzir os altos custos de implantação das células 1ªG empregando a tecnologia de filmes finos. A ideia era aplicar uma técnica que diminuísse significativamente o volume de material necessário para construção das células, reduzindo seus custos, com o desafio de aumentar a absorção dos filmes finos e assim compensar a espessura reduzida das camadas fotoativas (JAYAWARDENA et al., 2013). Estas podem ser produzidas através de silício amorfo (a-Si), disseleneto de cobre e índio (CIS), disseleneto de cobre, índio, gálio e selênio (CIGS) e telureto de cádmio (CdTe) (BAGHER; VAHID; MOHSEN, 2015). O mercado fotovoltaico das células 2ªG é dominado por células solares de CdTe e CIGS (PŁACZEK-POPKO, 2017). O cádmio junto do telúrio forma um composto estável, porém, considerando toda a vida útil do painel, há problemáticas acerca da forma como esses materiais poderiam ser reciclados e tratados, gerando impactos ambientais desde a produção das células, até em seu futuro descarte (POLAND et al., 2021). As células 2ªG apresentam um custo por watt menor em relação as 1ªG, sendo este o principal ponto a seu favor, no entanto possuem uma eficiência menor, onde as placas necessitam de maiores áreas para compensar seu baixo rendimento, sendo este um fator desfavorável (JAYAWARDENA et al., 2013).

As células de terceira geração (3ªG) tiveram seu estudo impulsionado devido ao baixo rendimento das células 2ªG, com o objetivo de obter células de desempenho superior e com um custo menor que as 2ªG (JAYAWARDENA et al., 2013; MENG; PANG; CUI, 2019), utilizando técnicas de deposição de filmes finos (assim como a 2ªG) e/ou novas arquiteturas ou materiais (CONIBEER, 2007). É uma

tecnologia considerada promissora, apresentando baixo custo, flexibilidade e baixo peso (MENG; PANG; CUI, 2019; SHARMA; JAIN; SHARMA, 2015). As células 3ªG utilizam compostos orgânicos, inorgânicos e híbridos (YAN; SAUNDERS, 2014), podem empregar novos materiais nanoestruturados, incluindo tecnologias como células solares sensibilizadas por corante, células orgânicas, células poliméricas, células de pontos quânticos, células tandem/multijunções e as células perovskitas (GREEN, 2001; LUCEÑO-SÁNCHEZ; DÍEZ-PASCUAL; CAPILLA, 2019; MENG; PANG; CUI, 2019; YAN; SAUNDERS, 2014).

Muitas pesquisas para projetar materiais em escala nano se estabeleceu com a tecnologia 3ªG e, também, desencadeou-se uma grande concentração de estudos relacionados a processos de transferência eletrônica, procurando formas de otimizar a coleta de carga e aprimorar a captura de energia no espectro solar (JAYAWARDENA et al., 2013). Trata-se de uma tecnologia emergente, que continua sendo objeto de extensos estudos de pesquisa e desenvolvimento, buscando proporcionar mais representatividade no mercado fotovoltaico (MENG; PANG; CUI, 2019; PŁACZEK-POPKO, 2017). Ainda são necessárias melhorias no desempenho dos dispositivos 3ªG para tornar esta tecnologia mais competitiva com as gerações fotovoltaicas citadas anteriormente (JAYAWARDENA et al., 2013).

2.1.1 Células solares sensibilizadas por corante (DSSC)

Como já citado anteriormente, Grätzel desenvolveu a primeira célula de conversão de energia do tipo DSSC em 1991 (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991). Ele demonstrou que era possível gerar energia elétrica através do uso de nanopartículas de TiO_2 sensibilizadas com corante (BAY; WEST, 2005). Estas células possuem uma grande versatilidade química, podendo ser montadas com diferentes materiais (ANDUALEM; DEMISS, 2018; KONG; DAI; WANG, 2007; MEHMOOD et al., 2014). A DSSC trata-se de uma tecnologia ecologicamente correta, que pode produzir eletricidade em uma ampla gama de condições de luz (GRÄTZEL, 2004). De maneira geral, a DSSC é considerada uma solução promissora e de baixo custo para resolver o problema de energia (KHALIFA et al., 2020; NAZEERUDDIN; BARANOFF; GRÄTZEL, 2011).

Uma DSSC é um dispositivo fotovoltaico estruturado por cinco componentes: um suporte mecânico revestido com óxidos condutores transparentes, comumente chamado de substrato condutor transparente (1), o filme semicondutor (2), um

sensibilizador (3) adsorvido na superfície do semiconductor, um eletrólito (4) e um catalisador (5). Uma representação esquemática da DSSC é feita na Figura 1, onde fotoeletrodo é constituído pelo semiconductor depositado sobre o substrato condutor transparente e posteriormente sensibilizado por um corante e o contra eletrodo é composto pelo catalisador, também adicionado sobre um substrato condutor transparente (GOETZKE et al., 2021; NAZEERUDDIN; BARANOFF; GRÄTZEL, 2011; O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; RHO et al., 2015).

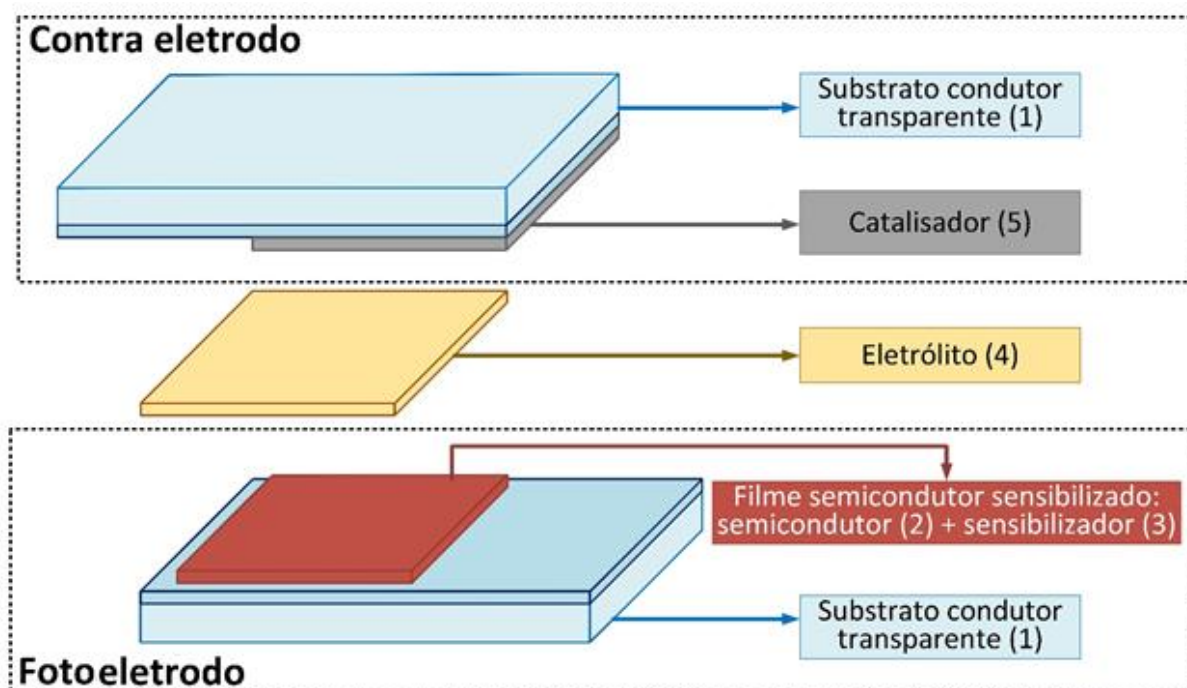


Figura 1 – Representação esquemática de uma DSSC.

Fonte: Adaptada de (GOETZKE et al., 2021).

A seguir os componentes que constituem uma DSSC são abordados individualmente.

2.1.1.1 Substrato condutor transparente

O substrato condutor transparente (do inglês *transparent conductive oxide* - TCO) é a primeira camada de uma DSSC, tipicamente utilizado na fabricação do fotoeletrodo e contra eletrodo, servindo de bases para deposição do semiconductor e do catalisador. O substrato condutor deverá possuir uma elevada transmissividade óptica, pois terá de permitir que a luz solar penetre na célula e alcance a parte

interior do material ativo. Também necessitará ter uma baixa resistividade elétrica, reduzindo as perdas de energia e facilitando o processo de transferência de elétrons (GONG; LIANG; SUMATHY, 2012).

Obrigatoriamente, um dos lados do substrato deverá ser recoberto por uma fina camada condutora, onde habitualmente, o óxido de estanho dopado com flúor (do inglês *fluorine-doped tin oxide* - FTO) e o óxido de índio dopado com estanho (do inglês *indium-tin oxide* - ITO) são usados como substrato condutor (MEHMOOD et al., 2014). Também surgem como opção substratos com a camada condutora efetuada de óxido de zinco (ZnO) dopado com alumínio (do inglês *Aluminum-doped Zinc Oxide* - AZO) (SHEN et al., 2010), ZnO, óxido de cádmio (CdO) (ELLMER, 2012), entre outros, por exemplo, óxido de estanho dopado com antimônio (do inglês *Antimony-doped Tin Oxide* - ATO) (YOO et al., 2008).

Polímeros são uma alternativa para substituir o vidro na fabricação de substratos, isso principalmente devido à sua flexibilidade e baixo custo, onde materiais como tereftalato de polietileno (PET) (MURAKAMI et al., 2004) e naftalato de polietileno (PEN) (ITO et al., 2006) podem ser utilizados. Porém, a faixa de temperatura que estes materiais suportam, majoritariamente até 150 °C, restringe sua aplicabilidade em DSSC (WEERASINGHE; HUANG; CHENG, 2013). Metais, como aço inoxidável, tungstênio e titânio, também podem ser empregados como substratos (MEHMOOD et al., 2014).

2.1.1.2 Semicondutor

Em uma DSSC, a camada de óxido semicondutor é depositada sobre o substrato condutor transparente, sendo o coração do dispositivo, uma vez que é responsável por arquitetar uma rede de nanopartículas para estabelecer a condução eletrônica (HAGFELDT et al., 2010). Os óxidos semicondutores, usados em DSSC, servem como monocamadas para o sensibilizador, usando sua superfície como meio para transferência de elétrons para camada condutora do substrato condutor (KONG; DAI; WANG, 2007).

Um fotoeletrodo deve ser construído com um semicondutor que favoreça a captação da radiação luminosa, a injeção de elétrons, necessitando ter uma área superficial que permita uma adsorção de corante suficiente para obtenção de um processo de injeção de elétrons mais eficiente (HAGFELDT et al., 2010). Ainda

segundo Hagfeldt al. (2010), normalmente a espessura do filme é por volta de 10 μm e o tamanho das nanopartículas de 10 a 30 nm de diâmetro.

Óxidos como dióxido de titânio (TiO_2), pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), óxido de zinco (ZnO) e dióxido de estanho (SnO_2) são alguns exemplos que podem ser utilizados para elaboração da camada semicondutora em DSSC (DU et al., 2013; KONG; DAI; WANG, 2007). O TiO_2 é o semicondutor mais aplicado em células fotovoltaicas, podendo ser identificado em três polimorfos: anatase, rutilo e bruquita. A fase anatase possui alta área superficial e alta densidade de sítios ativos superficiais, apresentando *band gap* em torno de 3,2 eV, sendo a mais estudada para aplicação em células solares (DIEBOLD, 2003). Fatores como preço, abundância no mercado, não toxicidade e biocompatibilidade contribuem para o colocar como o semicondutor mais utilizado (DU et al., 2013).

2.1.1.3 Sensibilizador

Os sensibilizadores, comumente chamados de corantes, servem como absorvedores de energia em uma DSSC, apresentando influência direta sobre a eficiência de coleta da luz e, conseqüentemente, no rendimento geral de conversão fotovoltaica da célula (KONG; DAI; WANG, 2007). O sensibilizador é um dos componentes mais importantes em uma DSSC (SU; ASHRAF; EL-SHAFEI, 2019), isso pelo motivo de possibilitar um desempenho fotovoltaico maior, pois ampliam a absorção da radiação luminosa (HAGFELDT et al., 2010). Além disso, o sensibilizador necessita ser firmemente ancorado na superfície do semicondutor e injetar elétrons da banda de condução, devendo possuir um potencial redox suficiente alto para que seu processo de regeneração seja rápido (KONG; DAI; WANG, 2007).

Os sensibilizadores são divididos em dois grupos, corantes orgânicos e corantes inorgânicos. Os corantes inorgânicos incluem complexos metálicos e os corantes orgânicos incluem corantes orgânicos naturais e corantes orgânicos sintéticos. Comparando os dois, os corantes de complexos inorgânicos possuem maior estabilidade térmica e química, contudo os corantes orgânicos são mais fáceis de serem projetados e possuem um custo menor (KONG; DAI; WANG, 2007).

O corante N719 é a referência mais popular de sensibilizador utilizado na fabricação de DSSC (SU; ASHRAF; EL-SHAFEI, 2019), tratando-se de uma boa opção para dispositivos termicamente estáveis (KHALIL, 2020).

2.1.1.4 Eletrólito

O eletrólito é um importante elemento em uma DSSC, uma vez que suas propriedades possuem efeito direto sobre a eficiência de conversão e estabilidade das DSSC (KONG; DAI; WANG, 2007; LI et al., 2010). Trata-se de um mediador entre o fotoeletrodo e o contra eletrodo, tendo a função de receber os elétrons oriundos do contra eletrodo e conduzir até o sensibilizador, a fim de regenerar o corante ao estado fundamental (LEE; LI; HO, 2017; REDDY et al., 2014).

É possível classificar os eletrólitos em três tipos: líquidos, géis (quase sólidos) e sólidos. Em relação aos eletrólitos líquidos, de acordo com os solventes, podemos subdividi-los em eletrólitos de solvente orgânico e eletrólitos de líquido iônico (KONG; DAI; WANG, 2007). O eletrólito com par redox iodeto e tri-iodeto é o mais regularmente utilizado em DSSC (JIAO; ZHANG; MENG, 2011).

2.1.1.5 Contra eletrodo

O contra eletrodo, elaborado através da deposição de uma fina camada catalisadora sobre um substrato condutor transparente, permite a troca de cargas na interface contra eletrodo/eletrólito, com a finalidade de regenerar o eletrólito de par redox (KAY; GRÄTZEL, 1996; VESCE et al., 2013), onde, por exemplo, em eletrólitos com par redox iodeto e tri-iodeto, o contraeletrodo permite a redução do tri-iodeto em iodeto (KONG; DAI; WANG, 2007).

A platina é o material mais comumente utilizado na construção de contra eletrodos, permitindo a obtenção de dispositivos mais eficientes (KONG; DAI; WANG, 2007). No entanto, considerando seu alto custo, materiais como o carbono têm sido um bom substituto, embora tenham um desempenho inferior (JIAO; ZHANG; MENG, 2011; REDDY et al., 2014). Devido ao seu custo, por ter características não sustentáveis e ser susceptível a perdas de rendimento a longo prazo, tem-se estudos com o intuito de trazer opções livres de platina (YUN; HAGFELDT; MA, 2014). Um exemplo é o trabalho de Gularte et al. (2020), que utilizou sulfeto de cobalto como catalisador, conseguindo resultados fotovoltaicos expressivos, mostrando uma alternativa para construção de contra eletrodos de alto rendimento sem a platina.

2.1.2 Parâmetros elétricos de uma célula fotovoltaica

O desempenho das células solares, bem como seus principais parâmetros elétricos, pode ser determinado medindo os valores da densidade de corrente em função da tensão em uma célula solar iluminada, obtendo-se a curva $J-V$ e a curva de potência, como mostrado na Figura 2 (INSTRUMENTS, 2015).

Através destas curvas é possível obter informações relacionadas ao funcionamento de uma DSSC, tais como:

- Densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}): expressa o valor máximo de corrente elétrica gerada, que uma célula pode fornecer sob uma determinada área fotoativa. Neste caso a resistência elétrica do circuito externo deve ser idealmente nula, ou seja, os terminais do ânodo e do cátodo deverão estar em curto-circuito. É o maior valor de corrente elétrica que a célula fotovoltaica pode produzir (RHO et al., 2015).

- Tensão de circuito aberto (V_{OC}): expressa o maior valor da diferença de potencial (ddp) ou, simplesmente, tensão elétrica entre os terminais de uma célula. Neste caso, a resistência elétrica deve ser idealmente infinita entre os terminais do ânodo e do cátodo, resultando em um valor de corrente nulo. É a máxima tensão elétrica que a célula fotovoltaica pode produzir (RHO et al., 2015).

- Ponto de máxima potência (P_{max}): o produto da densidade de corrente versus tensão origina a curva da densidade de potência elétrica produzida por uma célula. Desta curva, obtêm-se um ponto que expressa a máxima potência que a célula é capaz de produzir, denominado ponto de máxima potência (P_{max}). Trata-se da potência real da célula fotovoltaica, sendo esta obtida pelo produto entre a densidade de corrente (J_{Pmax}) e a tensão (V_{Pmax}) no ponto de P_{max} , conforme expresso na Equação 1 e que pode ser observado pelo retângulo de menor área na Figura 2. A potência ideal da célula, retângulo de maior área da Figura 2, é obtido pelo produto entre a J_{SC} e a V_{OC} (GONG et al., 2017).

A diferença entre o valor real e ideal de potência (retângulo menor e maior) é decorrente de perdas expressas na potência real, sendo estas ocasionadas por resistências em componentes que constituem a célula (RHO et al., 2015).

- Fator de preenchimento (FF): é expresso pela razão entre P_{max} e o produto entre a J_{SC} e a V_{OC} , conforme Equação 2. Quanto mais próximo de 1 (um) for o valor da razão, maior será a eficiência da célula, uma vez que o FF está diretamente relacionado à eficiência da célula de acordo com a Equação 3 (GONG et al., 2017).

- Eficiência da célula (η): trata-se do parâmetro da célula solar que demonstra o quanto efetivo é o processo de conversão de energia solar e em energia elétrica (GONG et al., 2017).

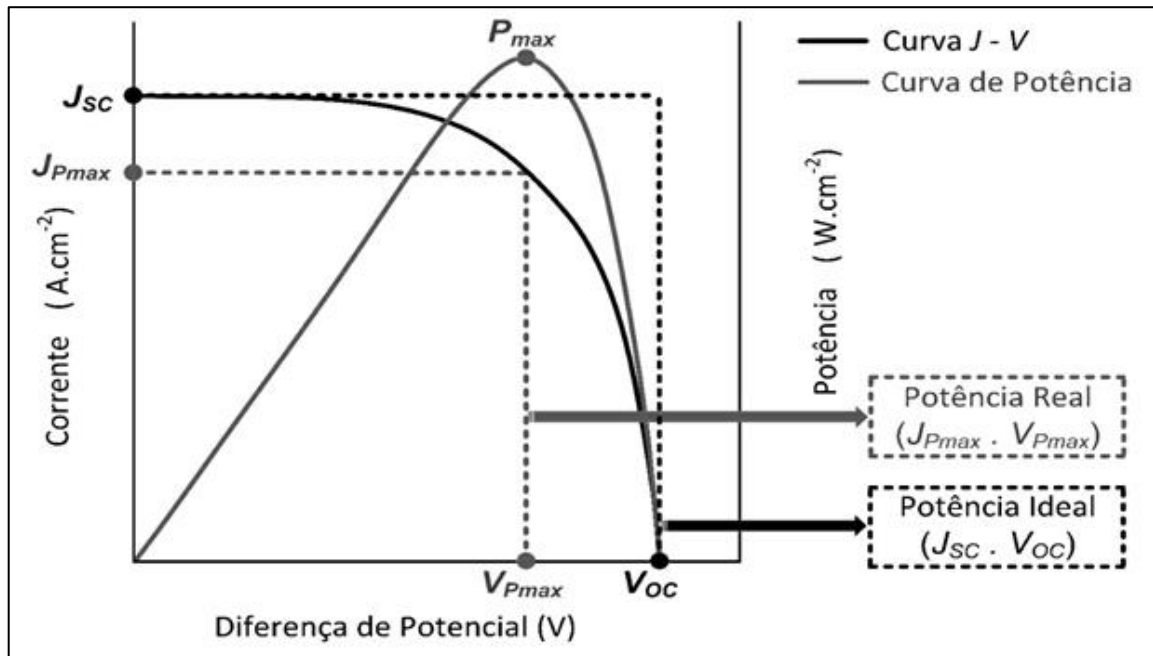


Figura 2 – Curva $J-V$ com os principais parâmetros de uma célula solar.

Fonte: Próprio autor.

$$P_{max} = J_{Pmax} \cdot V_{Pmax} \quad \text{Equação (1)}$$

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Equação (2)}$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{A \cdot 1000} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{A \cdot 1000} \quad \text{Equação (3)}$$

A Equação 3 demonstra a expressão para determinar a eficiência da célula, onde A é a área irradiada em m^2 e 1000 expressa a taxa de radiação solar (1000 W/m^2) (ESEN; SAĞLAM; ORAL, 2017).

2.1.3 Desafios para melhorar o desempenho de uma DSSC

A interação entre diferentes componentes de uma DSSC é complexa, havendo inúmeras condições a serem satisfeitas para se obter uma conversão de energia eficiente (GHOSH et al., 2011; HEGAZY et al., 2016). Para se ter uma ideia

da complexidade em conseguir células mais eficientes, podemos obter uma fotovoltagem maior utilizando um par redox mais positivo, ou conseguiremos uma fotocorrente melhor com um corante de nível HOMO menos positivo, no entanto, novos materiais não podem ser escolhidos arbitrariamente apenas com base nos níveis de energia, isso pelo motivo que a cinética dos processos de transferência também será afetada, onde, por exemplo, um processo de recombinação mais rápido, devido a uma eventual troca de eletrólito, pode ser tolerado se o processo de transferência de carga também for mais acelerado, caso contrário teremos uma redução de desempenho (BAXTER, 2012; GONG et al., 2017).

Em relação a otimização dos processos em uma célula, uma DSSC possui quatro principais componentes para desenvolvimento de materiais/métodos de modificação, que são o fotoeletrodo, eletrólito, corante e contra eletrodo. Na prática estas modificações visam maximizar o produto entre J_{SC} , V_{OC} e FF , conforme exposto na Equação 3 (HAMANN et al., 2008).

Para obter melhores respostas fotovoltaicas em uma DSSC, além de compreender o seu funcionamento, é importante adotar estratégias para efetuar modificações e compreender suas respostas. A seguir é abordada a importância da adoção de métodos que inibem o processo de recombinação e de padronização na montagem e testes das DSSC.

2.1.3.1 Transferência eletrônica em uma DSSC

O diagrama de energia mostrado na Figura 3 demonstra o processo de transferência eletrônica em uma DSSC. Quando o corante absorve os fótons provenientes da radiação solar, os elétrons mudam do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO), para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO), conforme Figura 3 (1), em seguida, os elétrons no corante com nível de energia superior ao da banda de condução do semiconductor, inicia-se a transferência de elétrons para as nanopartículas mesoporosas do semiconductor, reação mostrada na Figura 3 (2). Os elétrons injetados se difundem com nanopartículas do semiconductor, Figura 3 (3), e alcançam a camada condutora do substrato e chegam ao circuito externo, na forma de corrente elétrica fornecida pela célula DSSC, Figura 3 (7). No entanto, é possível ocorrerem processos de recombinação de cargas, onde elétrons podem ser capturados nas nanopartículas do semiconductor, retornando ao corante oxidado, conforme mostrado na Figura 3

(4), ou reduzindo o tri-iodeto do eletrólito, Figura 3 (5). Na Figura 3 (6) o corante é reduzido pelo par redox que compõem o eletrólito (um íon iodeto). Através dos elétrons que chegam no contra eletrodo, provenientes do circuito externo, tem-se o processo de redução do eletrólito, reação mostrada na Figura 3 (8) (ANDUALEM; DEMISS, 2018; BAXTER, 2012; KONG; DAI; WANG, 2007; MEHMOOD et al., 2014; NAZEERUDDIN; BARANOFF; GRÄTZEL, 2011; PALOMARES et al., 2003; RHO et al., 2015).

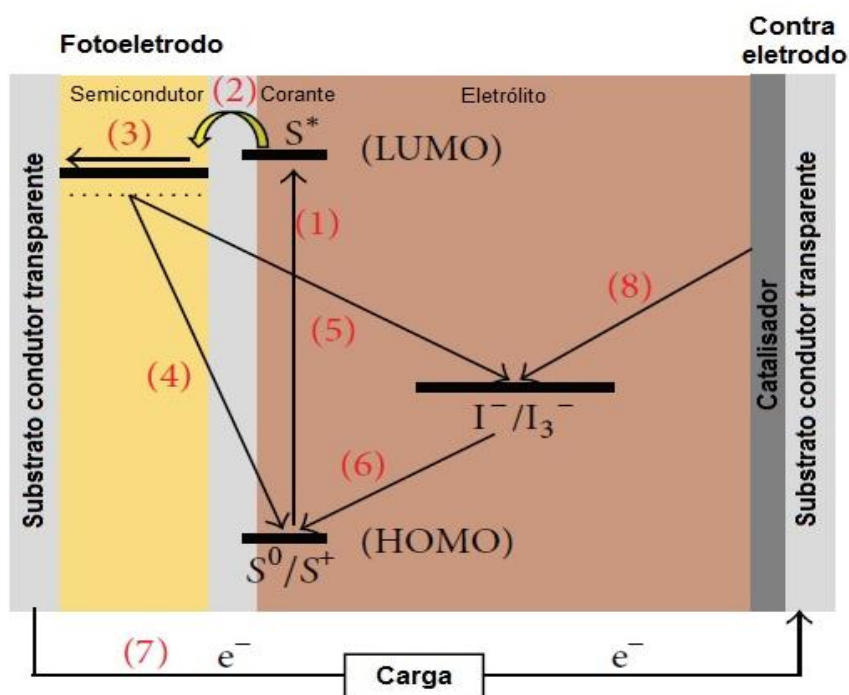


Figura 3 – Esquematização do processo de transferência eletrônica em uma DSSC.
Fonte: Adaptada de Rho et al., (2015).

Chu et al. (2016) afirma que a inibição da recombinação de carga, como mencionado no parágrafo anterior, é um dos meios mais eficazes para melhorar a performance fotovoltaica de uma DSSC. Logo é possível melhorar o desempenho das DSSC modificando a interface do fotoeletrodo, analisando formas para suprimir a recombinação de cargas do sistema semicondutor/corante/eletrólito, inibindo o surgimento de correntes indesejadas, também chamadas de correntes escuras, originadas pelo fluxo reverso da carga dada pela recaptura do elétron pelo eletrólito ou corante (KAY; GRÄTZEL, 2002; PALOMARES et al., 2003). Consequentemente, estudos para reduzir a recombinação de cargas são importantes e de legítimo desenvolvimento (YANG; CHEN; LAI, 2012).

2.1.3.2 Espessura da camada semicondutora

No tópico 2.1.3.1, foram apontados, sucintamente, possíveis problemas de recombinação durante o processo de transferência eletrônica em uma DSSC. Outro fator que pode interferir na eficiência de uma DSSC é a espessura da camada semicondutora (KHALIFA et al., 2020). Pensando em aumentar o nível de ancoragem do corante e, conseqüentemente, em uma geração de fotocorrente maior, uma camada semicondutora mais espessa favoreceria a melhora destes índices. Porém, uma camada excessivamente grossa ocasionará uma resistência ao transporte de carga, ocasionando recombinação dos elétrons foto-excitados, consecutivamente reduzindo a eficiência do dispositivo (DOMTAU et al., 2017).

Logo, é muito importante a obtenção de uma camada otimizada, ou seja, não muito fina e nem muito espessa. Consecutivamente, muitos estudos surgem para investigar a influência da espessura no fotoeletrodo sobre a eficiência de conversão de energia das DSSC (KHALIFA et al., 2020). A seguir serão apresentados alguns estudos que objetivaram pesquisar os impactos da variação da espessura no desempenho dos dispositivos DSSC.

Zhang et al. (2014) variaram a espessura da camada no fotoeletrodo efetuando impressão de 6 a 10 camadas semicondutoras de TiO_2 , com e sem grafeno. Os autores afirmam que a espessura do semicondutor afetou a eficiência do dispositivo, obtendo um melhor rendimento de fotoconversão nas DSSC com 8 camadas serigrafadas, que resultou numa espessura de aproximadamente 11,6 μm . O rendimento relatado, para esta espessura, com camada de TiO_2 foi de 5,52%, elevando para 6,49% com camada de compostos $\text{TiO}_2/\text{Grafeno}$.

Da mesma forma, Domtau et al., (2017) demonstraram o efeito da espessura de uma camada de TiO_2 na eficiência de uma DSSC. Os autores variam a espessura, imprimindo 1 a 4 camadas de TiO_2 , obtendo espessuras de 3,2 μm , 8,2 μm , 13,5 μm e 18,9 μm . A melhor eficiência foi alcançada com uma camada de 13,5 μm , sendo essa de 4,3%. As eficiências das camadas de 3,2 μm , 8,2 μm e 18,9 μm foram, respectivamente, de 2,4%, 3,0% e 2,8%.

O último exemplo aqui comentado, é a pesquisa de Byranvand et al. (2012), na qual os autores depositaram camadas de TiO_2 para elaboração dos fotoeletródos. Os filmes produzidos tinham espessuras de 7 μm , 14 μm e 36 μm , obtendo eficiências de 0,54%, 0,67% e 0,35%, respectivamente. Da mesma forma dos

outros estudos comentados, diferentes índices de eficiência foram obtidos com a variação da espessura, indicando a importância do controle dos valores destas camadas semicondutoras.

2.1.4 Métodos de deposição

Os filmes de uma DSSC podem ser depositados por diferentes métodos, como químicos e físicos. O método de deposição química é mais utilizado em deposição de filmes finos devido ao baixo custo e facilidade de fabricação quando comparado aos métodos físicos (HAMEED et al., 2022). Cada deposição possui parâmetros e caracterizações específicas, que irão influenciar no comportamento do filme quando aplicado em DSSC. A seguir é possível encontrar uma breve descrição de métodos amplamente utilizados em DSSC, como *blade-coating*, *slot-die-coating*, *inkjet printing*, *spin-coating* e *dip-coating*.

2.1.4.1 Blade coating

A deposição via *blade coating* é muito usada em DSSC, por ser de baixo custo, fácil e com pouco desperdício de material. Nesse tipo de técnica, uma certa quantidade de material semicondutor é derramada na frente de uma lâmina ou haste, que se move em linha sobre o substrato em velocidade específica, criando uma película fina (CHERRINGTON; LIANG, 2016; WU et al., 2021). Os parâmetros de fabricação de filmes podem ser ajustados, através da concentração do material semicondutor, folga da lâmina/haste, velocidade da lâmina/haste, o que implicará na possibilidade de obter diferentes espessuras de filmes (BUTT, 2022). Também, as pastas utilizadas devem possuir uma viscosidade adequada para possibilitar um filme uniforme, reproduzível e confiável (CHERRINGTON; LIANG, 2016). Uma das grandes vantagens desse método é a facilidade de ser realizada. Também, industrialmente, é uma técnica fácil de se utilizar e que possibilita utilização em larga escala (BUTT, 2022). A Figura 4 mostra um esquema do método de deposição por *blade coating*.

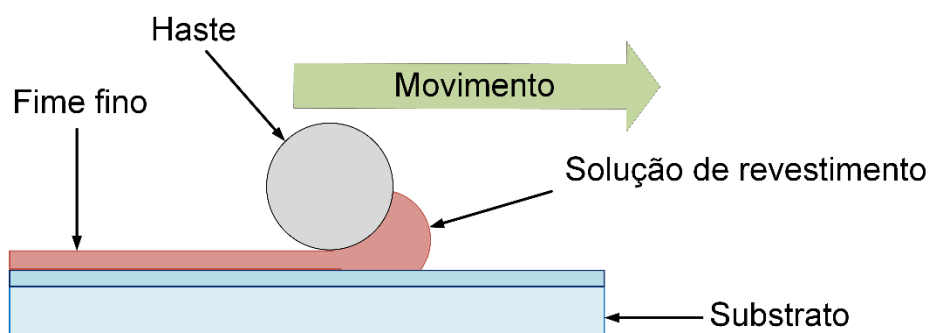


Figura 4 – Método de deposição por *blade coating*.

Fonte: Adaptada de (MUSLIM; HAMZAH; AL-KAWAZ, 2018)

2.1.4.2 *Slot-die-coating* (revestimento por ranhura)

Essa técnica é simples e muito similar ao *blade coating*. A diferença entre elas é que na técnica de revestimento por ranhura a tinta contendo o semiconductor de interesse sai de uma fenda fina entre dois blocos de metal prensados, o que consequentemente consome uma maior quantidade de tinta que a *blade coating* (SCHMIDT-MENDE et al., 2021). Nessa técnica, o material de revestimento é transferido para o substrato sendo forçado para fora do reservatório através de uma ranhura por pressão (CHERRINGTON; LIANG, 2016).

2.1.4.3 *Inkjet printing*

A técnica de impressão de jato de tinta é uma técnica inspirada por impressoras de escritório. Essa técnica é um método sem contato com o substrato, classificado assim como técnica de revestimento e impressão (SCHMIDT-MENDE et al., 2021). Na técnica de impressão de jato de tinta, a tinta é dispensada diretamente de um reservatório para um substrato, utilizando parâmetros pré-definidos, o que possibilita a formação de uma cobertura (CHERRINGTON; LIANG, 2016). Existem duas abordagens para realizar a deposição, como a abordagem térmica e piezoelétrica. Na térmica, a gota de tinta é empurrada para fora do bico quando um pulso de corrente é aplicado ao aquecedor, ocasionando uma rápida vaporização da tinta e aumento da pressão (TUFAIL CHAUDHARY, 2021). Já na piezoelétrica, a tinta é ejetada devido a um aumento do volume dentro do cabeçote da impressora, através de um sinal de pulso de tensão ao elemento piezoelétrico (TUFAIL CHAUDHARY, 2021).

2.1.4.4 *Spin-coating*

A técnica de *spin-coating* é uma técnica onde uma quantidade de material é colocada em um substrato durante um movimento de rotação, espalhando assim o material uniformemente sobre o substrato por meio de força centrífuga, sendo possível controlar velocidade, tempo de rotação, viscosidade da solução utilizada e quantidade de movimento (HAMEED et al., 2022; TEIXEIRA et al., 2020). A técnica permite a obtenção de filmes homogêneos e com espessuras pequenas, além do uso de baixas temperaturas, o que consequentemente reduz o custo da técnica (TEIXEIRA et al., 2020). A Figura 5 ilustra o funcionamento da técnica *spin-coating*, contendo as três etapas principais, de colocação da solução no substrato, rotação do substrato e evaporação do solvente.

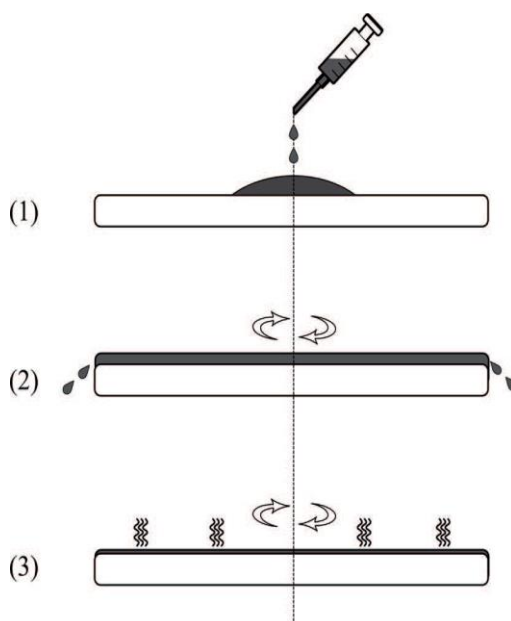


Figura 5 – Técnica *spin-coating*, sendo (1) colocação da solução, (2) rotação do substrato e (3) evaporação do solvente.

Fonte: (TUFAIL CHAUDHARY, 2021).

2.1.4.5 *Dip-coating*

A técnica *dip-coating* é uma técnica de revestimento por imersão, sendo utilizada para a deposição de filmes finos em substratos (SAHOO; MANOHARAN; SIVAKUMAR, 2018). Nessa técnica, o substrato é imerso em uma solução sol-gel contendo o semiconductor de interesse até que esteja completamente coberto com o líquido, é realizada a deposição, o substrato é retirado da solução após um curto intervalo de tempo, acontece a drenagem do material e posteriormente a

evaporação (TUFAIL CHAUDHARY, 2021). As principais forças que são usadas para o processo de revestimento por imersão são força de inércia, arrasto viscoso, força gravitacional e tensão superficial (SAHOO; MANOHARAN; SIVAKUMAR, 2018). Essa técnica depende dos parâmetros utilizados, como velocidade de descida e subida do substrato, tempo de imersão, ciclos de imersão entre outras (TUFAIL CHAUDHARY, 2021). Podem ser depositadas camadas até 1 μm , além da possibilidade de depositar outras camadas sobrepostas (JILANI; ABDEL-WAHAB; HAMMAD, 2017). A Figura 6 ilustra o funcionamento da técnica de *dip-coating*.

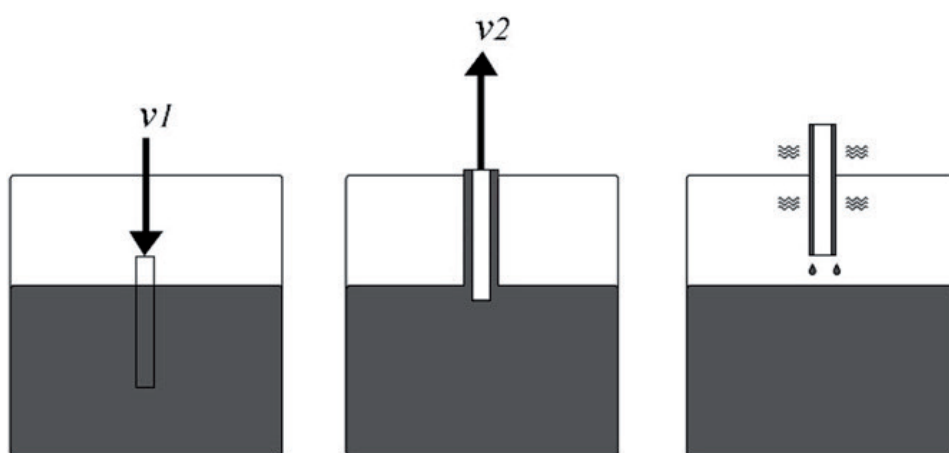


Figura 6 – Deposição por *dip-coating*.

Fonte: (TUFAIL CHAUDHARY, 2021).

2.1.4.6 Equipamento

Na sessão anterior, resumidamente, alguns métodos de deposição foram comentados. Os autores aplicam diferentes técnicas para construção de fotoeletrodos, algumas mais simples e outras mais complexas, envolvendo um número maior de etapas. Independentemente do método escolhido, o intuito é obtenção de uma determinada espessura, com controle e reprodutibilidade (HAMEED et al., 2022). Considerando que um método de deposição menos complexo, com menos etapas no processo de elaboração de fotoeletrodos, possa contribuir mais facilmente para maior disseminação destes dispositivos, tem-se como opção a técnica de *blade coating* que possibilita a obtenção de camadas semicondutoras em um único processo de sinterização (BUTT, 2022).

Na técnica de *blade coating*, pode-se utilizar um bastão para espalhar o semicondutor sobre o substrato condutor transparente, delimitando-se uma área, por

exemplo, com fitas. Desta forma, entre os fatores que podem afetar na espessura, neste processo, estão a força e a velocidade aplicadas no bastão durante o processo de deposição, como ilustrado da Figura 7 (CHERRINGTON; LIANG, 2016; WU et al., 2021). Com intuito de controlar e verificar estes efeitos, em relação aos valores de espessura e de reprodutibilidade do filme, foi projetado um equipamento para deposição automatizada de camadas semicondutoras.

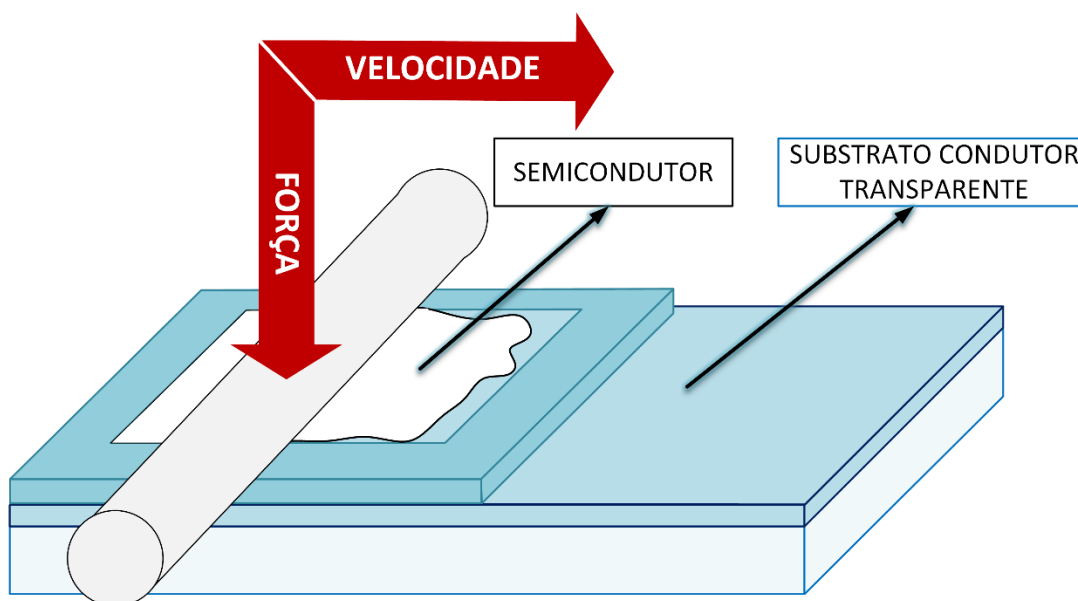


Figura 7 – Técnica de deposição da pasta semicondutora por *blade coating*.

Fonte: Próprio autor.

O equipamento, elaborado pelo autor da tese, conta com um conjunto plataforma linear (Figura 8 (a)), com fuso e trilho de mesa deslizante, conectada a um motor de passo (Figura 8 (b)). O sistema possui um sensor de peso (Figura 8 (c)) para controle da força aplicada. O ajuste de força é executado através de uma plataforma elevatória (Figura 8 (d)), que altera a pressão do bastão (Figura 8 (e)) sobre o substrato transparente posicionado em uma base (Figura 8 (f)). O controle de velocidade e o cálculo da força são executados através de um Arduino, sistema que também conta com um drive de potência e fonte chaveada de 5V/10A. Podemos observar o sistema de controle na Figura 8 (g), onde seleciona-se a velocidade desejada e visualiza-se, através de displays, os valores da força e da velocidade.

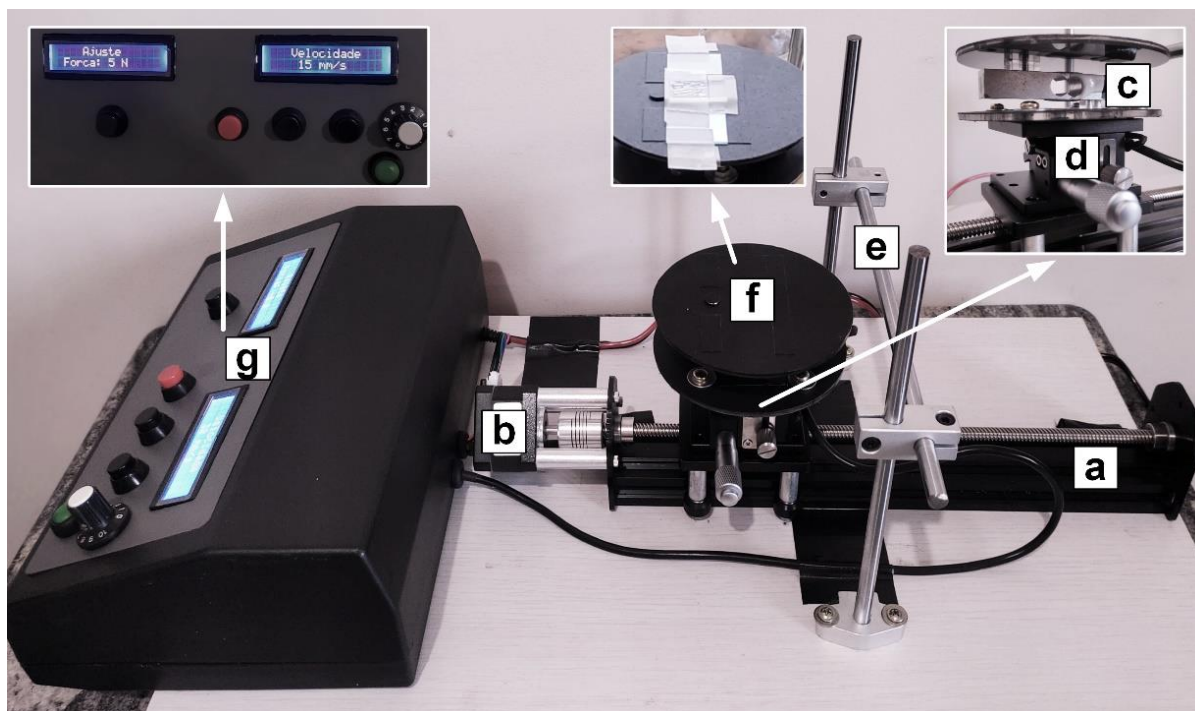


Figura 8 – Equipamento para deposição automatizada da pasta semicondutora.

Fonte: Próprio autor.

O objetivo foi desenvolver um sistema que possibilitasse a elaboração de fotoanodos, com reprodutibilidade da camada semicondutora, e a investigação da influência dos fatores velocidade e força sobre os valores de espessuras obtidos. É importante salientar o desafio para pesquisa dos itens que seriam utilizados, integração destes e elaboração do programa que possibilitasse o funcionamento de todo sistema. Com a conclusão da elaboração do equipamento, foi possível efetuar o estudo para construção do Artigo 2, que poderá ser visto no Item 4.

Também, é importante salientar o custo para obtenção do equipamento, que pode ser visualizado na Tabela 1, sendo este um valor acessível. As informações de índices de reprodutibilidade de outros equipamentos, não são divulgados pelos fabricantes. Isso também ocorre na literatura, onde artigos limitam-se em relatar que uma determinada técnica proporciona bons índices de reprodutibilidade, mas sem informar e detalhar essas informações. Os índices de reprodutibilidade obtidos, após testes, foram bons e estes podem ser visualizados no Artigo 2, Item 4 deste documento.

Tabela 1 – Valores dos componentes para montagem do equipamento.

Item	Valor (R\$)
Conjunto guia linear: atuador 300mm, módulo linear com motor de passo 17HS3401S	263,64
Driver de motor de passo TB6600	80,88
Módulo de fonte de alimentação AC 100-240V - DC 12V 5A 60W	60,55
Plataforma de deslocamento Z, ajuste de altura	187,06
Base para suporte do equipamento 60x30 cm	234,00
Arduino	120,00
Demais componentes	300,00
TOTAL	1246,13

2.2 Métodos estatísticos

Grande parte dos experimentos para delineamento e melhoria de processo envolve variáveis, que muitas vezes são resultado da mudança de um determinado valor ou propriedade. Muitos deparam-se com o problema de analisar e entender um conjunto de dados onde se aplicou a modificação de um parâmetro (MONTGOMERY, 2016). A Análise de Variância é uma técnica muito útil para verificar os efeitos da variação em um determinado parâmetro, permitindo avaliar afirmações baseando-se na comparação das médias populacionais de cada um dos tratamentos (GIESBRECHT; GUMPERTZ, 2014; MONTGOMERY, 2016).

Métodos estatísticos são utilizados para análise e compreensão da variabilidade, ajudando em sua modelagem e tomada de decisão (LOZADA, 2017). Montgomery (2016), afirma que métodos estatísticos podem ser fundamentais nas pesquisas para melhoria da qualidade, sendo eles muito usados na engenharia, utilizando ferramentas baseadas na estatística para lidar com problemas de variabilidade.

Abaixo tem-se, de forma resumida, a descrição da variância e de duas técnicas muito úteis para análise de resultados, a análise de variância simples e a análise de variância multivariada, com foco na técnica fatorial 2^k .

2.2.1 Variabilidade

A importância dos efeitos observados em um experimento, pode ser minimizada se houver uma discrepância nas respostas, quando este for repetido. Logo, a obtenção de uma conclusão confiável será prejudicada existindo grandes distorções nos resultados de uma determinada experiência (HÖLSCHER et al., 2018).

A variabilidade se origina nas diferenças em resultados nos quais se realiza uma determinada observação, podendo ser provocadas por diferenças nos materiais, na maneira como uma atividade é realizada, diferença em fatores ambientais ou em variáveis do sistema (LOZADA, 2017). Na prática, dois elementos ou produtos nunca serão exatamente idênticos, no entanto se a diferença em alguma fonte de variabilidade for grande, poderá ocorrer resultados indesejáveis (MONTGOMERY, 2016).

Um experimento elaborado por Späth et al. (2003), focado especificamente na reprodução de células com grandes áreas, empregaram-se procedimentos altamente automatizados nas etapas de montagem das DSSC, obtendo respostas fotovoltaicas com baixos níveis de variabilidade. O mesmo não ocorreu no experimento de Hölscher et al. (2018), que não utilizou métodos automatizados, relatando que diferentes metodologias para união dos eletrodos resultam em diferentes níveis de variabilidade, uma vez que apresentam uma variação na pressão para união do fotoeletrodo e contra eletrodo, ocasionando diferentes distâncias entre os substratos, consequentemente alterando o volume de eletrólito nas células.

Pode-se definir que a qualidade é inversamente proporcional à variabilidade. Através desta definição é possível perceber a importância do controle da variabilidade, uma vez que reduzir seu índice implicará no aumento da qualidade de um elemento, agregando uma maior confiabilidade a um produto ou a uma determinada pesquisa (MONTGOMERY, 2016).

Além disso, uma variabilidade excessiva de um processo, como a relatada por Hölscher et al. (2018), pode resultar em desperdício, considerando perda de dinheiro, tempo e esforço para eventuais retrabalhos associados a qualidade de um elemento (LOZADA, 2017; MONTGOMERY, 2016). Melhoria de qualidade é a redução da variabilidade nos processos e produtos, logo pode ser vinculada a redução de desperdício (MONTGOMERY, 2016).

Hölscher et al. (2018) relatou a ausência de estudos focados na reprodução das DSSC, enfatizando que a produção de células passa por várias etapas que resultam em uma série de fontes de desvio, podendo aumentar os níveis de variabilidade. Algo também salientado por Späth et al. (2003) é a importância de desenvolver métodos padronizados para deposição uniforme das camadas de semicondutor, sensibilização por corante, inserção do eletrólito e selagem das DSSC. Kim et al. (2014) aponta que processos para controle de espessura da camada do semicondutor proporcionam melhores níveis de reprodutibilidade. Percebe-se, portanto que a padronização das etapas de fabricação das DSSC é relevante para obtenção resultados confiáveis.

2.2.2 Análise de variância simples

A análise da variância simples serve para avaliar resultados, com grupos de observações diferentes, através de um só fator. Considerando um exemplo, a fabricação de um determinado produto através da técnica A e técnica B. Teremos um fator a ser analisado (o produto obtido através da técnica A e da técnica B) e haverá dois diferentes níveis (técnica A e técnica B), que são as maneiras para elaboração do produto, onde cada nível também pode ser chamado de tratamento. Fazendo tratamentos com cinco repetições ou observações, os dados dos testes podem ser esquematizados conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Espessura da camada semicondutora Fotoeletrodos.

Produto	Observações						
	1	2	3	4	5	Totais	Médias
Técnica 1	y_{11}	y_{12}	y_{13}	y_{14}	y_{15}	$y_{1.}$	$\bar{y}_1.$
Técnica 2	y_{21}	y_{22}	y_{23}	y_{24}	y_{25}	$y_{2.}$	$\bar{y}_2.$

Importante frisar que a sequência experimental, seja ordem de elaboração dos produtos ou de execução dos testes, deverá ser aleatória. A aleatorização é muito importante, pois os efeitos de quaisquer variáveis de ruído que possam influenciar no valor do resultado serão aproximadamente equilibradas (MONTGOMERY, 2016).

De acordo com Montgomery (2016), podemos descrever as observações na Tabela 2 pelo modelo estatístico linear

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad \text{Equação 4}$$

em que y_{ij} é uma variável aleatória denotada pela (ij) -ésima observação, μ é um parâmetro comum a todos tratamentos, chamado de média geral, τ_i é um parâmetro associado ao i -ésimo tratamento, denominado efeito do tratamento i , ε_{ij} é o componente do erro aleatório, isso tudo para cada um dos a ($a=2$) tratamentos e n ($n=5$) observações.

A análise de variância ANOVA testa a igualdade das a médias populacionais, sendo também chamado de modelo dos eixos fixos (MONTGOMERY, 2016). Neste caso, a ANOVA será usada para testar a igualdade das médias τ_1 e τ_2 , dos dois tratamentos.

Teremos o seguinte teste de hipóteses

$$H_0: \tau_1 = \tau_2 = 0$$

$$H_1: \tau_i \neq 0 \text{ para pelo menos um } i \text{ (tratamento)}$$

$$\text{Equação 5}$$

onde H_0 é chamada de hipótese nula e H_1 é denominado como hipótese alternativa.

Logo, se a hipótese nula for verdadeira, cada observação consiste em uma média geral μ mais uma componente de erro aleatório ε_{ij} . Isso equivale a dizer que todas observações são tomadas de uma média μ e variância σ^2 . Ou seja, se a hipótese nula for verdadeira, a mudança dos níveis do fator não tem efeito estatisticamente significativo sobre a resposta média.

A variabilidade total nos dados pode ser dividida entre a soma dos quadrados das diferenças entre as médias dos tratamentos e a média geral, e na soma de quadrados das diferenças entre as observações dentro de cada tratamento e a média do respectivo tratamento. Diferença entre médias de tratamentos observadas e a média geral quantificam diferenças entre tratamentos, enquanto diferenças das observações dentro de um tratamento e a média do tratamento podem ser decorrentes apenas de um erro aleatório. Logo temos

$$SQ_T = SQ_{Trat} + SQ_E$$

$$\text{Equação 6}$$

em que

$$SQ_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2 = \text{soma total de quadrados} \quad \text{Equação 7}$$

$$SQ_{Trat} = n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_i - \bar{y}_{..})^2 = \text{soma de quadrados dos tratamentos} \quad \text{Equação 8}$$

$$SQ_E = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{i.})^2 = \text{soma de tratamentos dos erros} \quad \text{Equação 9}$$

A ANOVA é apresentada na Tabela 3, sendo esta chamada de análise de variância. Esta tabela está dividida em soma dos quadrados, graus de liberdade, média quadrática, F_0 e $F_{Crítico}$. Os valores da soma dos quadrados são determinados pelas Equações 7, 8 e 9, já apresentadas. Os graus de liberdade são calculados pelas Equações 10, 11 e 12. A média quadrática é obtida dividindo-se a média quadrática pelo grau de liberdade de cada fonte de variação, conforme Equações 13 e 14. O valor da distribuição F_0 é obtido pela divisão entre a média quadrática dos tratamentos e média quadrática do erro, representado na equação 15. O $F_{Crítico}$ é um valor tabelado, considerando um nível de confiança e de acordo com valores de grau de liberdade do tratamento (Equação 10) e do erro (Equação 11). A análise consiste na comparação entre os valores da distribuição F_0 calculada e de $F_{Crítico}$ determinado, onde se o valor de F_0 for menor ou igual ao $F_{Crítico}$ não teremos diferença, estatisticamente significativa, entre as médias dos valores analisados, não rejeitando a hipótese nula. No entanto, se F_0 for superior ao valor de $F_{Crítico}$ teremos uma diferença significativa entre as médias, descartando a hipótese nula, devendo considerar a hipótese alternativa.

Tabela 3 – Matriz de teste pelo método de ANOVA.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F_0	$F_{Crítico}$
Tratamentos	SQ_{Trat}	$(a - 1) = 3$	MQ_{Trat}	$\frac{MQ_{Trat}}{MQ_E}$	$F_{0,95,(a-1),a(n-1)} = 3,24$
Erro	SQ_E	$a(n - 1) = 16$	MQ_E		
Total	SQ_T	$an - 1 = 19$			

Onde

$$\text{Graus de liberdade dos Tratamentos} = (a - 1) \quad \text{Equação 10}$$

$$\text{Graus de liberdade do Erro} = a(n - 1) \quad \text{Equação 11}$$

Graus de liberdade do Total = $an - 1$ Equação 12

$$MQ_{Trat} = \frac{SQ_{Trat}}{(a - 1)}$$
 Equação 13

$$MQ_E = \frac{SQ_E}{a(n - 1)}$$
 Equação 14

$$F_0 = \frac{MQ_{Trat}}{MQ_R}$$
 Equação 15

Caso a hipótese nula seja descartada ($F_0 > F_{Crítico}$), saberemos que pelo menos algum tratamento trouxe um efeito significativo, resultando em um nível de variabilidade maior. No entanto, não se saberá qual tratamento provocou este efeito, para identificá-lo poderá ser utilizado o processo de Tukey-Kramer, que tem o propósito de verificar quais grupos são diferentes entre si.

2.2.3 Análise de variância multivariada

Planejamentos experimentais estatísticos são utilizados para análise visando a melhoria de processos, entre eles podemos citar os métodos fatoriais (MONTGOMERY, 2016). Ensaios fatoriais permitem estudar uma série de fatores simultaneamente, possibilitando identificar efeitos isolados e efeitos de interação entre os fatores analisados (GIESBRECHT; GUMPERTZ, 2014).

O método fatorial 2^K simplifica a análise de experimentos que propõem a variação de mais de um fator simultaneamente. Por exemplo, considerando um experimento fatorial 2^2 , haverá dois fatores variando em dois níveis, conforme mostra a Tabela 4. Os níveis de cada fator podem ser chamados de “baixo” e “alto” e representados respectivamente como “-1” e “+1” (MONTGOMERY, 2016).

Tabela 4 – Representação dos níveis dos fatores.

FATOR	NÍVEL -1	NÍVEL +1
A	Tratamento A ₁	Tratamento A ₂
B	Tratamento B ₁	Tratamento B ₂

A Tabela 5 apresenta a matriz de testes, considerando o exemplo de um experimento fatorial 2^2 , detalhando os níveis. Esse planejamento possui 4 combinações fator-nível ($2^2 = 4$), permitindo que seja efetuada a verificação dos dois fatores de controle (A e B) e da interação entre os fatores de controle (AB).

Tabela 5 – Matriz de teste representando os ensaios relacionados com os fatores de controle AB.

Ensaio	FATOR DE CONTROLE	
	Pré-camada (A)	Camada de Bloqueio (B)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1

Na Tabela 6, está representada a visão geral do experimento, com os fatores de controle A e B utilizados nos ensaios, os tratamentos realizados para o estudo dos efeitos principais e impacto da interação entre os fatores, as repetições executadas, onde cada tratamento, por exemplo, realizado em triplicata e, por fim, o valor da soma dos resultados de cada teste e o valor do cálculo do efeito.

Tabela 6 – Matriz de teste do experimento correlacionando o ensaio com o fator de controle e as interações entre a soma dos seus totais.

DSSC	FATOR DE CONTROLE		PARÂMETROS INTERAÇÕES	TRIPLICATAS			TOTAIS	EFEITO
	A	B		1	2	3		
1	-1	-1	1	y_{11}	y_{12}	y_{13}	1	
2	+1	-1	A	y_{21}	y_{22}	y_{23}	a	A
3	-1	+1	B	y_{31}	y_{32}	y_{33}	b	B
4	+1	+1	AB	y_{41}	y_{42}	y_{43}	ab	AB

Neste exemplo, os efeitos são calculados através da média dos dois valores em seu nível alto (+1) subtraída pela média dos dois valores em seu nível baixo (-1) (MONTGOMERY, 2016). Abaixo tem-se as fórmulas para o cálculo dos efeitos, onde as letras minúsculas são o total das n repetições de cada parâmetro (coluna “TOTAIS” da Tabela 6). As equações 16 e 17 servem para calcular os efeitos principais e a equação 18 estima o efeito da interação entre os parâmetros.

$$A = \bar{Y}_{A+} - \bar{Y}_{A-} = \frac{1}{2n} [a + ab - b - (1)] \quad \text{Equação 16}$$

$$B = \bar{Y}_B - \bar{Y}_{B-} = \frac{1}{2n} [b + ab - a - (1)] \quad \text{Equação 17}$$

$$AB = \frac{1}{2n} [ab + (1) - a - b] \quad \text{Equação 18}$$

Para uma melhor visualização da magnitude do efeito de cada parâmetro, individual ou na interação, pode-se aplicar análise da variância (ANOVA), conforme demonstrado na Tabela 7. Esta tabela é dividida em soma dos quadrados, graus de liberdade, média quadrática, F_0 e $F_{Crítico}$. Através das Equações 19, 20 e 21, calculamos o valor da soma dos quadrados. Como temos dois níveis para cada fator, os valores do grau de liberdade de cada efeito serão iguais a 1. As Equação 22 e Equação 23, servem para calcular, respectivamente, o grau de liberdade do Erro e do Total. A média quadrática é obtida dividindo-se a soma dos quadrados pelo grau de liberdade de cada fonte de variação. O valor da distribuição F_0 é obtido pela divisão entre a média quadrática da respectiva fonte de variação pela média quadrática do erro. O $F_{Crítico}$ é um valor tabelado, ele dependerá do intervalo de confiança escolhido (α) e do grau de liberdade das fontes de variação (Equação 22) e do erro (Equação 23).

$$SQ_A = \frac{[a+ab-b-(1)]^2}{n2^k} \quad \text{Equação 19}$$

$$SQ_B = \frac{[b+ab-a-(1)]^2}{n2^k} \quad \text{Equação 20}$$

$$SQ_{AB} = \frac{[ab+(1)-a-b]^2}{n2^k} \quad \text{Equação 21}$$

$$\text{Graus de Liberdade do Erro} = 2^K(n-1) \quad \text{Equação 22}$$

$$\text{Graus de Liberdade do Total} = n2^K - 1 \quad \text{Equação 23}$$

A análise ANOVA, Tabela 7, constitui-se na comparação entres os valores da distribuição F_0 e de $F_{Crítico}$, onde se o valor de F_0 for maior que o $F_{Crítico}$ o efeito será significativo. Assim, quanto mais superior for F_0 , ultrapassando o valor de $F_{Crítico}$, maior será a influência da respectiva fonte de variação.

Tabela 7 – Matriz de teste pelo método de variâncias.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F_0	$F_{Crítico}$
A	SQ_A	$(a' - 1) = 1$	MQ_A	$\frac{MQ_A}{MQ_E}$	$F_{\alpha, (a-1), 2^k(n-1)}$
B	SQ_B	$(b' - 1) = 1$	MQ_B	$\frac{MQ_B}{MQ_E}$	$F_{\alpha, (a-1), 2^k(n-1)}$
AB	SQ_{AB}	$(a'-1)(b'-1)=1$	MQ_{AB}	$\frac{MQ_{AB}}{MQ_E}$	$F_{\alpha, (a-1), 2^k(n-1)}$
Erro	SQ_E	$2^K(n-1) = 8$	$MQ_E = \frac{SQ_E}{2^k(n-1)}$		
TOTAL	SQ_T	$n2^K - 1 = 11$			

2.2.4 Gráficos para visualização da variabilidade

Para uma melhor visualização das diferenças de variabilidade entre os tratamentos, pode ser aplicado uma avaliação gráfica dos resultados. Entre eles, tem-se o diagrama de caixa, ilustrado na Figura 9, cujo gráfico pode nos mostrar informações como tendência central, variabilidade, afastamento da simetria e identificação de observações muito afastadas (valores atípicos ou, em inglês, *autliers*). São gráficos muito úteis para comparação entre conjuntos de dados, tendo uma fácil interpretação visual (MONTGOMERY, 2016).

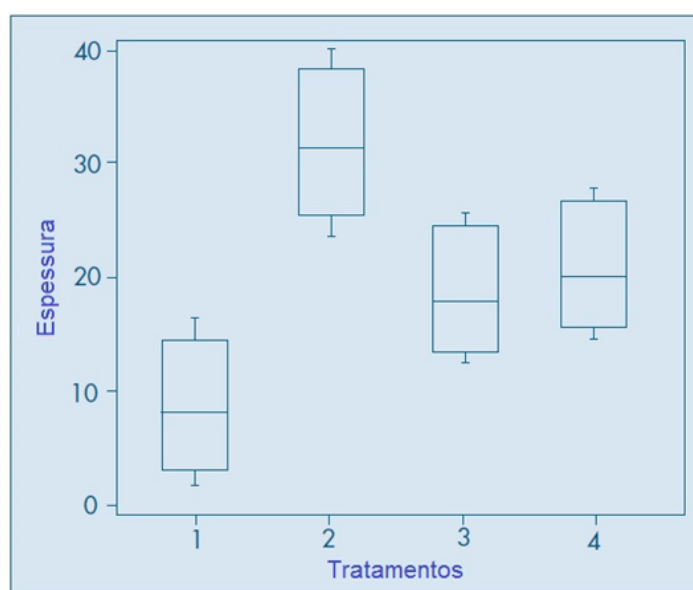


Figura 9 – Diagramas de caixa para avaliação dos experimentos.
Fonte: Adaptada de (MORETTIN; BUSSAB, 2010).

Outro exemplo é o gráfico de controle mostrado na Figura 10, que pode ser aplicado para verificar características das amostras. Este gráfico é constituído de uma linha central (LC) e delimitando limites superior e inferior (LSC e LIC). A linha central representa onde a resposta do processo deveria estar se não estivessem presentes fontes de variabilidade. Os limites de controle são determinados através de fórmulas estatísticas. Este gráfico de controle pode ser aplicado em variáveis de saída de um determinado sistema, tornando-se muito útil para identificar eventuais fontes variáveis, que possam causar distorções nas respostas e, consequentemente, gerando valores fora dos limites de controle (MONTGOMERY, 2016).

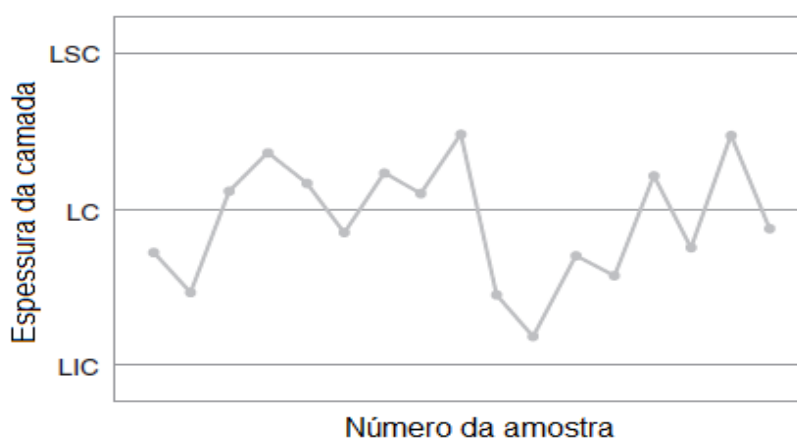


Figura 10 – Controle gráfico dos experimentos.
Fonte: Adaptada de (MONTGOMERY, 2016).

3 Capítulo 1 – Utilizar a estatística para analisar modificações simultâneas de parâmetros de uma DSSC

O conteúdo desse capítulo apresenta uma adaptação do artigo intitulado “A statistical study of assembly parameters modifications effects on the photovoltaic response of dye-sensitized solar cells”, com autoria de Vitor Goetzke, Cátia L. Ücker, Luciano T. Gularte, Cristian D. Fernandes, Mário L. Moreira, Sergio Cava, Pedro L. G. Jardim, Rubens C., Cristiane W. Raubach, publicado na revista Journal of Electronic Materials. O artigo aborda o estudo dos efeitos da variação de três parâmetros, simultaneamente, sobre o resultado fotovoltaico das DSSC utilizando o método design fatorial 2^k .

Referência: J. Electron. Mater., 2021, 50, 6149–6158 (GOETZKE et al., 2021)

doi: 10.1007/s11664-021-09136-8

Journal of Electronic Materials
<https://doi.org/10.1007/s11664-021-09136-8>

ORIGINAL RESEARCH ARTICLE



A Statistical Study of Assembly Parameter Modifications Effects on the Photovoltaic Response of Dye-Sensitized Solar Cells

Vitor Goetzke¹ · Cátia Liane Ücker¹ · Luciano Timm Gularte² · Cristian Dias Fernandes¹ · Mário Lúcio Moreira¹ · Sergio da Silva Cava¹ · Pedro Lovato Gomes Jardim¹ · Rubens Camaratta¹ · Cristiane Wienke Raubach¹

Received: 22 March 2021 / Accepted: 20 July 2021
© The Minerals, Metals & Materials Society 2021

3.1 Abstract

Strategies for improving the performance of solar cells have been the focus of several researchers. The evaluation of the effects resulting from the variation in assembly parameters was the approach adopted in this study. Three construction parameters of a dye-sensitized solar cell were varied, and an experimental factorial design method was used to analyze these modifications simultaneously, verifying the photovoltaic results. The modifications were conducted for the semiconductor area (Factor A), substrate area (Factor B), and semiconductor composition (Nb_2O_5 with/without TiO_2) (Factor C). The curves of the current density versus voltage ($J - V$) were analyzed to evaluate the effects of the variations of each parameter and their combined interactions. The change related to the semiconductor composition (Factor C) was statistically significant, being relevant to improve the photovoltaic parameters evaluated. The current density, on average, increased 93.12% in the cells with the change in the semiconductor composition. Similarly, the average increase in open-circuit voltage in the respective cells was 28.71%. The reason that Factor C was predominant was attributed to the uniformity of the semiconductor layer observed by results of scanning electron microscopy (SEM).

3.2 Introduction

Solar cells demonstrate to be a good alternative for generating electricity, as they are clean sources of energy (GHOSH et al., 2011). Crystalline silicon is currently the main compound used in solar cells (JIU et al., 2006; PANDEY et al., 2016). However, due to the high cost of silicon, new types of semiconductors and different processing methods are being investigated to obtain low-cost solar cells (GULARTE et al., 2020; O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; SIVAKOV et al., 2009; WADIA; ALIVISATOS; KAMMEN, 2009).

In 1991, Grätzel developed dye-sensitized solar cells (DSSC) using TiO_2 nanoparticles and a dye monolayer, in a regenerative photoelectrochemical process (CHEN et al., 2001; GHOSH et al., 2011; O'REGAN; GRÄTZEL, 1991). DSSC consists of five main components: a transparent conductive substrate deposited onto a glass surface (commonly a glass coated with FTO fluorine-doped tin oxide), a

semiconductor compound, a dye sensitizer, an electrolyte, and a counter electrode (HAGFELDT et al., 2010; ITO et al., 2008; REDDY et al., 2014). Complex interactions occur between DSSC components, particularly in the semiconductor/dye/electrolyte system, and can affect cell performance. Therefore, an investigation on the DSSC assembly parameters is relevant to understand the factors that can affect the behavior of the cells, thus contributing to the advancement of DSSC technology (GHOSH et al., 2011; HAGFELDT et al., 2010; ITO et al., 2008).

Developing a high-performance DSSC is still a challenge, requiring greater agility in identifying the limitations caused by the assembly parameters. Different researchers have attempted to overcome the challenge of obtaining improved cells by investigating factors such as semiconductor materials, size of active and substrate areas, quasi-solid and liquid electrolytes for solar module designs that feature good sealing, low ohmic losses, harvest photons, and stability long term (ESCALANTE et al., 2016; MASHREGHI; BAHRAMI MOGHADAM, 2016; PUTRI; NUROSYID; SUPRIYANTO, 2017; RAMASAMY et al., 2007; YE et al., 2015). The FTO area and the semiconductor active area can influence the performance of the DSSC. Putri et al. (PUTRI; NUROSYID; SUPRIYANTO, 2017) studied different sizes of FTO areas and active areas, evaluating their photovoltaic response, where large sizes of conductive substrates caused efficiency losses. Mashreghi and Moghadam (MASHREGHI; BAHRAMI MOGHADAM, 2016) also investigated different sizes of the active area of the photoanode, showing the dependence of the active area on photovoltaic performance.

Charge recombination is another effect that limits the effective increase in the efficiency of DSSC systems (CHU et al., 2016; LI et al., 2016; YEOH; CHAN, 2019; YU et al., 2009). Research indicates that modifying the semiconductor layer of a DSSC can improve photovoltaic performance and reduce recombination (DATTA et al., 2020; VALERIO et al., 2019). Among a wide range of semiconductors that can be used in DSSC, Nb_2O_5 , which has similar properties as TiO_2 , is considered thermodynamically and chemically stable and has a wide bandgap range of 3.1–4.0 eV (LOPES et al., 2014; ÜCKER et al., 2019). The photovoltaic response is also favored, because niobium is a great electron donor, thus facilitating the conduction of electrons (ÜCKER et al., 2021a).

To understand and identify the processing methods to improving DSSC performance, different experimental tests should be carried out, as the assembly

components of a DSSC can affect the photovoltaic response. Experimental design is a technique that can be used to improve the process, as it is possible to understand the variables involved (FERREIRA et al., 2018; KESSAISSIA et al., 2020). The factorial design of experiments allows an investigation of multiple factors simultaneously, and it is possible to verify both isolated and interaction effects (ANDRADE NETO et al., 2019; GIESBRECHT; GUMPERTZ, 2014; KERMANIHA et al., 2016; NETO et al., 2020; QOURZAL et al., 2014). Also, the study allows evaluating the statistical significance of the effects of the factors involved, thus offering reliable information to the process (RONCONI; ALVES; BRUNS, 2009). This leads to an optimization of the processing methods, through the minimization of experiments (RONCONI; ALVES; BRUNS, 2009).

Thus, considering that studies involving simultaneous changes in the assembly parameters of a DSSC, associated with an experimental design for the investigation of the main effects and their interactions, were not found in the literature, and realizing that this study is important to reduce experimental tests, the objective of this work was to demonstrate, through a statistical method, the photovoltaic behavior of the DSSC more quickly against the modification of different parameters. For this, three assembly parameters were tested, these being the semiconductor area (1 and 0.5 cm²), the FTO area (3.75 and 1.875 cm²), and the semiconductor modification by mixing two semiconductors (Nb₂O₅ and Nb₂O₅+TiO₂). In analyzing the results, the 2^k factorial statistical planning method was used to evaluate the three modifications simultaneously. The effects of the changes of each factor, as well as their combined interactions on the open-circuit voltage (V_{oc}) and short-circuit current density (J_{sc}) of the photovoltaic cells, are analyzed.

3.3 Materials and methods

3.3.1 Experimental planning

A 2^k factorial design was adopted for the experiments. Three factors varying in two levels, and thus eight factor-level combinations, were defined in the design. Factor A concerns the semiconductor deposited area; Factor B concerns the FTO-glass area and Factor C concerns the semiconductor paste. The semiconductors used in this work were Nb₂O₅ and TiO₂. Nb₂O₅ was prepared through a microwave-assisted hydrothermal synthesis using NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)] as the precursor at

130 °C, as described in a study by Ücker et al. (ÜCKER et al., 2019). The powder was not heat-treated because the untreated form produces better photovoltaic results (ÜCKER et al., 2019). Commercial TiO₂, Degussa P25 (Synth), was adding 10% for testing the semiconductor mixture. Table 1 shows the treatments adopted for each level of the investigated factors, where the semiconductor area (Factor A) had two levels defined at 1 cm² (Level -1) and 0.5 cm² (Level +1). The FTO area (Factor B) levels were 3.75 cm² (Level -1) and 1.875 cm² (Level +1), and finally, the semiconductor composition (Factor C) was determined using only Nb₂O₅ (Level -1) and Nb₂O₅ added to TiO₂ (Level +1). In Figure 1, it is possible to visualize the variation of these factors and the DSSC numbering adopted.

Table 1 – Representation of the levels of Factors A, B, and C

FACTOR	LEVEL -1 (LOW)	LEVEL +1 (HIGH)
A = Semiconductor Area	1 cm ²	0.5 cm ²
B = FTO Area	3.75 cm ²	1.875 cm ²
C = Semiconductor	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ + TiO ₂

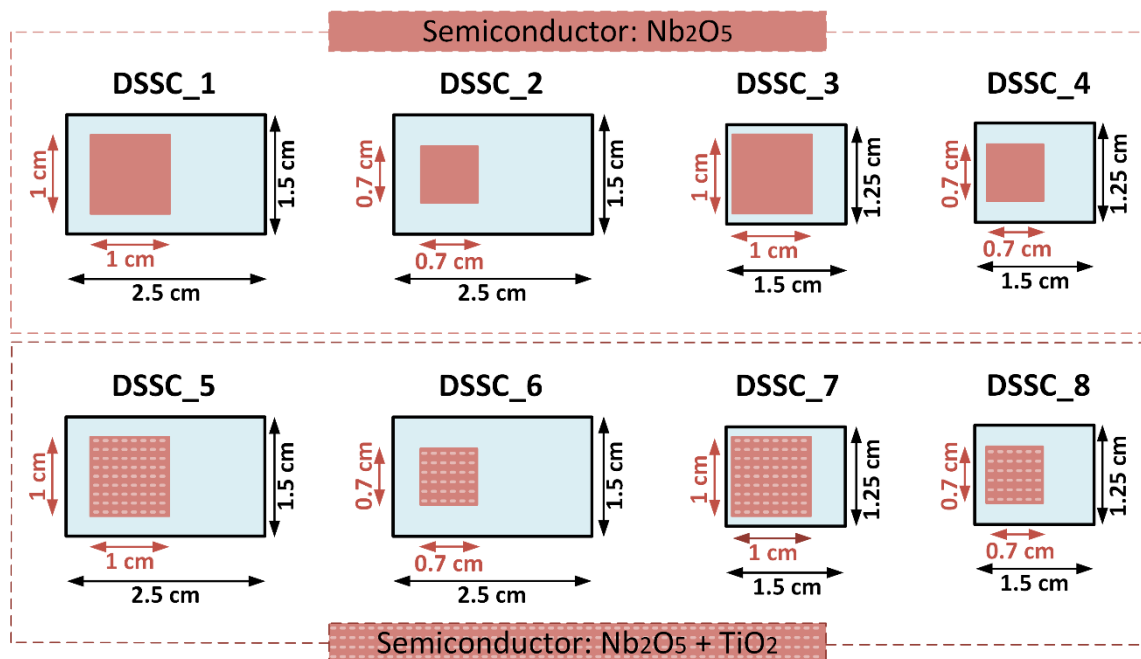


Figure 1 – Typical layout of the levels and related design factors in the DSSC.

Table 2 shows the overview of the experiment, where it is possible to check the levels of design Factors A, B, and C. Additionally, the treatments for analyzing the

main effects and the interaction effects between the factors, the repetitions performed (in which each treatment was triplicated), the sum of each test results, and the calculated values of the effects, can be analyzed. From this table, there is information about the effect produced by the variation of a given factor or by the possible interactions between the factors, where for example if a particular treatment produced an effect with a negative sign, it means that there was a reduction in performance, in the same way, if we have a positive signal effect, the treatment was beneficial for the photovoltaic response of the cell. Therefore, with Table 2 (EFFECTS column), it is possible to analyze whether the main effects and the interaction effects between the factors cause reductions or gains in photovoltaic responses and, also, the magnitude of each effect (the larger the value module of the effect, the greater will be its impact concerning other effects of lesser value), however, it will not be possible to conclude whether the variation of a given parameter is statistically significant, for this purpose the analysis of variance was used.

Table 2 – Experimental test matrix correlating the assay with design factors and the interactions between the sum of their totals

DSSC	DESIGN FACTORS			PARAMETERS INTERACTIONS	TRIPLICATES			TOTALS	EFFECTS
	A	B	C		1	2	3		
1	-1	-1	-1	1	y_{11}	y_{12}	y_{13}	1	
2	+1	-1	-1	A	y_{21}	y_{22}	y_{23}	a	A'
3	-1	+1	-1	B	y_{31}	y_{32}	y_{33}	b	B'
4	+1	+1	-1	AB	y_{41}	y_{42}	y_{43}	ab	AB'
5	-1	-1	+1	C	y_{51}	y_{52}	y_{53}	c	C'
6	+1	-1	+1	AC	y_{61}	y_{62}	y_{63}	ac	AC'
7	-1	+1	+1	BC	y_{71}	y_{72}	y_{73}	bc	BC'
8	+1	+1	+1	ABC	y_{81}	y_{82}	y_{83}	abc	ABC'

Below, the formulas for calculating each effect can be seen, where n is the number of repetitions of each DSSC model and the other values (lowercase letters) are taken from the TOTALS column of Table 2. The main effects can be calculated using Eqs. 1–3, being estimated by the average of the treatment combinations at the high level (+1) subtracting the treatment combinations at the low level (-1). The

interaction effects can be calculated using Eqs. 4–7 (LUNDSTEDT et al., 1998; MONTGOMERY, 2016; ÜCKER et al., 2021b).

$$A' = \bar{Y}_{A+} - \bar{Y}_{A-} = \frac{1}{4n}[a + ab + ac + abc - b - c - bc - (1)] \quad (1)$$

$$B' = \bar{Y}_{B+} - \bar{Y}_{B-} = \frac{1}{4n}[b + ab + bc + abc - a - c - ac - (1)] \quad (2)$$

$$C' = \bar{Y}_{C+} - \bar{Y}_{C-} = \frac{1}{4n}[c + ac + bc + abc - a - b - ab - (1)] \quad (3)$$

$$AB' = \frac{1}{4n}[ab + (1) + abc + c - a - b - bc - ac] \quad (4)$$

$$AC' = \frac{1}{4n}[ac + (1) + abc + b - a - c - ab - bc] \quad (5)$$

$$BC' = \frac{1}{4n}[bc + (1) + abc + a - b - c - ab - ac] \quad (6)$$

$$ABC' = \frac{1}{4n}[abc - bc - ac + c - ab + b + a - (1)] \quad (7)$$

The analysis of variance (ANOVA) was used to determine and better visualize the effect and magnitude of each parameter, checking whether it is statistically significant, as shown in Table 3. Table 3 comprises the sum of squares, degrees of freedom, quadratic mean, and f_0 and F -Test distribution. F -Test is a tabulated value and, for a 99% confidence interval, it has a value of 8.53 ($f_{0.01,1,16}$) in this study. The analysis involves comparing the values of the calculated distribution of f_0 and the determined F -Test. If f_0 is less than or equal to F -Test, the effect will be statistically insignificant. However, the higher the value of f_0 exceeding the F -Test value, the higher the influence of the respective source of variation (LOZADA, 2017; MONTGOMERY, 2016).

Table 3 – Test matrix using the variance method

Source of Variation	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Mean Square	f_0	F-Test
A	SS_A	$(a' - 1) = 1$	$MS_A = \frac{SS_A}{(a' - 1)}$	$\frac{MS_A}{MS_E}$	$f_{0.01,1,16} = 8.53$
B	SS_B	$(b' - 1) = 1$	$MS_B = \frac{SS_B}{(b' - 1)}$	$\frac{MS_B}{MS_E}$	$f_{0.01,1,16} = 8.53$
C	SS_C	$(c' - 1) = 1$	$MS_C = \frac{SS_C}{(c' - 1)}$	$\frac{MS_C}{MS_E}$	$f_{0.01,1,16} = 8.53$
AB	SS_{AB}	$(a' - 1)(b' - 1) = 1$	$MS_{AB} = \frac{SS_{AB}}{(a' - 1)(b' - 1)}$	$\frac{MS_{AB}}{MS_E}$	$f_{0.01,1,16} = 8.53$
AC	SS_{AC}	$(a' - 1)(c' - 1) = 1$	$MS_{AC} = \frac{SS_{AC}}{(a' - 1)(c' - 1)}$	$\frac{MS_{AC}}{MS_E}$	$f_{0.01,1,16} = 8.53$
BC	SS_{BC}	$(b' - 1)(c' - 1) = 1$	$MS_{BC} = \frac{SS_{BC}}{(b' - 1)(c' - 1)}$	$\frac{MS_{BC}}{MS_E}$	$f_{0.01,1,16} = 8.53$
ABC	SS_{ABC}	$(a'-1)(b'-1)(c'-1)=1$	$MS_{ABC} = \frac{SS_{ABC}}{(a' - 1)(b' - 1)(c' - 1)}$	$\frac{MS_{ABC}}{MS_E}$	$f_{0.01,1,16} = 8.53$
ERROR	SS_E	$2^k(n - 1) = 16$	$MS_E = \frac{SS_E}{2^k(n-1)}$		
TOTAL	SS_T	$n2^k - 1 = 23$			

Where:

$a' = b' = c' = 2$ (levels of factors A, B and C)

$n = 3$ (number of replicates of the experiment)

$k = 3$ (number of factors)

Similar to the calculation of the main effects and interactions, using the respective combinations of treatment at a high level (+1) and low level (-1) (values in square brackets in Eqs. 1–7, also called contrast), Eqs. 8–14 show the mathematical formulas for calculating the Sum of Squares of the ANOVA (Table 3) (MONTGOMERY, 2016; ÜCKER et al., 2021b).

$$SS_A = \frac{[a+ab+ac+abc-b-c-bc-(1)]^2}{n2^k} \quad (8)$$

$$SS_B = \frac{[b+ab+bc+abc-a-c-ac-(1)]^2}{n2^k} \quad (9)$$

$$SS_C = \frac{[c+ac+bc+abc-a-b-ab-(1)]^2}{n2^k} \quad (10)$$

$$SS_{AB} = \frac{[ab+(1)+abc+c-a-b-bc-ac]^2}{n2^k} \quad (11)$$

$$SS_{AC} = \frac{[ac+(1)+abc+b-a-c-ab-bc]^2}{n2^k} \quad (12)$$

$$SS_{BC} = \frac{[bc+(1)+abc+a-b-c-ab-ac]^2}{n2^k} \quad (13)$$

$$SS_{ABC} = \frac{[abc-bc-ac+c-ab+b+a-(1)]^2}{n2^k} \quad (14)$$

Through electrical characterization tests, values of J_{SC} and V_{OC} are obtained for each DSSC. Hence, Tables 2 and 3 were replicated for the analysis of J_{SC} and V_{OC} results.

3.3.2 DSSC assembly

The first stage of construction involved washing the conductive glass FTO (7 Ω/sq , Sigma-Aldrich) substrates. The cell photoelectrode was prepared using two different viscous pastes; the first paste contained 300 mg of Nb_2O_5 , whereas the second was a mixture of 270 mg of Nb_2O_5 and 30 mg of TiO_2 , corresponding to 90:10 (% w/w), with both pastes containing ethylene glycol, Triton-x 100, and ethanol. The deposition of the pastes on the FTO in the samples was performed by doctor-blade method for delimiting the active areas of 0.5 and 1 cm^2 . Subsequently, a sintering process was conducted in a muffle oven at 450 $^\circ\text{C}$ for 30 min to achieve semiconductor adhesion. Then, sensitization was performed, where each photoelectrode was dipped in a ruthenium N-3 dye for 24 h. A counter electrode was made using graphite to obtain the conductive size of the FTO. After performing these steps, the DSSC was assembled by joining the two electrodes (photoelectrode and counter electrode). The electrolyte used in this study was a potassium iodide/triiodide solution in ethylene glycol. The DSSC, Figure 2, were produced in triplicate.

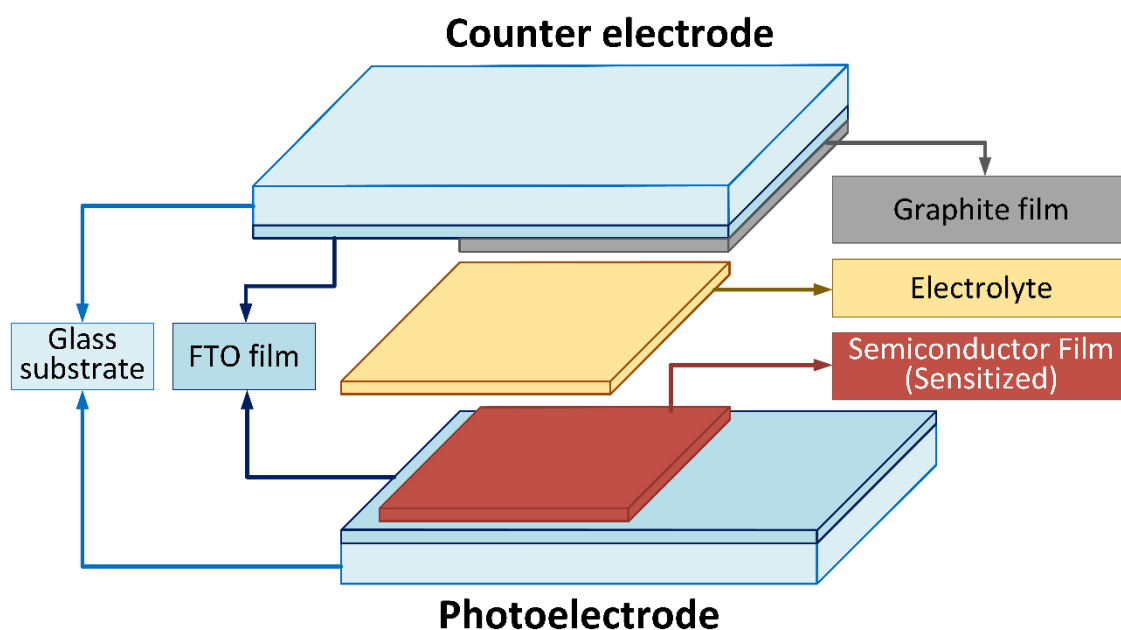


Figure 2 – DSSC layer by layer assembly.

3.3.3 Electrical characterization

The photovoltaic parameters were characterized by measuring each DSSC under 100 mW cm^{-2} illumination and AM 1.5G filter to evaluating J_{SC} and V_{OC} . The tests were performed using a solar simulator (Sciencetech SLB 300A) and a 300 W Xenon lamp together with a potentiostat (VersaSTAT 3 - AMETEK Scientific Instruments).

3.3.4 Scanning electron microscopy characterization

The scanning electron microscopy (SEM) technique was used to analyze the arrangement of the particles adhering to the surface of the semiconductor layer. The samples were prepared on the FTO directly using the doctor-blade method, covering the entire surface area of the FTO substrate. Images of the layers composed of Nb_2O_5 and $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$ were obtained using a scanning electron microscope (JSM-6610LV, JEOL, Japan) operating at 15 kV.

3.4 Results and discussion

Initially, the effects on the V_{OC} and J_{SC} parameters, obtained by varying the main factors and their interactions (see Eqs. 1–7), are shown in Table 4 and Table 5,

respectively. It is possible to see that the variation of Factor C was the one that most influenced the photovoltaic responses of V_{OC} and J_{SC} (bold lines in Table 4 and Table 5) since their values (effect on $V_{OC} = 96.108$ and $J_{SC} = 72.794$) are higher compared to the effects of other factors and interactions. Factor C contributed to the increase in photovoltaic responses in the DSSC (positive sign).

Analyzing Tables 4 and 5, it is possible to know which effects had the greatest impact on photovoltaic responses. It is also identified which factors contributed to the improvement (effect with a positive sign) and which factors impaired (effect with a negative sign) the photovoltaic responses.

Table 4 – Evaluation of the effects of parameter variation on the values of V_{OC} . The bold line is the predominant factor

DSSC	DESIGN FACTORS			PARAMETERS INTERACTIONS	TRIPLICATES V_{oc} (mV)			TOTALS	AVERAGE	EFFECTS
	A	B	C		1	2	3			
1	-1	-1	-1	1	393.00	344.00	324.00	1061.00	353.67	
2	+1	-1	-1	A	411.22	325.00	307.00	1043.22	347.74	-38.456
3	-1	+1	-1	B	333.12	347.00	335.00	1015.12	338.37	-15.239
4	+1	+1	-1	AB	272.32	317.00	319.00	908.32	302.77	-22.936
5	-1	-1	+1	C	443.57	448.07	441.79	1333.43	444.48	96.108
6	+1	-1	+1	AC	405.95	455.17	396.97	1258.09	419.36	-17.692
7	-1	+1	+1	BC	450.68	491.01	483.80	1425.49	475.16	14.891
8	+1	+1	+1	ABC	367.50	449.84	346.60	1163.94	387.98	-8.099

Table 5 – Evaluation of the effects of parameter variation on the values of J_{SC} . The line of the predominant factor is in bold

DSSC	DESIGN FACTORS			PARAMETERS INTERACTIONS	TRIPLICATES J_{sc} ($\mu A/cm^2$)			TOTALS	AVERAGE	EFFECTS
	A	B	C		1	2	3			
1	-1	-1	-1	1	107.00	77.92	85.25	270.17	90.06	
2	+1	-1	-1	A	94.60	94.27	84.66	273.53	91.18	-0.004
3	-1	+1	-1	B	64.91	76.21	65.21	206.33	68.78	-12.538
4	+1	+1	-1	AB	78.97	63.57	73.29	215.83	71.94	7.061
5	-1	-1	+1	C	175.00	164.95	150.00	489.95	163.32	72.794
6	+1	-1	+1	AC	131.31	153.89	159.00	444.20	148.07	-2.148
7	-1	+1	+1	BC	162.59	123.61	150.00	436.20	145.40	7.719
8	+1	+1	+1	ABC	153.44	198.60	117.00	469.04	156.35	6.037

The average $J - V$ (current density versus voltage) curve of each DSSC is displayed in Figure 3, based on the data shown in Tables 4 and 5. The curves of the

DSSC_5, DSSC_6, DSSC_7, and DSSC_8 cells show higher V_{OC} and J_{SC} values, respectively, than the DSSC_1, DSSC_2, DSSC_3, and DSSC_4 cells. In general, it is possible to verify that the DSSC that have the modified Factor C presented better photovoltaic results (V_{OC} and J_{SC}). This has already been verified by analyzing the effects (Tables 4 and 5), showing that Factor C was the one that most influenced the DSSC response.

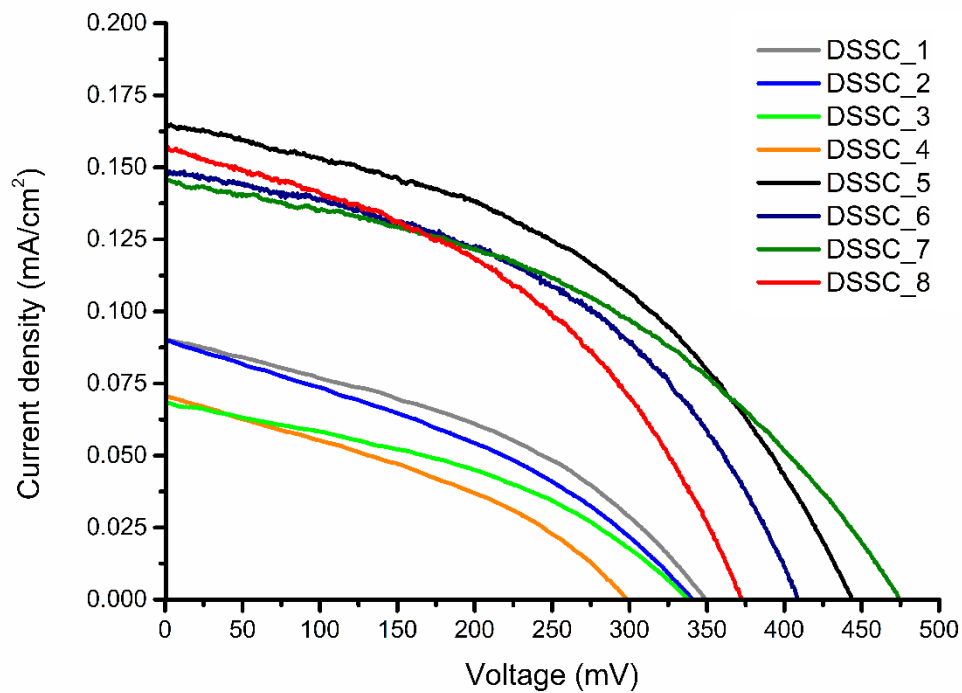


Figure 3 – Mean $J - V$ curves of the triplicate analysis of each DSSC.

The Analysis of Variance (ANOVA), used to visualize whether an effect was statistically significant, individual and interaction (See Table 3 and Eqs. 8–14), was prepared and the results are shown in Table 6 (for V_{OC}) and Table 7 (for J_{SC}). Analyzing Table 6, ANOVA shows that the variation of Factor C (in bold) was the only one that significantly affected V_{OC} values, for a 99% confidence interval, since f_0 (46.42) was higher than the test value $F\text{-Test}$ (8.53). The result was repeated by ANOVA, shown in Table 7, for the J_{SC} results, where only Factor C (in bold) was statistically significant, with a value of f_0 (90.68) greater than the $F\text{-Test}$ (8.53).

Table 6 – Variance method matrix for analyzing the effects on responses V_{OC} . The bolded lines are the predominant factors

Source of Variation	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Mean Square	f_0	F -Test
A	8873.11	1	8873.11	7.43	8.53
B	1393.39	1	1393.39	1.17	8.53
C	55419.91	1	55419.91	46.42	8.53
AB	3156.31	1	3156.31	2.64	8.53
AC	1878.15	1	1878.15	1.57	8.53
BC	1330.42	1	1330.42	1.11	8.53
ABC	393.58	1	393.58	0.33	8.53
ERROR	19101.72	16	1193.86		
TOTAL	91546.59				

Table 7 – Variance method matrix for analyzing the effects on responses J_{SC} . The line of the predominant factor is in bold

Source of Variation	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Mean Square	f_0	F -Test
A	1.04×10^{-4}	1	1.04×10^{-4}	3.00×10^{-7}	8.53
B	943.13	1	943.13	2.69	8.53
C	31793.94	1	31793.94	90.68	8.53
AB	299.13	1	299.13	0.85	8.53
AC	27.67	1	27.67	0.08	8.53
BC	357.51	1	357.51	1.02	8.53
ABC	218.71	1	218.71	0.62	8.53
ERROR	5609.61	16	350.60		
TOTAL	39249.71				

The analysis revealed that the reduction of the semiconductor active area (Factor A) impacted the results of the analyzed cells. By analyzing Table 4 (second line) and Table 5 (second line), it can be observed an effect of -38.456 for V_{OC} and -0.004 for J_{SC} , respectively. It is possible to conclude that the variation of Factor A caused a reduction in V_{OC} and J_{SC} values (negative sign), however, these effects were statistically insignificant, for a 99% confidence interval, since the f_0 value was 7.43 in the V_{OC} analysis (first line of Table 6) and the f_0 value in the J_{SC} analysis was 3.00×10^{-7} (first line of Table 7) were lower than respective values of F -Test (8.53).

The reduction of the FTO substrate area (Factor B) also impacted the results of the analyzed cells. Table 4 (third line) shows an effect of -15.239 for V_{OC} and Table 5 (third line) shows an effect of -12.538 for J_{SC} , indicating that the variation of Factor B caused a reduction in V_{OC} and J_{SC} values (negative sign). In the analysis of

variance for V_{OC} and J_{SC} , an f_0 value of 1.17 (second line of Table 6) and 2.69 (second line of Table 7) was observed, respectively. These f_0 values were lower than the respective F -Test values (8.53). Therefore, for a 99% confidence interval, Factor B did not significantly influence the photovoltaic results of the tested DSSC in this experiment.

It is also important to note that the statistical method revealed that the effects of the interactions between the factors evaluated were not significant for the responses of the V_{OC} and J_{SC} , as shown in Tables 6 and 7, lines of parameters AB, AC, BC, and ABC, since the value of f_0 is less than F -Test.

As demonstrated in the statistical analysis, the variation of Factor C resulted in a significant increase in V_{OC} and J_{SC} . The addition of TiO_2 to Nb_2O_5 may have increased the semiconductor homogeneity, decreased interstices, minimized electron recombination effects, and increased the surface for sensitizer impregnation, enhancing charge transfer. Figure 4 shows the images of the accommodation of the photo electrode particles. Figure 4(a) and 4(b) show the frontal images of the particle accommodation in FTO after the semiconductor layer deposition and sintering processes were performed. It can be seen in Figure 4(a) (containing only Nb_2O_5) that particles with different sizes and shapes exist in Nb_2O_5 . When TiO_2 was mixed with Nb_2O_5 , as shown in Figure 4(b), smaller particle agglomerates were present around the Nb_2O_5 particles. It is believed that the mixture facilitated the filling of the voids, forming a more uniform layer and resulting in the photovoltaic gains mentioned above. Figure 4(c) and 4(d) show a cross-sectional image of both semiconductors, thus confirming that the semiconductor compound made from a mixture of Nb_2O_5 and TiO_2 (Figure 4(d)) had a more homogeneous layer. A more homogeneous layer is important to obtain good electrochemical performance.

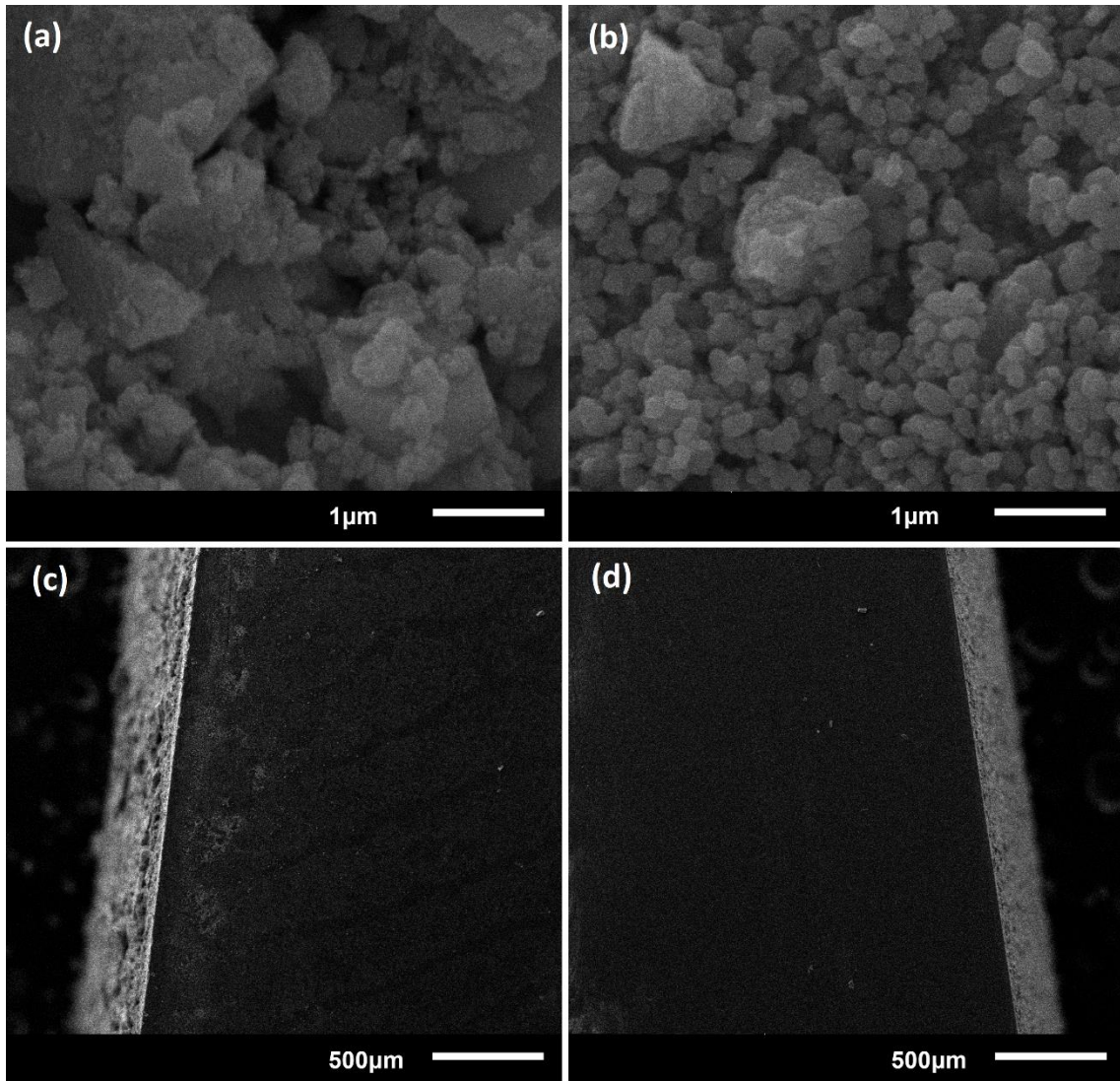


Figure 4 – SEM images of the photoelectrodes used in the DSSC assembly. (a) Front image of Nb_2O_5 semiconductor, (b) Front image of $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$ semiconductor, (c) Cross-sectional image of Nb_2O_5 semiconductor, and (d) Cross-sectional image of $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$ semiconductor.

Some authors explained that blending two semiconductors into photoelectrodes helps to prevent possible charge recombination by improving the DSSC performance. According to Chu et al. (CHU et al., 2016), the inhibition of charge recombination is one of the most effective techniques for improving the photovoltaic performance of DSSC. They highlighted the methods in which mixed grain sizes are used for facilitating charge transfer and inhibiting charge recombination. Ye et al. (YE et al., 2015) stated that photoelectrodes should be used for sensitizer absorption and photostimulated electron transport. Here, a surface area without large unoccupied regions between the grains is required, which enhances

dye impregnation and increases the electron transport rate (ÜCKER et al., 2021a). Kiran and Naveen Kumar (KIRAN; NAVEEN KUMAR, 2018) explained that the increased surface area of a photoelectrode due to the size difference in TiO_2 and Nb_2O_5 nanoparticles enables more dye molecules to bind to the nanoparticles, and correspondingly, increases the J_{SC} and V_{OC} levels. Viomar et al. (VIOMAR et al., 2016) also attributed the increase in J_{SC} to the higher dye adsorption caused by the improved distribution of the TiO_2 and Nb_2O_5 particles, which increases the semiconductor contact surface. Mao et al. (MAO et al., 2016) and Musyaro'Ah et al. (MUSYARO'AH et al., 2017) worked on semiconductors made from mixtures of TiO_2 and SnO_2 and obtained superior photovoltaic results. In both studies, an improvement in the electron transfer process and a reduction in premature electron recombination were reported. The authors attributed this improvement to the more uniform semiconductor layer obtained by mixing these two compounds with distinct particle sizes.

To show the gains due to semiconductor modification, Figure 5 shows a comparison between DSSC pairs only with modified Factor C (cells with the same levels for Factor B and C), showing that the cells produced with $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$ (DSSC 5, 6, 7 and 8) have higher V_{OC} (Figure 5 (a)) and J_{SC} (Figure 5 (c)) values compared to the respective DSSC produced only with Nb_2O_5 (DSSC 1, 2, 3 and 4), producing an average increase of 28.71% in V_{OC} (Figure 5 (b)) and 93.12% in J_{SC} (Figure 5(d)). These increases in V_{OC} and J_{SC} values are noticeable when comparing the $J-V$ curves between these pairs of cells, where only Factor C is changed (Figure 5 (e)).

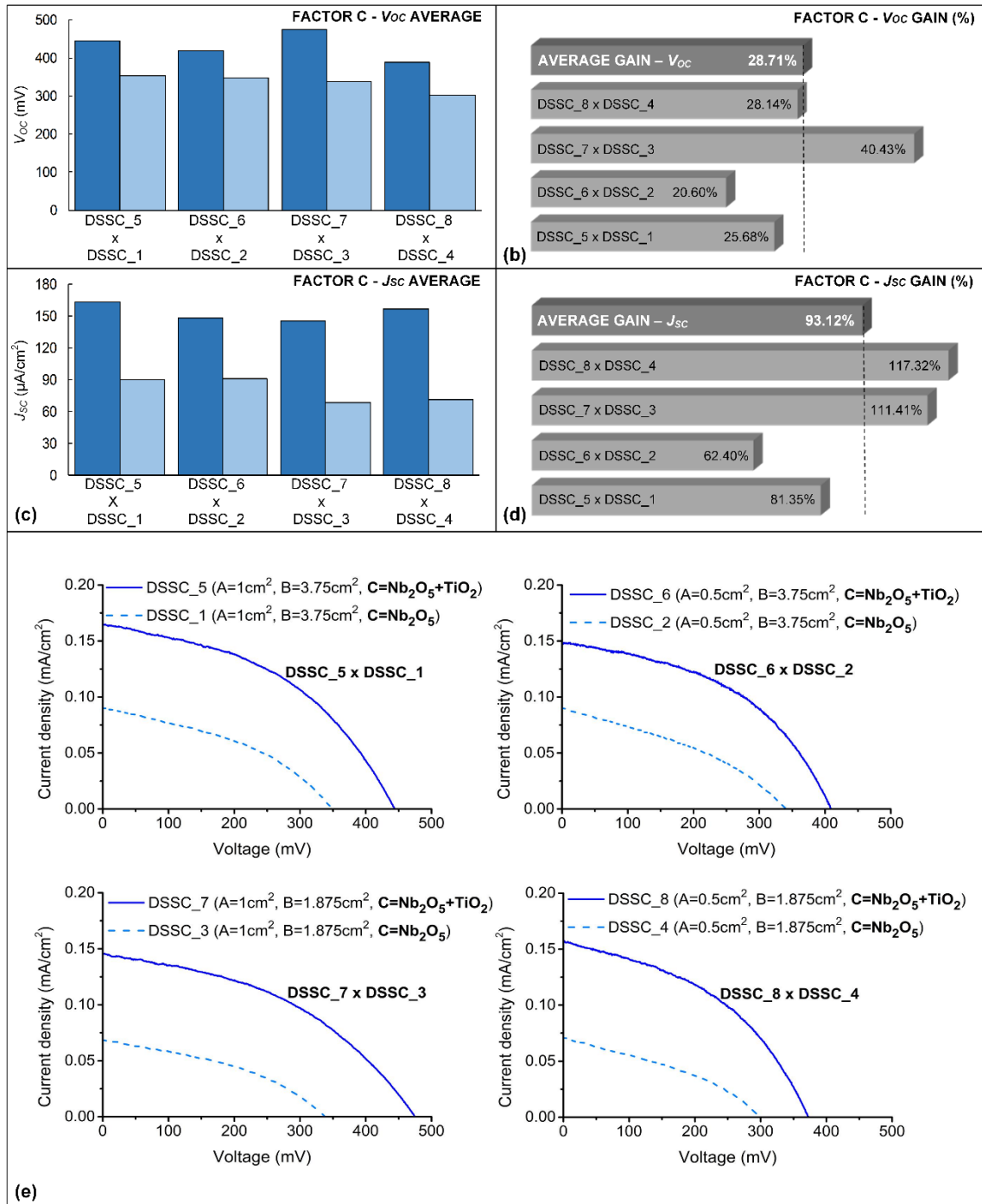


Figure 5 – Effects caused by the variation of Factor C. (a) Evaluation of the results on the V_{OC} values, (b) Gain (%) of V_{OC} in the DSSC, (c) Evaluation of the results on the J_{SC} values, (d) Gain (%) of J_{SC} in DSSC and (e) comparison between DSSC (curve $J - V$).

Figure 6 shows another graph for comparing the effects in the DSSC pairs where only Factor C was varied (cells with and without the combination of two semiconductors), showing the respective improvements on the V_{OC} and J_{SC} values. Photovoltaic gains were observed in all DSSC where TiO_2 was added to Nb_2O_5 .

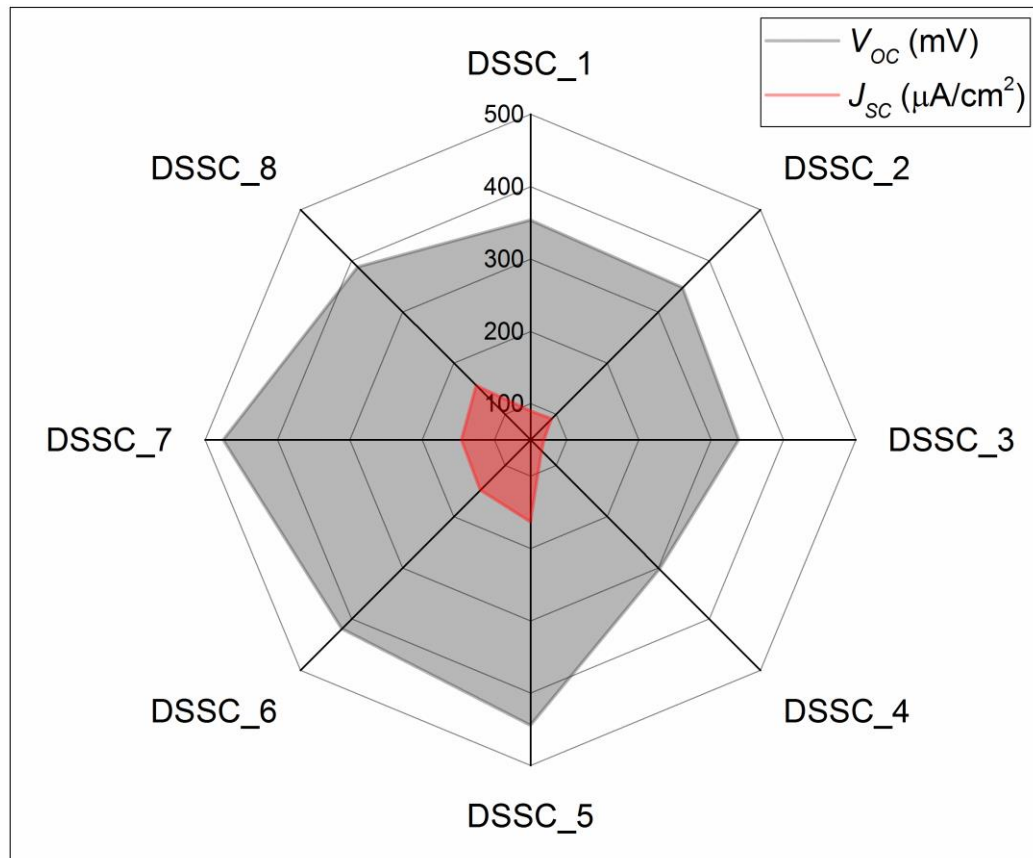


Figure 6 – Radar graph of J_{SC} and V_{OC} mean value of the experimental DSSC under factor C variation.

The statistical method used in this work enabled the development of tests in DSSC implementing more than one modification simultaneously. Baxter [41] states that it is possible to achieve better performance with specific changes in a DSSC, but it is probably possible to achieve higher rates by modifying more cell components simultaneously, which was sought in this work, where, directly and quickly, this statistical method allowed a simultaneous assessment of these changes in DSSC photovoltaic responses. This statistical evaluation provided a better understanding of the variables, making it possible to identify changes that influence the DSSC response, which is promising, since this type of analysis allowed optimization of the process, through the minimization of assembly parameters, laboratory tests and

consequently the decrease in costs. Both the FTO area and the semiconductor active area in the dimensions used in this work did not have a significant impact on the evaluated photovoltaic response, considering a 99% confidence interval. The modification of the semiconductor, considering the addition of 10% TiO_2 to Nb_2O_5 , showed better performance of DSSC, indicating that the mixed particle size methods, applied in this work, facilitate the charge transfer, improving the V_{OC} and the J_{SC} .

3.5 Conclusion

In this study, a factorial statistical method was used, elaborating an experimental project to estimate the variation of three assembly parameters, which were the semiconductor active area, the FTO area, and the semiconductor composition. This statistical method allowed quickly to implement and evaluate the modification of the three factors simultaneously, this being the main objective of this work. The method indicated that the semiconductor modification was statistically relevant to improve the V_{OC} and J_{SC} values, increasing on average 28.71% and 93.12%, of the DSSC elaborated in this work. Tests were performed on eight DSSC models in triplicate, which minimized the effects of uncontrolled variables. The SEM results revealed that a more homogeneous semiconductor layer was obtained with the modification promoted in the semiconductor composition (Factor C), where the photovoltaic gains obtained were attributed to this more uniform layer.

4 Capítulo 2 – Controle da espessura de filmes utilizando um método *blade coating* automatizado

O conteúdo desse capítulo apresenta uma adaptação do artigo intitulado “Study for control of photoanode layer thickness using automated blade coating”, com autoria de Vitor Goetzke, Cátia Liane Ücker, Sergio da Silva Cava, Mateus Meneghetti Ferrer, Mário Lúcio Moreira, Pedro Lovato Gomes Jardim, André Gündel, Luciano Timm Gularte, Cristiane Wienke Raubach, que será submetido na revista Materials Science in Semiconductor Processing. O artigo mostra que a força e a velocidade influenciam e são relevantes para obtenção de espessuras com menores índices de variabilidade, utilizando o método *blade coating*.

4.1 Abstract

Photoanodes for dye-sensitized solar cells - DSSC were manufactured using the blade coating technique, depositing a layer of TiO_2 on glass substrates coated with FTO. The influence of force and velocity variation on the thickness of the prepared TiO_2 films was evaluated. An automated system was used to control the velocity and force applied to the glass substrate during the deposition process. Velocities of 15 mm/s and 45 mm/s were combined, with forces of 1 N and 5 N. Statistical analysis helped in the optimization of parameters aimed at the reproducibility of film thicknesses. The thickness of the TiO_2 films was characterized using a profilometer. The films produced using a force of 5 N and a velocity of 15 mm/s were the ones that presented the lowest value of standard deviation among the evaluated values, resulting in a layer of $5.05 \pm 0.083 \mu\text{m}$, with a coefficient of variation of 2.88%. Using these force and velocity values, films with thicknesses of $9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$ and $14.18 \pm 0.210 \mu\text{m}$ were prepared, with coefficients of variation of 3.49% and 3.32%, respectively. Characterizations using a solar simulator, AFM and UV – vis were carried out to evaluate the behavior of the photoelectrodes with different thicknesses. It was found that the force and velocity applied for semiconductor deposition using the automated blade coating method influenced the thickness variability of these films. AFM images show the obtaining of homogeneous layers. The photovoltaic results varied with the different thickness values of the TiO_2 films, obtaining the best efficiency value (4.06%) with a thickness of $9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$.

4.2 Introduction

Grätzel, with his pioneering work in 1991, developed dye-sensitized solar cells (DSSC) using TiO_2 nanoparticles (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991). The generation of electrical energy in a DSSC, the conversion of solar radiation into electricity, occurs through a regenerative photoelectrochemical process (CHEN; TING, 2013; GHOSH et al., 2011; IGMAN et al., 2021). DSSC are usually assembled in a sandwich structure, consisting of a photoanode, a transparent conductive substrate and a semiconductor compound sensitized through a dye, a counter electrode, made of a transparent conductive substrate and a catalytic material, and an electrolyte between

the photoanode and the counter electrode (CARELLA; BORBONE; CENTORE, 2018; O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; ÜCKER et al., 2019).

Grätzel's work drew the attention of many researchers due to its manufacturing characteristics, framing itself as a clean and low-cost energy source, giving rise to many works investigating the properties and characteristics of DSSC (CARELLA; BORBONE; CENTORE, 2018; GNANASEKAR et al., 2019). Forms of deposition and thickness of the semiconductor layer are among the topics addressed in studies since the efficiency of DSSC depends on factors such as thickness, microstructure, surface roughness and level of anchorage of the dye in the photoelectrode layer (KHALIFA et al., 2020).

Regarding the thickness, a larger surface can favor the absorption of the dye and, consequently, increase the generation of photocurrent (KAO et al., 2009; KHALIFA et al., 2020). However, very thick layers can increase the resistance to charge transport, leading to recombination and thus reducing the DSSC efficiency (CHOI; KIM, 2018; KHALIFA et al., 2020). O'regan and Grätzel (1991) worked with a TiO_2 film thickness of 10 μm and observed good photovoltaic results (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991).

To control the thickness and attempt to obtain reproducibility of the semiconductor layers of the photoanode, researchers have applied several deposition techniques, such as spin coating (SENTHIL; MUTHUKUMARASAMY; KANG, 2013), dip coating (TOE et al., 2021), tape casting (SEDGHI; MIANKUSHKI, 2015), screen printing (BUDA et al., 2017), spray coating (SIMA et al., 2019), and blade coating (RAHMAN et al., 2020).

Obtaining photoanodes at lower costs involves choosing the deposition technique, where the smaller the number of steps and the simpler the process, the greater the chance of cost reduction, helping in the dissemination of cells (KHALIFA et al., 2020). Therefore, in this work, the blade coating method is applied, as it is an easy, low-cost method with little waste of material (WU et al., 2021), study the influence of the relationship between force and velocity on the reproducibility of the TiO_2 layers of the photoelectrodes. It is noteworthy that the closer the thickness values are within a set of measured values, the better the reproducibility (MONTGOMERY; RUNGER, 2018).

The blade coating method is a technique widely used for DSSC coating, where the semiconductor is spread in a delimited region using a rod or a blade

(CHERRINGTON; LIANG, 2016; WU et al., 2021). To evaluate the influence of the force and velocity applied to the rod during the semiconductor deposition process, an automated system was designed to control these variables. Statistical analyses were also used to help evaluate the results.

In the literature, there are works that reveal the influence in the variation of the thickness of the semiconductor film on the photovoltaic results of a DSSC (DOMTAU et al., 2017; KHALIFA et al., 2020; LOKMAN et al., 2019; WANG et al., 2015); however, they do not provide clear information about the reproducibility of the thickness. In this study, we show that force and velocity influence and are relevant for obtaining thicknesses with lower coefficients of variation using the blade coating method.

4.3 Materials and methods

4.3.1 Experimental Planning

To evaluate the effects of force and velocity, as shown in Figure 1, regarding the reproducibility of the thickness of the semiconductor layers of the photoelectrode, using the blade coating method, the sample characteristics (means and standard deviations) of each treatment was evaluated. Table 1 shows the treatments, with their respective force and velocity values, for later verification of the thickness of the layers obtained in each group. The photoelectrodes were performed in triplicate

Table 1 – Test matrix of the force and velocity control experiment.

Treatment	Control	Thickness (μm) - Triplicates			Average (μm)
	Force/Velocity	1	2	3	
1	1 N / 15 mm/s	y_{11}	y_{12}	y_{13}	\bar{y}_1
2	1 N / 45 mm/s	y_{21}	y_{22}	y_{23}	\bar{y}_2
3	5 N / 15 mm/s	y_{31}	y_{32}	y_{33}	\bar{y}_3
4	5 N / 45 mm/s	y_{41}	y_{42}	y_{43}	\bar{y}_4

To assess whether the thicknesses produced were significantly different, analysis of variance (ANOVA) was used with the statistical software Statgraphics. Checking whether the calculated F_0 value is less than the tabulated F- Test value ($f_{0.01, 3, 8} = 7.59$), statistically there is no difference between the thicknesses of the 4 groups, within a confidence interval of 99% (GOETZKE et al., 2021;

MONTGOMERY; RUNGER, 2018; ÜCKER et al., 2023; ÜCKER et al., 2021b). That is, if the F_0 obtained is less than 7.59, the TiO₂ film thicknesses, statistically, do not differ according to the methodology used to assemble the photoelectrodes.

To verify the sample characteristics of the treatments, Table 2 is used, where the values of standard deviation and coefficient of variation will be analyzed. Samples with a better reproducibility index will necessarily have smaller standard deviation and coefficient of variation values, which will result in a smaller range of variation (MONTGOMERY; RUNGER, 2018).

Table 2 – Characteristics of the experimental samples.

Force/Velocity	Standard deviation	Coefficient of variation	Mean variation (µm)	Standard error of the mean
1 N / 15 mm/s	$S_1 = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$	$CV_1 = \frac{S}{\bar{y}} 100\%$	$\Delta y_1 = y_{1+} - y_{1-}$	$SE\ mean = \frac{S_1}{\sqrt{n}}$
1 N / 45 mm/s	$S_2 = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$	$CV_2 = \frac{S}{\bar{y}} 100\%$	$\Delta y_2 = y_{2+} - y_{2-}$	$SE\ mean = \frac{S_2}{\sqrt{n}}$
5 N / 15 mm/s	$S_3 = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$	$CV_3 = \frac{S}{\bar{y}} 100\%$	$\Delta y_3 = y_{3+} - y_{3-}$	$SE\ mean = \frac{S_3}{\sqrt{n}}$
5 N / 45 mm/s	$S_4 = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$	$CV_4 = \frac{S}{\bar{y}} 100\%$	$\Delta y_4 = y_{4+} - y_{4-}$	$SE\ mean = \frac{S_4}{\sqrt{n}}$

Afterwards, a total of 10 photoelectrodes will be assembled, with two different thicknesses, using force and velocity values that provided the lowest coefficient of variation in the previously manufactured photoelectrode films. The objective is to vary the thicknesses while keeping the value of the coefficient of variation low, that is, to obtain films with similar thicknesses in each group. To assess reproducibility, the analyses explained above and shown in Table 1 and Table 2 will be repeated.

4.3.2 Materials

Transparent titanium dioxide (T/SP) paste, platinum catalyst precursor paste (Platinol T/SP), Ruthenizer 535-bisTBA (N719) dye, I⁻/I₃⁻ electrolyte (Iodolyte HI-30) and a 60 µm thick polymer spacer (Meltonix 1170- 60) were purchased from Solaronix. Glass substrates with a 7 Ω/sq FTO coating on one side were purchased from Sigma–Aldrich.

4.3.3 Fabrication of Photoelectrode

To prepare the photoelectrodes, the FTO glass substrates were first cleaned in an ultrasound bath using 1% v/v detergent, distilled water, acetone, and ethyl alcohol for 15 minutes in each step. The technique used for deposition of the TiO_2 paste was blade coating, seeking to investigate the influence of the force and velocity exerted on the rod at the time of making the photoelectrode, as shown in Figure 1.

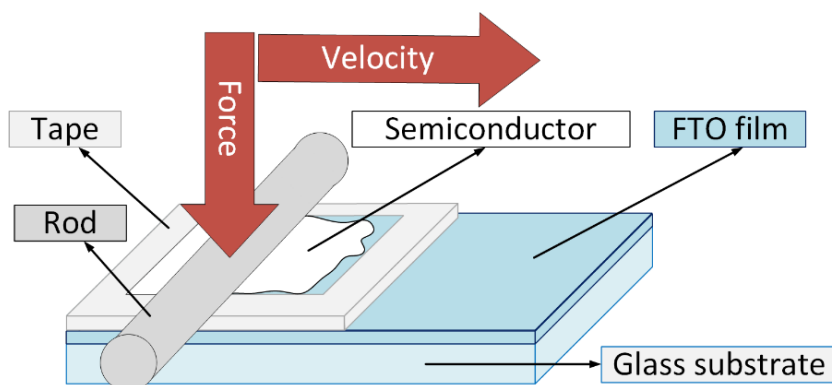


Figure 1 – Blade coating deposition technique.

For the study and control of force and velocity, the equipment shown in Figure 2 was developed. The system has a linear platform with a sliding table rail connected to a stepper motor. Velocity management is performed through stepper motor rotation control (Figure 2a). Force management is performed through a weight sensor (Figure 2b). The intensity of the force is regulated through a platform (Figure 2c). The FTO substrates are fixed on a base placed over the weight sensor (Figure 2d). The force and velocity values are displayed in Figure 2e.

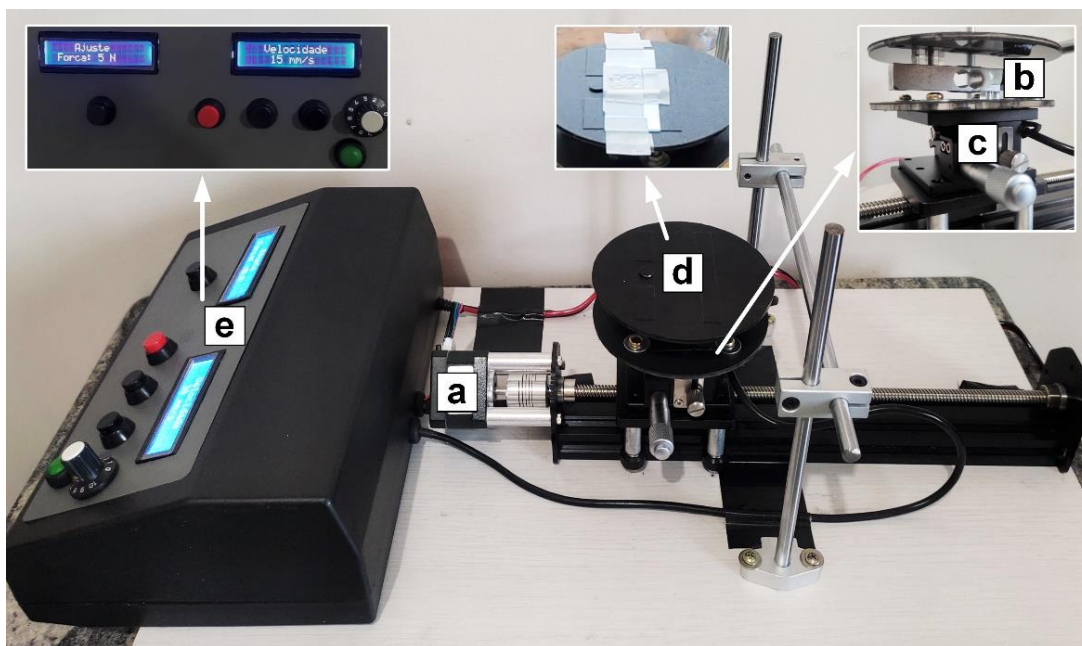


Figure 2 – Equipment for film deposition by blade coating.

With the aim of obtaining thickness values with better reproducibility indices, four combinations of force and velocity intensities were tested: 5N / 45 mm/s, 5N / 15 mm/s, 1N / 45 mm/s and 1N / 15 mm /s. An area of 1 cm² was delimited with adhesive tape, which has a thickness of 50 µm. After the deposition of the TiO₂ semiconductor, using the four different treatments, the sintering process was performed, leaving the photoelectrodes in an oven at 450 °C for 30 minutes.

To analyze the reproducibility of the TiO₂ layers, using values of greater thicknesses, the methodology described above was repeated to manufacture ten more photoelectrodes. For this, the force and velocity values that resulted in layers with a lower standard deviation value were used. The TiO₂ thickness was increased using adhesive tape with thicknesses of 100 µm and 150 µm, making 5 photoelectrodes each. An area of 1 cm² was maintained for the semiconductor layer, and a single process was used to spread the TiO₂ over the FTO glass. Figure 3 provides a better understanding of the different treatments for the elaboration of photoelectrodes.

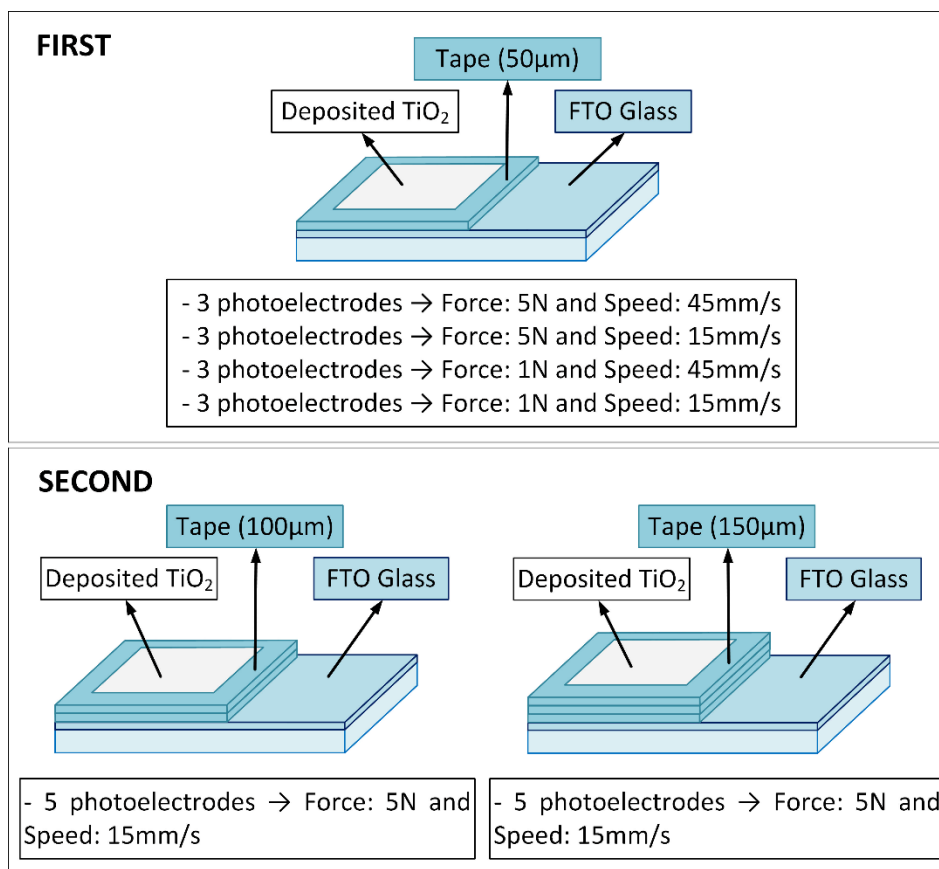


Figure 3 – Methodology for the preparation of photoelectrodes.

The semiconductor sensitization process was carried out by leaving the photoelectrodes submerged in a container containing N719 dye for 24 hours. The sensitized films were removed from the container and washed in ethanol to remove excess dye.

4.3.4 DSSC Assembly

To prepare the counter electrode, two holes of 1 mm in diameter were made in the FTO substrate to later allow the insertion of the electrolyte. Afterwards, the cleaning process of the FTO glasses described in the previous section was repeated. The platinum catalyst paste deposition process was carried out by the blade coating method. Two parallel strips of adhesive tape were placed at the ends, with a thickness of 50 μm , and the equipment was used, applying a force of 5 N and a velocity of 15 mm/s, to spread the platinum on the conductive side of the FTO glass. Afterwards, the substrates with platinum were placed in an oven, where they remained for 10 minutes at a temperature of 450°C.

With the photoelectrodes and counter electrodes ready, the union of both was performed using the thermoplastic polymer Meltonix 1170, with a thickness of 60 μm . A hot plate with a temperature of 110 $^{\circ}\text{C}$, was used to join electrodes. The electrolyte was inserted through the holes in the counter electrode with the aid of a micropipette. To evaluate the influence of the thickness of the semiconductor layer on the photovoltaic response, cells with three different thicknesses of semiconductor layers were assembled. The schematic model used for elaboration and assembly is similar to that used by other researchers, as found in the literature (DIAS FERNANDES et al., 2022; GULARTE et al., 2020; ÜCKER et al., 2021a).

4.3.5 Electrical characterization Measurement and characterization

The thickness of the films was measured using an Ambios XP-2 Mechanical Profilometer. The photovoltaic characteristics were determined by measuring each DSSC under 100 mW cm^{-2} illumination and an AM 1.5G filter, using a solar simulator (Sciencetech SLB 300A) and a 300 W Xenon lamp together with a potentiostat (VersaSTAT 3 - AMETEK Scientific Instruments). The optical transmittance spectra of the films were analyzed by a high-resolution spectrometer (Ocean Optics HR2000+) in the range of 300–1000 nm. Atomic force microscopy (AFM) analyses were performed with an Agilent Technologies 5500 atomic force microscope in noncontact mode with a scanning area of $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

4.4 Results and discussion

With the objective of evaluating the effects of force and velocity on the reproducibility of the thickness of the TiO_2 layers of the photoelectrode, applying the blade coating method, 12 photoelectrodes were elaborated using 4 combinations of force and velocity (1 N / 15 mm/s, 1 N / 45 mm/s, 5 N / 15 mm/s, 5 N / 45 mm/s.). Using a profilometer, measurements of the thickness of these layers were performed, as shown in Table 3.

Table 3 – Test matrix of the force and velocity control experiment.

Treatment	Control	Thickness (μm) - Triplicates			Average (μm)
	Force/Velocity	1	2	3	
1	1 N / 15 mm/s	4.64	5.56	5.24	5.15
2	1 N / 45 mm/s	6.51	5.12	5.23	5.62
3	5 N / 15 mm/s	4.90	5.19	5.06	5.05
4	5 N / 45 mm/s	5.27	5.23	4.85	5.12

Applying the ANOVA test, according to Table 4, where the obtained F_0 value of 0.92 is smaller than the value of 7.59 of the F- Test, we can verify that the combinations of force and velocity did not provide significantly different thickness values. That is, the thickness values of the TiO_2 layers produced were close, with no statistically significant difference that differentiates the thicknesses between the 4 evaluated groups, for a confidence interval of 99%.

Table 4 – ANOVA test matrix.

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square	f_0	$F\text{-Test}$
Treatments	0.6127	3	0.2042	0.92	7.59
Error	1.7801	8	0.2225		
Total	2.3928	11			

However, in Table 5, we can analyze the sample characteristics of the treatments. The treatment applying a force of 5 N and a velocity of 15 mm/s provided the best reproducibility indices, resulting in the smallest variation between thickness values, obtaining a standard deviation of only 0.15 and a coefficient of variation of 2.88%. The results of these tests indicate that by applying a greater force to the rod on the surface of the FTO glass, together with a lower velocity, we will be able to obtain thicknesses with a lower coefficient of variation, that is, we will have better reproducibility. For a better visualization, analyzing the box plot in Figure 4 also indicates that the 5 N and 15 mm/s setting resulted in the best reproducibility index.

Table 5 – Characteristics of the experimental samples.

Force/Velocity	Standard deviation	Coefficient of variation	Mean variation (μm)	Standard error of the mean
1 N / 15 mm/s	0.467	9.07%	0.92	0.270
1 N / 45 mm/s	0.773	13.75%	1.39	0.446
5 N / 15 mm/s	0.145	2.88%	0.29	0.084
5 N / 45 mm/s	0.232	4.53%	0.42	0.134

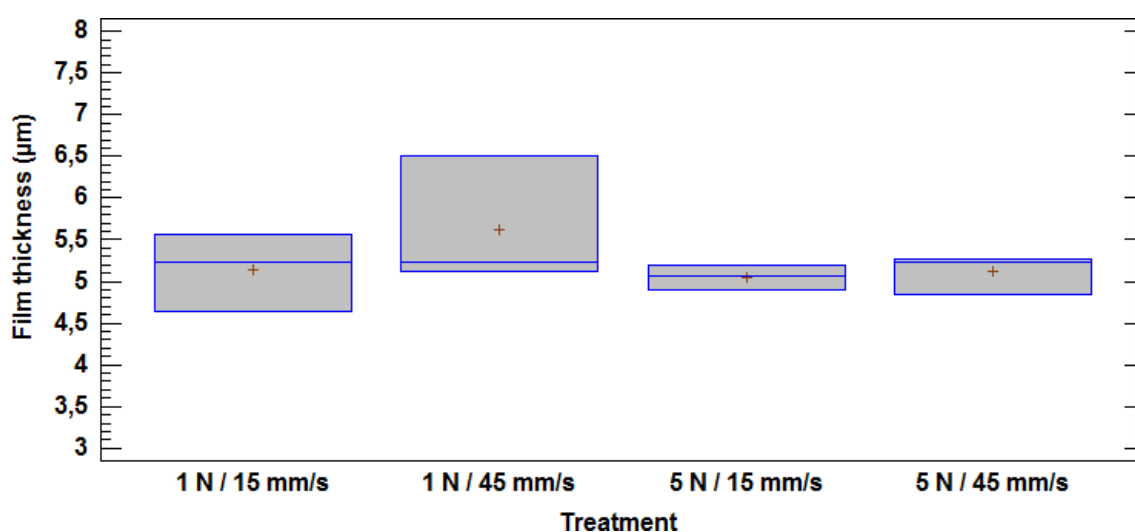


Figure 4 – Box plot film thickness.

With the results of the first test, indicating that the combination of 5 N / 15 mm/s provides a smaller coefficient of variation, we extended the tests to verify the reproducibility of layers with greater thickness values. It was decided to produce thicknesses close to 10 μm and 14 μm , due to the good efficiency values obtained in DSSC with TiO_2 photoelectrodes in other works (DOMTAU et al., 2017; KHALIFA et al., 2020; O'REGAN; GRÄTZEL, 1991). Another 10 photoelectrodes were manufactured using different strip spacings (according to the methodology), as shown in Table 6.

Table 6 – Test matrix of the reproducibility experiment with force and velocity control: 5 N / 15 mm/s.

Treatment	Control	Thickness (μm) - Quintuplicate					Average (μm)
	Force/Velocity	1	2	3	4	5	
1	5 N / 15 mm/s (tape: 100 μm)	9.43	10.31	9.75	9.89	10.16	9.91
2	5 N / 15 mm/s (tape: 150 μm)	14.66	13.41	14.16	14.42	14.23	14.18

Through Table 7, we can analyze the sample characteristics of these treatments. Standard deviation values for greater thicknesses remained low, resulting in thicknesses with a coefficient of variation of 3.49% (thickness $\sim 9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$) and 3.32% (thickness $\sim 14.18 \pm 0.210 \mu\text{m}$).

Table 7 – Experimental characteristics with force and velocity control: 5 N / 15 mm/s.

Force/Velocity	Standard deviation	Coefficient of variation	Mean variation (μm)	Standard error of the mean
5 N / 15 mm/s (tape: 100 μm)	0.346	3.49%	0.88	0.154
5 N / 15 mm/s (tape: 150 μm)	0.470	3.32%	1.25	0.210

The results of these tests indicate that it is possible to improve the reproducibility indices, through the blade coating technique by controlling the force and velocity applied to the rod during the semiconductor deposition process. The equipment developed for these tests was useful to make this investigation possible, where layers of different thicknesses were produced with good reproducibility and by applying a single sintering process, simplifying the process of preparing the layers of the photoelectrodes.

Figure 5 presents the images for the investigation of surface roughness using atomic force microscopy, for a scanning area of $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. Figures 5a, 5c and 5e show 3D topographic images of the samples with thicknesses of $5.05 \pm 0.083 \mu\text{m}$, $9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$ and $14.18 \pm 0.210 \mu\text{m}$, respectively. Figures 5b, 5d and 5f reveal the 2D images of the respective samples. The examined films presented roughness (R_q) values of the root mean square (rms) of 17.8 nm, 17.4 nm and 17.6 nm for the samples of $5.05 \pm 0.083 \mu\text{m}$, $9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$ and $14.18 \pm 0.210 \mu\text{m}$, respectively, indicating a high degree of homogeneity in the deposition (KHALIFA et al., 2020; XU et al., 2011). The AFM results indicate that the deposited films, through the implemented methodology, are uniform and homogeneous for the different evaluated thicknesses. Khalifa et. al. (2020) states that the unified distribution of the layer ensures better dye absorption and light collection, which reinforces that the manufacture of TiO_2 photoelectrodes was successful.

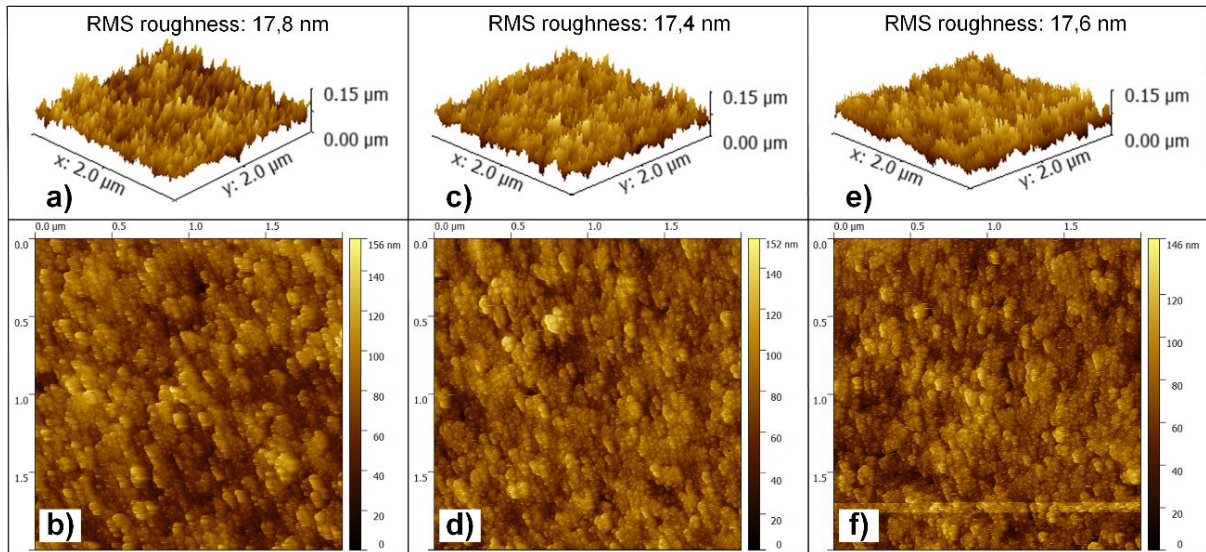


Figure 5 - AFM images of single-layer TiO_2 film (a) 3D image thickness $5.05 \pm 0.083 \mu\text{m}$, (b) 2D image thickness $5.05 \pm 0.083 \mu\text{m}$, (c) 3D image thickness $9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$, (d) 2D image thickness $9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$, (e) 3D image thickness $14.18 \pm 0.210 \mu\text{m}$ and (f) 2D image thickness $14.18 \pm 0.210 \mu\text{m}$.

Figure 6 shows the variation in transmittance in relation to films with different thicknesses. We found that increasing the thickness of the films caused a slight drop in the transmittance. It can be observed that the films of all photoelectrodes have high transmittance and that they fall quickly in the UV range (DOMTAU et al., 2016; MALLIGA et al., 2014). The behavior of the curves was similar to that observed by other authors, who also worked with the variation in the thickness of the TiO_2 film (DOMTAU et al., 2017).

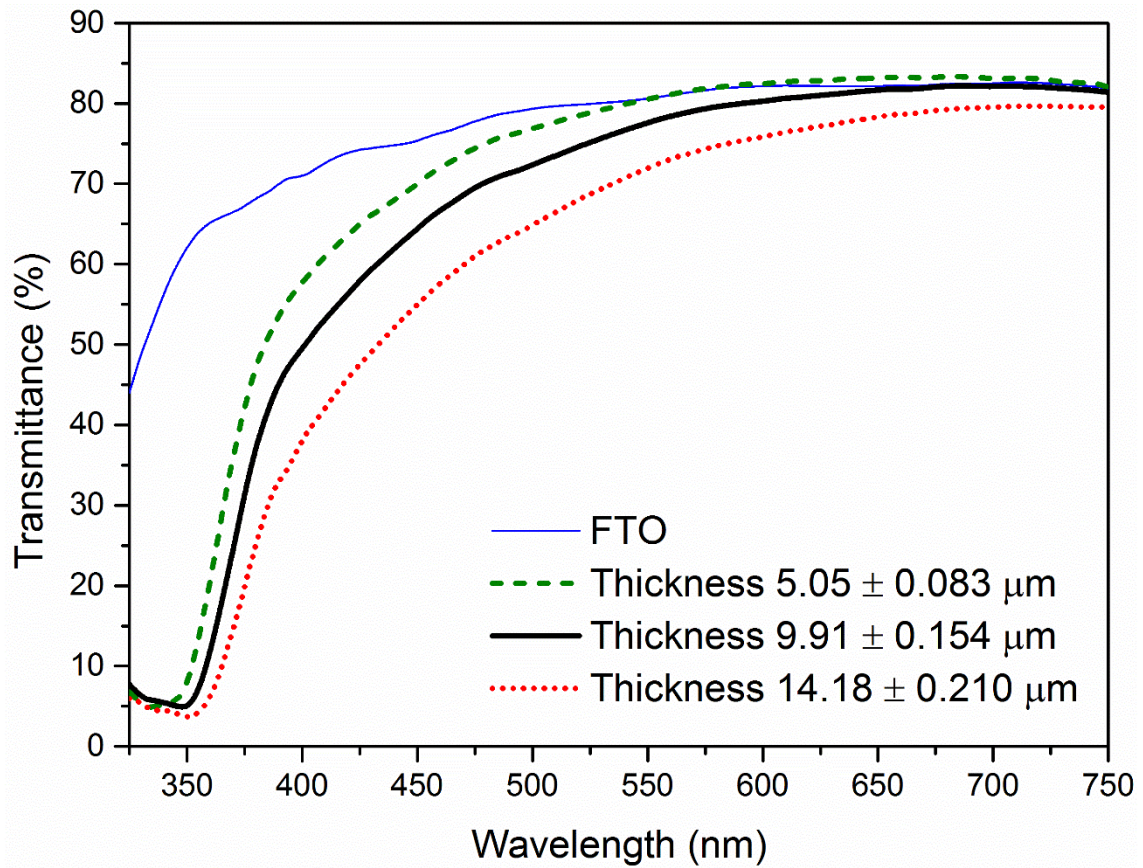


Figure 6 - Optical transmission spectra of TiO_2 films with different thicknesses.

The influence of thickness on photovoltaic yield was also investigated. DSSC with TiO_2 layers of $5.05 \pm 0.083 \mu\text{m}$, $9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$ and $14.18 \pm 0.210 \mu\text{m}$ were produced. The $J-V$ curves are shown in Figure 7. The photovoltaic responses, showing short-circuit current density (J_{sc}), open-circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF) and efficiency (η) values, are organized in Table 8.

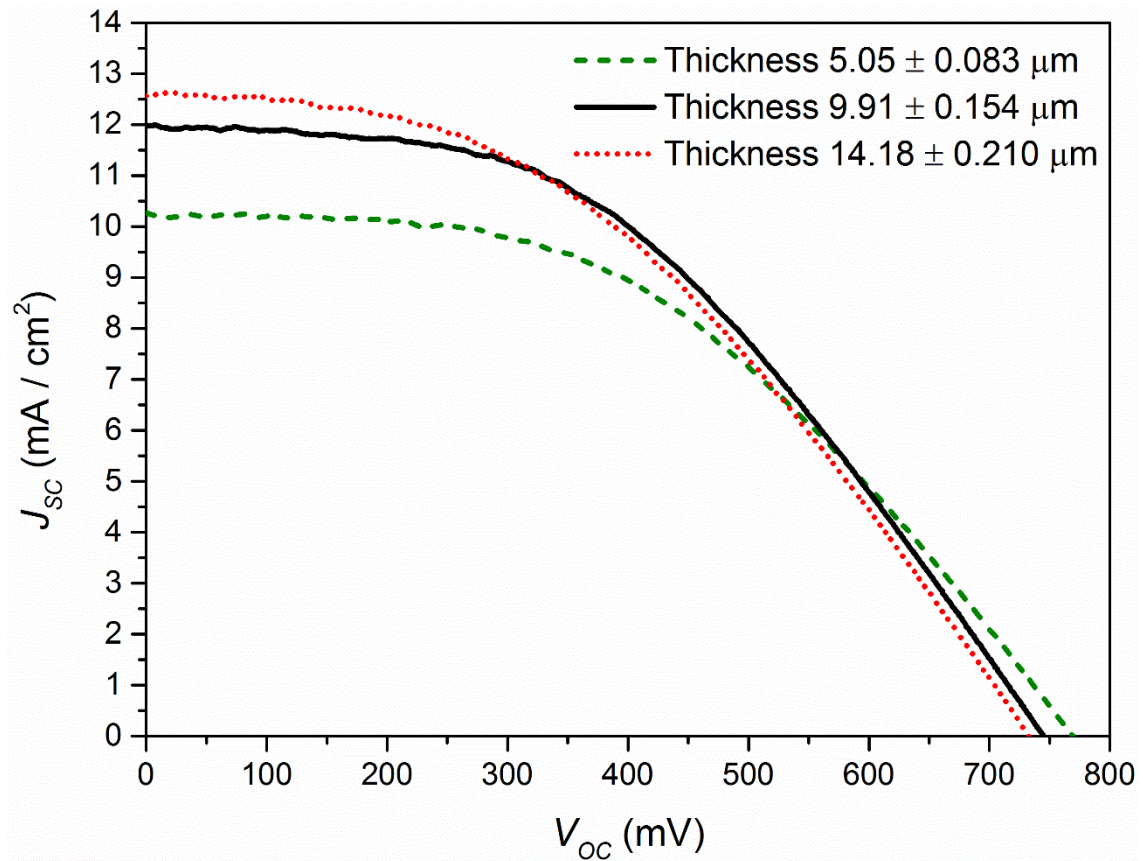


Figure 7 – J - V curves as a function of the film thickness under $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (AM 1.5G) irradiation.

Table 8 – Photovoltaic performances with different thicknesses of TiO_2 thin films.

Film thickness (μm)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
5.05 ± 0.083	10.26	769.36	0.49	3.84
9.91 ± 0.154	11.98	745.82	0.45	4.06
14.18 ± 0.210	12.58	732.32	0.43	3.94

Analyzing Figure 7 and the data in Table 8, it is possible to observe an increase in the J_{sc} value with increasing thickness values and a decrease in V_{oc} with increasing layer thickness. This can be explained, where the thicker the TiO_2 film is, the greater the dye adsorption and the greater the photon absorption and, therefore, the greater the J_{sc} generated (WANG et al., 2004). Previous studies also revealed a decrease in V_{oc} with increasing TiO_2 film thickness, attributing this to the probability of increased recombination caused by diffusion in photoelectron transport, which travels a greater distance with a greater thickness (KHALIFA et al., 2020; MEEN et al., 2014). The efficiencies were 3.84% ($5.05 \pm 0.083 \mu\text{m}$ thickness), 4.06% ($9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$ thickness), and 3.94% ($14.18 \pm 0.210 \mu\text{m}$ thickness). Efficiency levels, with

the best efficiency (4.06%) presented by the intermediate thickness film ($9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$), indicate the risk of increasing the TiO_2 layer thickness above a specific limit, as it may increase the chances of recombination due to transport resistance (KAO et al., 2009; SEDGHI; MIANKUSHKI, 2015). The observed variations in efficiency indicate the importance of controlling and optimizing the thickness of the DSSC films.

4.5 Conclusion

In conclusion, the thicknesses of TiO_2 layers were evaluated in photoelectrodes, obtaining better reproducibility indices by applying a force of 5 N and a velocity of 15 mm/s for film deposition. The equipment used for deposition of the semiconductor, with power and velocity control, enabled the execution of the tests. Using the blade coating technique, good levels of reproducibility were obtained for different TiO_2 thicknesses, with coefficients of variation of 2.88% (thicknesses of $5.05 \pm 0.083 \mu\text{m}$), 3.49% (thicknesses of $9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$) and 3.32% (thicknesses of $14.18 \pm 0.210 \mu\text{m}$). The AFM results indicate that the deposited films are uniform and homogeneous, with roughness values of 17.8 nm, 17.4 nm and 17.6 nm for the samples of $5.05 \pm 0.083 \mu\text{m}$, $9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$ and $14.18 \pm 0.210 \mu\text{m}$, respectively. The photovoltaic results emphasize the importance of controlling the thickness of the films, and it is possible to observe the impacts caused by the variation in thicknesses on the DSSC efficiency values, where films with thicknesses of $5.05 \pm 0.083 \mu\text{m}$, $9.91 \pm 0.154 \mu\text{m}$ and $14.18 \pm 0.210 \mu\text{m}$ provided efficiencies of 3.84%, 4.06% and 3.94%, respectively.

5 Outras publicações

1. **Título:** Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells

Autores: Cátia L. Ücker, Luciano T. Gularte, Cristian D. Fernandes, Vitor Goetzke, Eduardo C. Moreira, Cristiane W. Raubach, Mário L. Moreira, Sergio Cava

Revista: Publicado na Journal of the American Ceramic Society

Referência: J Am Ceram Soc., 2019, 102:1884–1892. (ÜCKER et al., 2019)

doi: 10.1111/jace.16080
2. **Título:** Multi-Photonic behavior of Nb₂O₅ and its correlation with synthetic methods

Autores: Cátia L. Ücker, Vitor Goetzke, Fábio C. Riemke, Marcelo L. Vitale, Lucas R. Q. de Andrade, Maicon D. Ücker, Eduardo C. Moreira, Mario L. Moreira, Cristiane W. Raubach, Sergio Cava

Revista: Publicado na Journal of Materials Science

Referência: J Mater Sci, 2021, 56:7889–7905. (ÜCKER et al., 2021a)

doi: 10.1007/s10853-021-05770-z
3. **Título:** Photocatalytic degradation of rhodamine B using Nb₂O₅ synthesized with different niobium precursors: Factorial design of experiments

Autores: Cátia L. Ücker, Vitor Goetzke, Suelen R. Almeida, Eduardo C. Moreira, Mateus M. Ferrer, Pedro L. G. Jardim, Mário L. Moreira, Cristiane W. Raubach, Sergio Cava

Revista: Publicado na Ceramics International

Referência: Ceram Int, 2021, 47, 20570-20578. (ÜCKER et al., 2021b)

doi: 10.1016/j.ceramint.2021.04.066

4. **Título:** Facile preparation of Nb₂O₅/TiO₂ heterostructures for photocatalytic application
Autores: Cátia L. Ücker, Fábio C. Riemke, Vitor Goetzke, Mario L. Moreira, Cristiane W. Raubach, Elson Longo, Sergio Cava
Revista: Publicado na Chemical Physics Impact.
Referência: Chem Phys Imp, 2022, 4, 100079. (ÜCKER et al., 2022)
doi: 10.1016/j.chphi.2022.100079

5. **Título:** The photocatalytic performance of Fe inserted in Nb₂O₅ obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: Factorial design of experiments
Autores: Cátia L. Ücker, Vitor Goetzke, Fábio C. Riemke, Marcely E. Oliveira, Neftali L.V. Carreño, Fernando D. P. Morriso, Marcio D. Teodoro, Mario L. Moreira, Cristiane W. Raubach e Sergio Cava
Revista: Publicado na Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry
Referência: J. Photochem. Photobiol. A, 2023, 435, 114294. (UCKER et al., 2023)
doi: 10.1016/j.jphotochem.2022.114294

6 Considerações finais

Foi possível apresentar diferentes modificações no fotoeletrodo, demonstrando os efeitos no desempenho das DSSC. A utilização de dois compostos semicondutores, para elaboração de filmes em fotoeletrodos, resultou em camadas mais uniforme, proporcionando resultados fotovoltaicos melhores. Isso indica que a mistura de semicondutores na preparação dos fotoeletrodos pode melhorar a eficiência das DSSC. Também, utilizando o método *blade coating*, foi possível demonstrar que a força e a velocidade influenciam os índices de reprodutibilidade das espessuras filmes semicondutores. Os resultados indicam que uma maior força (5 N), combinada com uma velocidade menor (15 mm/s), proporcionam camadas com espessuras mais próximas, com um desvio padrão menor, aprimorando a processo de construção dos fotoeletrodos. Confeccionou-se DSSC com filmes de diferentes espessuras, onde foi verificado diferentes valores de eficiência para cada um dos dispositivos, indicando a importância de se ter um controle para elaboração das camadas dos eletrodos.

O equipamento elaborado pelo autor, foi de extrema importância para o estudo e a elaboração do segundo artigo. Foi possível construir camadas, de diferentes espessuras, com boa reprodutibilidade, aplicando uma única etapa para deposição dos filmes na elaboração dos fotoeletrodos. Além de boa reprodutibilidade, os resultados indicaram a formação de camadas com superfícies uniformes e com alta transmitância. Isso é favorável para a obtenção de bons resultados fotovoltaicos. A utilização de métodos estatísticos, também ajudou a análise e visualização dos resultados. Nos estudos, diferentes análises estatísticas foram aplicadas, auxiliando na montagem dos experimentos e explanação das conclusões. Isso agrega credibilidade aos resultados.

Referências

ABNT NBR 10899. Energia solar fotovoltaica - Terminologia. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 1–12, 2013.

ANDRADE NETO, N. F. et al. Enhanced Photocatalytic Properties of Zinc-Doped CuO Decorated with Silver Obtained by Microwave-Assisted Hydrothermal Method: Statistical Factorial Design. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 8, p. 4840–4849, 16 ago. 2019.

ANDUALEM, A.; DEMISS, S. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). **Edelweiss Applied Science and Technology**, p. 145–150, fev. 2018.

BAGHER, A. M.; VAHID, M. M. A.; MOHSEN, M. Types of Solar Cells and Application. **American Journal of Optics and Photonics**, v. 3, n. 5, p. 94–113, 2015.

BAXTER, J. B. Commercialization of dye sensitized solar cells: Present status and future research needs to improve efficiency, stability, and manufacturing. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 30, n. 2, p. 020801, mar. 2012.

BAY, L.; WEST, K. An equivalent circuit approach to the modelling of the dynamics of dye sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 87, n. 1–4, p. 613–628, maio 2005.

BUDA, S. et al. Response surface modeling of photogenerated charge collection of silver-based plasmonic dye-sensitized solar cell using central composite design experiments. **Results in Physics**, v. 7, p. 493–497, 2017.

BUTT, M. A. Thin-Film Coating Methods: A Successful Marriage of High-Quality and Cost-Effectiveness—A Brief Exploration. **Coatings**, v. 12, n. 8, p. 1115, 4 ago. 2022.

BYRANVAND, M. M.; KHARAT, A. N.; FATHOLAH, L. Influence of nanostructured TiO₂ film thickness on photoelectrode structure and performance of flexible Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Nanostructures**, v. 2, p. 327–332, 2012.

CARELLA, A.; BORBONE, F.; CENTORE, R. **Research Progress on Photosensitizers for DSSC** *Frontiers in Chemistry*, 2018. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2018.00481>>

CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 5, p. 676–677, 1954.

CHEN, C. C.; TING, C. C. Photoelectrode fabrication of dye-sensitized nanosolar cells using multiple spray coating technique. **International Journal of Photoenergy**, v. 4, 2013.

CHEN, S. G. et al. Preparation of Nb₂O₅ coated TiO₂ nanoporous electrodes and their application in dye-sensitized solar cells. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4629–4634, 2001.

CHERRINGTON, R.; LIANG, J. Materials and Deposition Processes for Multifunctionality. In: **Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality**. Elsevier, 2016. p. 19–51.

CHIANG, T. H.; CHEN, C. H.; LIU, C. Y. Effect of sealing with ultraviolet-curable adhesives on the performance of dye-sensitized solar cells. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 23, p. 1–9, 2015.

CHOI, J.; KIM, F. S. Photoanode Thickness Optimization and Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells based on a Carbazole-Containing Ruthenium Dye. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 72, n. 5, p.

639–644, 12 mar. 2018.

CHU, L. et al. Inhibition of charge recombination for enhanced dye-sensitized solar cells and self-powered UV sensors by surface modification. **Applied Surface Science**, v. 389, p. 802–809, dez. 2016.

CONIBEER, G. Third-generation photovoltaics. **Materials Today**, v. 10, n. 11, p. 42–50, 2007.

DATTA, S. et al. Enhanced performance of dye-sensitized solar cell with thermally stable natural dye-assisted TiO₂/MnO₂ bilayer-assembled photoanode. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 9, n. 4, p. 25, 23 dez. 2020.

DIAS FERNANDES, C. et al. Low recombination rates and improving charge transfer as decisive conditions for high current densities and fill factors in ZnS complex systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 24, n. 25, p. 15556–15564, 2022.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5–8, p. 53–229, jan. 2003.

DOMTAU, D. L. et al. Optical and Electrical Properties Dependence on Thickness of Screen-Printed TiO₂ Thin Films. **J. Mater. Phys. Chem.**, v. 4, n. 1, p. 1–3, 2016.

DOMTAU, D. L. et al. EFFECTS OF TiO₂ FILM THICKNESS AND ELECTROLYTE CONCENTRATION ON PHOTOVOLTAIC PERFORMANCE OF DYE-SENSITIZED SOLAR CELL. **Surface Review and Letters**, v. 24, n. 05, p. 1750065, 2 jul. 2017.

DU, J. et al. A carbon nanotube-based transparent conductive substrate for flexible ZnO dye-sensitized solar cells. **Thin Solid Films**, v. 531, p. 391–397, 2013.

ELLMER, K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. **Nature Photonics**, v. 6, n. 12, p. 809–817, 2012.

ELY, F.; SWART, J. W. **Energia solar fotovoltaica de terceira geração** Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos ou Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos (IEEE).

ESCALANTE, R. et al. Dye-sensitized solar cell scale-up: Influence of substrate resistance. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 8, n. 2, 2016.

ESEN, V.; SAĞLAM, Ş.; ORAL, B. Light sources of solar simulators for photovoltaic devices: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, n. March, p. 1240–1250, set. 2017.

FERREIRA, S. L. C. et al. Multivariate optimization techniques in analytical chemistry - an overview. **Microchemical Journal**, v. 140, p. 176–182, jul. 2018.

GHOSH, R. et al. Nanoforest Nb₂O₅ Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells by Pulsed Laser Deposition. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 10, p. 3929–3935, 26 out. 2011.

GIESBRECHT, F. G.; GUMPERTZ, M. L. **Planning, Construction, and Statistical Analysis of Comparative Experiments**. 1. ed. Wiley-Interscience, 2014.

GNANASEKAR, S. et al. Pt-free, low-cost and efficient counter electrode with carbon wrapped VO₂(M) nanofiber for dye-sensitized solar cells. **Sci Rep**, v. 9, p. 5177, 2019.

GOETZKE, V. et al. A Statistical Study of Assembly Parameter Modifications Effects on the Photovoltaic Response of Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Electronic Materials**, v. 50, n. 11, p. 6149–6158, 7 nov. 2021.

GONG, J. et al. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, n. December 2015, p. 234–246, fev. 2017.

GONG, J.; LIANG, J.; SUMATHY, K. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs):

Fundamental concepts and novel materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5848–5860, out. 2012.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338–344, nov. 2001.

GREEN, M. A. Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 9, n. 2, p. 123–135, mar. 2001.

GULARTE, L. T. et al. In situ microwave-assisted deposition of CoS counter electrode for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 198, p. 658–664, mar. 2020.

HAGFELDT, A. et al. Dye-sensitized solar cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 2010.

HAMANN, T. W. et al. Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 1, n. 1, p. 66, 2008.

HAMEED, A. S. et al. Fabrication of Spin Coater Device using Hematocrit Centrifuge with Vacuum Substrate Holder for Thin Film Deposition. **Materials Research**, v. 25, 2022.

HEGAZY, A. et al. TiO₂ nanoparticles optimized for photoanodes tested in large area Dye-sensitized solar cells (DSSC). **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 153, p. 108–116, ago. 2016.

HÖLSCHER, F. et al. Raising reproducibility in dye-sensitized solar cells under laboratory conditions. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 1, 2018.

IGMAN, E. et al. Photovoltaic performance of non-covalent functionalized single-layer graphene in dye-sensitized solar cells (DSSCs). **J Mater Sci**, v. 56, n. 6, p. 4184–

4196, 2021.

INSTRUMENTS, G. **Dye Solar Cells – Part 1: Basic principles and measurements**, 2015.

ITO, S. et al. High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO₂ photoanode. **Chemical Communications**, n. 38, p. 4004–4006, 2006.

ITO, S. et al. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 14, p. 4613–4619, 2008.

JAYAWARDENA, K. D. G. I. et al. ‘Inorganics-in-Organics’: recent developments and outlook for 4G polymer solar cells. **Nanoscale**, v. 5, p. 8411–8427, 2013.

JIAO, Y.; ZHANG, F.; MENG, S. Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Design. **INTECH Open Access Publisher**, p. 131–148, 2011.

JILANI, A.; ABDEL-WAHAB, M. S.; HAMMAD, A. H. Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating. In: **Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings**. InTech, 2017. v. 32p. 1854–1858.

JIU, J. et al. Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Single-Crystalline TiO₂ Nanorod Film. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 5, p. 2087–2092, fev. 2006.

KAO, M. C. et al. The effects of the thickness of TiO₂ films on the performance of dye-sensitized solar cells. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 17, p. 5096–5099, jul. 2009.

KAY, A.; GRÄTZEL, M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 44, n. 1, p. 99–117, out. 1996.

KAY, A.; GRÄTZEL, M. Dye-Sensitized Core–Shell Nanocrystals: Improved

Efficiency of Mesoporous Tin Oxide Electrodes Coated with a Thin Layer of an Insulating Oxide. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 7, p. 2930–2935, jul. 2002.

KERMANIHA, M. et al. Systematic optimization of phosphorous diffusion for solar cell application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 12, p. 13086–13092, 2 dez. 2016.

KESSAISSIA, F. Z. et al. Factorial design and response surface optimization for modeling photovoltaic module parameters. **Energy Reports**, v. 6, p. 299–309, fev. 2020.

KHALIFA, A. et al. Comprehensive performance analysis of dye-sensitized solar cells using single layer TiO₂ photoanode deposited using screen printing technique. **Optik**, v. 223, p. 165595, dez. 2020.

KHALIL, A. N719-Dye Based Electrochemical Light and Temperature Sensor. **International Journal of Electrochemical Science**, p. 311–318, jan. 2020.

KIM, D. H. et al. Highly reproducible planar Sb₂S₃-sensitized solar cells based on atomic layer deposition. **Nanoscale**, v. 6, n. 23, p. 14549–14554, 2014.

KIRAN, S.; NAVEEN KUMAR, S. K. Preparation and thickness optimization of TiO₂/Nb₂O₅ Photoanode for dye sensitized solar cells. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 4, p. 10797–10804, 2018.

KONG, F.-T.; DAI, S.-Y.; WANG, K.-J. Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells. **Advances in OptoElectronics**, v. 2007, p. 1–13, 29 ago. 2007.

LEE, C.; LI, C.; HO, K. Use of organic materials in dye-sensitized solar cells. **MaterialsToday**, v. 20, n. 5, p. 267–283, 2017.

LEWIS, N. S. et al. **Basic Research Needs for Solar Energy Utilization. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, April 18-21, 2005** Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization. Disponível

em: <<http://www.osti.gov/servlets/purl/899136-uy8Fy6/>>.

LI, B. et al. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 5, p. 549–573, 2006.

LI, D. et al. Non-Corrosive, Non-Absorbing Organic Redox Couple for Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 19, p. 3358–3365, out. 2010.

LI, L. et al. Balancing surface area with electron recombination in nanowire-based dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 132, p. 214–220, jul. 2016.

LOKMAN, M. Q. et al. Enhancing Photocurrent Performance Based on Photoanode Thickness and Surface Plasmon Resonance Using Ag-TiO₂ Nanocomposites in Dye-Sensitized Solar Cells. **Materials**, v. 12, n. 13, p. 2111, 2019.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de Nióbio: Uma Visão sobre a Síntese do Nb₂O₅ e sua Aplicação em Fotocatálise Heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2014.

LOZADA, G. **Controle estatístico de processos**. 1. ed. Porto Alegre: SER - SAGAH, 2017.

LUCEÑO-SÁNCHEZ, J. A.; DíEZ-PASCUAL, A. M.; CAPILLA, R. P. Materials for photovoltaics: State of art and recent developments. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, n. 4, 2019.

LUNDSTEDT, T. et al. Experimental design and optimization. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 42, p. 3–40, 1998.

MALLIGA, P. et al. Influence of Film Thickness on Structural and Optical Properties of Sol – Gel Spin Coated TiO₂ Thin Film. **IOSR Journal of Applied Physics**, v. 6, n. 1, p. 22–28, 2014.

MAO, X. et al. High Efficiency Dye-sensitized Solar Cells Constructed with

Composites of TiO₂ and the Hot-bubbling Synthesized Ultra-Small SnO₂ Nanocrystals. **Scientific Reports**, v. 6, n. October 2015, p. 1–10, 2016.

MASHREGHI, A.; BAHRAMI MOGHADAM, F. Effect of photoanode active area on photovoltaic parameters of dye sensitized solar cells through its effect on series resistance investigated by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 5, p. 1361–1368, 28 maio 2016.

MATHEWS, I. et al. Technology and Market Perspective for Indoor Photovoltaic Cells. **Joule**, v. 3, n. 6, p. 1415–1426, jun. 2019.

MEEN, T. H. et al. Optimization of the dye-sensitized solar cell performance by mechanical compression. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 523, 23 dez. 2014.

MEHMOOD, U. et al. Recent advances in dye sensitized solar cells. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, 2014.

MENG, H.; PANG, S.; CUI, G. Photo-Supercapacitors Based on Third-Generation Solar Cells. **ChemSusChem**, v. 12, n. 15, p. 3431–3447, 8 ago. 2019.

MONTGOMERY, D. C. **Introdução ao controle estatístico da qualidade**. 7. ed. São Paulo: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2016.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 7. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2018. v. 7

MORETTIN, P. A.; BUSSAB, W. DE O. **Estatística Básica**. 6. ed. São Paulo: Editora Saraiva, 2010.

MURAKAMI, T. N. et al. Low temperature preparation of mesoporous TiO₂ films for efficient dye-sensitized photoelectrode by chemical vapor deposition combined with UV light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 164, n. 1–3, p. 187–191, 2004.

MUSLIM, N. B.; HAMZAH, A. F.; AL-KAWAZ, A. E. Study of mechanical properties of wollastonite filled epoxy functionally graded composite. **International Journal of Mechanical Engineering and Technology**, v. 9, n. 8, p. 669–677, 2018.

MUSYARO'AH et al. Fabrication and characterization dye sensitized solar cell (DSSC) based on TiO₂/SnO₂ composite. **AIP Conference Proceedings**, v. 1788, n. January, 2017.

NAZEERUDDIN, M. K.; BARANOFF, E.; GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells: A brief overview. **Solar Energy**, v. 85, n. 6, p. 1172–1178, jun. 2011.

NETO, N. F. A. et al. Study of Photocatalytic Properties of Ag/AgCl-Decorated Soybean Protein Knitting Fabric Against Acid Blue 260 Dye by Factorial Design. **Journal of Electronic Materials**, v. 49, n. 3, p. 2118–2129, 2 mar. 2020.

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

PALOMARES, E. et al. Control of Charge Recombination Dynamics in Dye Sensitized Solar Cells by the Use of Conformally Deposited Metal Oxide Blocking Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 2, p. 475–482, jan. 2003.

PANDEY, A. K. et al. Recent advances in solar photovoltaic systems for emerging trends and advanced applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 859–884, 2016.

PŁACZEK-POPKO, E. Top PV market solar cells 2016. **Opto-Electronics Review**, v. 25, n. 2, p. 55–64, jun. 2017.

POLAND, C. A. et al. Bioaccessibility as a determining factor in the bioavailability and toxicokinetics of cadmium compounds. **Toxicology**, v. 463, p. 152969, nov. 2021.

PUTRI, A. W.; NUROSYID, F.; SUPRIYANTO, A. Optimization of active cell area on

the dye-sensitized solar cell efficiency. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 909, nov. 2017.

QOURZAL, S. et al. Factorial Experimental Design for the Optimization of β -Naphthol Photocatalytic Degradation in TiO₂ Aqueous Suspension. **Canadian Chemical Transactions**, v. 2, n. 1, p. 1–11, 2014.

RAHMAN, M. F. et al. The influence of TiO₂ film thickness in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC) performance based on TiO₂/Ag@TiO₂-ZnO. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1572, n. 1, p. 012079, 1 jun. 2020.

RAMASAMY, E. et al. Portable , parallel grid dye-sensitized solar cell module prepared by screen printing. **Journal of Power Sources**, v. 165, p. 446–449, 2007.

REDDY, K. G. et al. On Global Energy Scenario, Dye-sensitized Solar Cells and the Promise of Nanotechnology. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 15, p. 6838–6858, 2014.

RHO, W. Y. et al. Recent progress in dye-sensitized solar cells for improving efficiency: TiO₂ nanotube arrays in active layer. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

RONCONI, C. M.; ALVES, O. L.; BRUNS, R. E. Factorial design preparation of transparent conducting oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 9, p. 2886–2891, mar. 2009.

SAHOO, S. K.; MANOHARAN, B.; SIVAKUMAR, N. Introduction. In: **Perovskite Photovoltaics**. Elsevier, 2018. p. 1–24.

SAMPAIO, P. G. V.; GONZÁLEZ, M. O. A. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, n. June 2016, p. 590–601, jul. 2017.

SCHMIDT-MENDE, L. et al. Roadmap on organic-inorganic hybrid perovskite

semiconductors and devices. **APL Materials**, v. 9, n. 10, p. 109202, 1 out. 2021.

SEDGHI, A.; MIANKUSHKI, H. N. The Effect of Drying and Thickness of TiO₂ Electrodes on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 10, p. 3354–3362, 2015.

SENTHIL, T. S.; MUTHUKUMARASAMY, N.; KANG, M. Effect of multilayer on structural property and power conversion efficiency of DSSCs prepared by spin coating method. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 15, p. 937–942, 2013.

SHARMA, S.; JAIN, K. K.; SHARMA, A. Solar Cells: In Research and Applications—A Review. **Materials Sciences and Applications**, v. 06, n. 12, p. 1145–1155, 2015.

SHEN, H. L. et al. Preparation and properties of AZO thin films on different substrates. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 20, n. 1, p. 44–48, 2010.

SIMA, M. et al. Graphitic carbon nitride based photoanodes prepared by spray coating method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 24430–24440, 2019.

SIVAKOV, V. et al. Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass : Synthesis , Optical Properties , and Cell Parameters. **Nano**, v. 9, n. 4, p. 1549–1554, 2009.

SPÄTH, M. et al. Reproducible manufacturing of dye-sensitized solar cells on a semi-automated baseline. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 11, n. 3, p. 207–220, 2003.

SU, R.; ASHRAF, S.; EL-SHAFFI, A. Structure-property relationships: “Double-tail versus double-flap” ruthenium complex structures for high efficiency dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 177, p. 724–736, jan. 2019.

TEIXEIRA, E. S. et al. Building and Testing a Spin Coater for the Deposition of Thin

Films on DSSCs. **Materials Research**, v. 23, n. 6, 2020.

TOE, M. Z. et al. Effect of Dip-Coating Cycles on the Structural and Performance of ZnO Thin Film-based DSSC. **Arab J Sci Eng**, v. 46, p. 6741–6751, 2021.

TUFAIL CHAUDHARY, K. Thin Film Deposition: Solution Based Approach. In: **Thin Films**. [s.l.] IntechOpen, 2021. p. 225–240.

UCKER, C. L. et al. The photocatalytic performance of Fe inserted in Nb₂O₅ obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: Factorial design of experiments. **Journal of Photochemistry & Photobiology , A : Chemistry**, v. 435, n. September 2022, 2023.

ÜCKER, C. L. et al. Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 4, p. 1884–1892, 2019.

ÜCKER, C. L. et al. Multi-Photonic behavior of Nb₂O₅ and its correlation with synthetic methods. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 13, p. 7889–7905, 12 maio 2021a.

ÜCKER, C. L. et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B using Nb₂O₅ synthesized with different niobium precursors: Factorial design of experiments. **Ceramics International**, v. 47, n. 14, p. 20570–20578, jul. 2021b.

ÜCKER, C. L. et al. Facile preparation of Nb₂O₅/TiO₂ heterostructures for photocatalytic application. **Chemical Physics Impact**, v. 4, p. 100079, 2022.

VALERIO, T. L. et al. Study of the Nb₂O₅ Insertion in ZnO to Dye-sensitized Solar Cells. **Materials Research**, v. 22, n. suppl 1, 2019.

VESCE, L. et al. Fabrication of Spacer and Catalytic Layers in Monolithic Dye-Sensitized Solar Cells. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 3, n. 3, p. 1004–1011, jul. 2013.

VIOMAR, A. et al. Influence of Obtaining Method of Nb₂O₅ Particles Used in Dye Sensitized Solar Cells Consisting of TiO₂/Nb₂O₅. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 889–900, 2016.

WADIA, C.; ALIVISATOS, A. P.; KAMMEN, D. M. Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 6, p. 2072–2077, 2009.

WANG, Y. et al. Ag Shell Thickness Effect of Au@Ag@SiO₂ Core-Shell Nanoparticles on Optoelectronic Performance for Dye Sensitized Solar Cells. **Chem. Commun.**, v. 52, n. 11, p. 2390–2393, 2015.

WANG, Z.-S. et al. Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13–14, p. 1381–1389, jul. 2004.

WEERASINGHE, H. C.; HUANG, F.; CHENG, Y. B. Fabrication of flexible dye sensitized solar cells on plastic substrates. **Nano Energy**, v. 2, n. 2, p. 174–189, 2013.

WU, R. et al. Progress in blade-coating method for perovskite solar cells toward commercialization. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 13, n. 1, p. 012701, jan. 2021.

XU, S. et al. Effects of Ethanol on Optimizing Porous Films of Dye-Sensitized Solar Cells. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 3, p. 1168–1172, 17 mar. 2011.

YAN, J.; SAUNDERS, B. R. Third-generation solar cells: A review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells. **RSC Advances**, v. 4, n. 82, p. 43286–43314, 2014.

YANG, R.; CHEN, H.; LAI, F. Performance Degradation of Dye-Sensitized Solar Cells Induced by Electrolytes. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2012, p. 1–4, 2012.

YE, M. et al. Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. **Materials Today**, v. 18, n. 3, p. 155–162, 2015.

YEOH, M.-E.; CHAN, K.-Y. Efficiency Enhancement in Dye-Sensitized Solar Cells with ZnO and TiO₂ Blocking Layers. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 7, p. 4342–4350, 22 jul. 2019.

YOO, B. et al. ITO/ATO/TiO₂ triple-layered transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 8, p. 873–877, ago. 2008.

YU, H. et al. Electrochimica Acta An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 4, p. 1319–1324, 2009.

YUN, S.; HAGFELDT, A.; MA, T. Pt-Free Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiency. **Advanced Materials**, v. 26, n. 36, p. 6210–6237, set. 2014.

ZAIDI, B. Introductory Chapter: Introduction to Photovoltaic Effect. In: **Solar Panels and Photovoltaic Materials**. InTech, 2018. v. 4p. 43286–43314.

ZHANG, H. et al. Effects of TiO₂ film thickness on photovoltaic properties of dye-sensitized solar cell and its enhanced performance by graphene combination. **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 126–131, 2014.