

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

CLARA LISA E SILVA

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FILMES DE BARREIRA FLEXÍVEIS
APLICADOS NO ENCAPSULAMENTO DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS
ORGÂNICOS (OPV)**

BELO HORIZONTE

2019

CLARA LISA E SILVA

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FILMES DE BARREIRA FLEXÍVEIS
APLICADOS NO ENCAPSULAMENTO DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS
ORGÂNICOS (OPV)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos
Coorientadora: Eng. Bárbara Hellen de Souza Miranda

BELO HORIZONTE

2019

CLARA LISA E SILVA

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FILMES DE BARREIRA FLEXÍVEIS
APLICADOS NO ENCAPSULAMENTO DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS
ORGÂNICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 04/12/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos – Orientador

Eng. Bárbara Hellen de Souza Miranda

Dr. Diego Bagnis

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por guiar meus passos durante toda a minha trajetória até aqui. Por me conceder discernimento para tomar as melhores decisões e força para enfrentar os obstáculos.

Aos meus pais, Antônio e Fátima, por terem me apoiado, investido e dado todo suporte necessário para minha formação acadêmica. Obrigada por acreditarem em mim!

Aos meus irmãos, irmãs, cunhados (as) e aos meus amigos, que foram essenciais para que a caminhada ficasse mais leve.

Ao meu namorado, Robertjan, pelo amor, incentivo e por sempre estar disposto a me ouvir. Obrigada por ser um porto seguro.

Ao meu orientador João Paulo, por todo apoio. Ao CEFET-MG, aos colegas de curso e aos professores do departamento de Engenharia de Materiais, que contribuíram para minha formação acadêmica, profissional e pessoal.

Agradeço imensamente à Bárbara Miranda, por ser muito mais que uma coorientadora, mas também uma amiga. Muito obrigada pelas inúmeras reuniões, conselhos, discussões de resultados e por sempre estar disposta a ajudar. Sua dedicação e amor pela ciência me inspiram.

Ao centro de pesquisa e desenvolvimento CSEM Brasil, por propiciar todo o suporte necessário para a realização deste trabalho. Em especial, ao time de eletrônica orgânica, por proporcionarem um ambiente de pesquisa agradável, fazendo com que o trabalho ficasse mais leve. Pela ajuda no preparo das amostras, caracterizações, ensaios de vida útil e discussões de resultados, além de toda motivação e apoio.

RESUMO

O encapsulamento das células fotovoltaicas orgânicas (OPV – do inglês *Organic Photovoltaics*) com materiais de barreira adequados é de fundamental importância para a proteção dos dispositivos ao longo de seu tempo de vida. Filmes de barreira poliméricos são amplamente utilizados com essa finalidade e diversas alternativas têm sido estudadas a fim de melhorar as propriedades desses filmes. Neste trabalho, foi realizado um tratamento superficial em filmes de barreira flexíveis baseados em Polietileno Tereftalato através da deposição de um sol-gel por meio das técnicas *spray coating* e *bar coating*. Foi feito o desenvolvimento dos parâmetros de processo adequados para cada técnica. Em seguida, foi realizado o tratamento superficial dos filmes de barreira com as melhores condições de processo encontradas. Os filmes tratados superficialmente foram caracterizados por meio de microscopia ótica, ângulo de contato, microscopia de força atômica e espectroscopia ultravioleta-visível. A espessura dos filmes foi medida utilizando perfilômetro. Os módulos OPV foram então encapsulados com filmes de barreira com e sem tratamento superficial. Posteriormente, eles foram colocados em testes de degradação acelerada em uma câmara climática a 65 °C e 85 % de umidade. Filmes tratados superficialmente apresentaram maior transmitância, o que resultou em um aumento na densidade de corrente dos módulos OPV. Além disso, eles também apresentaram características hidrofóbicas, que podem influenciar positivamente na proteção contra a penetração de água entre as camadas e na facilidade de limpeza dos dispositivos. De maneira geral, o tratamento superficial dos filmes de barreira por meio da deposição da solução sol-gel se mostrou uma alternativa promissora não somente para a melhoria das propriedades de barreira dos filmes, aumentando a vida útil dos módulos, mas também para a obtenção de um melhor desempenho fotovoltaico dos dispositivos OPV.

Palavras-chave: Células solares orgânicas. OPV. Encapsulamento. Filmes de barreira. Tratamento superficial.

ABSTRACT

The encapsulation of organic photovoltaic (OPV) cells with appropriated barrier materials has a significant influence on the devices' protection throughout their lifetime. Polymeric barrier films are widely used for this purpose and a plethora of studies have been done in order to improve the properties of these films. In this work, the surface of flexible barrier films based on Polyethylene Terephthalate was treated through the deposition of a sol-gel using two techniques: spray coating and bar coating. The development of the appropriate process parameters was performed for each method and the surface treatment of the barrier films was carried out by using the best process conditions found. The treated films were characterized by optical microscopy, contact angle, atomic force microscopy and ultraviolet-visible spectroscopy. The film thickness was measured using a profilometer equipment. Subsequently, the OPV modules were encapsulated with barrier films with and without surface treatment. Tests of degradation under accelerated conditions were then performed. The modules were placed into a climate chamber at 65 °C with a humidity of 85 %. The superficially treated barrier films presented higher transmittance in comparison to the films without treatment, which resulted in higher current density values for the OPV modules encapsulated with these films. Additionally, the films presented hydrophobic characteristics, which can positively influence the protection against water penetration between the layers and the ease cleaning of the devices. Overall, the surface treatment of the barrier films by sol-gel solution deposition has shown to be a promising alternative not only for the improvement of the barrier films' properties, increasing the modules' lifetime, but also for obtaining a better photovoltaic performance of OPV devices.

Keywords: Organic Solar Cells. OPV. Encapsulation. Barrier films. Surface treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura das células solares orgânicas	18
Figura 2 – Diagrama de bandas de energia.....	19
Figura 3 – Diferentes arquiteturas dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos	20
Figura 4 – Estrutura química de materiais tipicamente utilizados em dispositivos OPV.....	21
Figura 5 – Características elétricas de uma célula solar orgânica	22
Figura 6 – Diagrama esquemático de tecnologias de <i>coating</i> amplamente utilizadas na fabricação de células solares orgânicas	24
Figura 7 – Diagrama esquemático do método <i>bar coating</i>	26
Figura 8 – Diagrama esquemático das Tecnologias de <i>printing</i>	27
Figura 9 – Estrutura do OPV encapsulado com Filme de Barreira	28
Figura 10 – Etapas da degradação do OPV	29
Figura 11 – Fluxograma do procedimento experimental.....	32
Figura 12 – Módulo OPV de estrutura padrão CSEM Brasil.....	33
Figura 13 – Equipamentos utilizados no processo de <i>spray coating</i>	34
Figura 14 – Equipamentos utilizados no processo de <i>bar coating</i>	35
Figura 15 – Equipamento rolo a rolo de encapsulamento	37
Figura 16 – Microscopia ótica do revestimento feito por <i>spray</i>	40
Figura 17 – Aspecto visual do filme de barreira com e sem tratamento superficial realizado por <i>spray coating</i>	41
Figura 18 – Ângulo de contato de uma gotícula de água com a superfície do filme de barreira tratado por <i>bar coating</i>	42
Figura 19 – Parâmetros elétricos dos módulos OPV encapsulados com filmes de barreira tratados superficialmente por meio do <i>spray coating</i>	43
Figura 20 – Microscopia ótica do revestimento feito por <i>bar coating</i>	44
Figura 21 – Comparação do aspecto visual do filme de barreira com e sem tratamento superficial realizado por <i>bar coating</i>	45
Figura 22 – Espessura do revestimento em função da velocidade da barra no processo de <i>bar coating</i>	46
Figura 23 – Ângulo de contato de uma gotícula de água com a superfície do filme de barreira tratado via <i>bar coating</i>	47
Figura 24 – Imagens topográficas obtidas por AFM.....	48
Figura 25 – Espectroscopia UV-Vis.....	49

Figura 26 – Parâmetros elétricos dos módulos OPV encapsulados com filmes de barreira tratados superficialmente por meio do <i>bar coating</i> para analisar a influência do tempo de cura do <i>Cleanrise</i>	50
Figura 27 – Parâmetros elétricos dos módulos OPV encapsulados com filmes de barreira tratados superficialmente por meio do <i>bar coating</i> para analisar a influência da espessura do revestimento	52
Figura 28 – Ilustração dos dois importantes tipos de adesão do dispositivo fabricado.....	53
Figura 29 – Fraca adesão do revestimento na superfície do filme barreira.....	54
Figura 30 – Teste de adesão	54
Figura 31 – Teste de degradação acelerada a 65 °C e 85 % de umidade	55
Figura 32 – Gráficos T80 e T50	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Grupos de amostras encapsuladas com filmes de barreira tratados pela técnica de <i>bar coating</i> com o objetivo de avaliar a influência do tempo de cura do revestimento.....	38
Tabela 2 – Grupos de amostras encapsuladas com filmes de barreira tratados pela técnica de <i>bar coating</i> com o objetivo de avaliar a influência da espessura do revestimento	38
Tabela 3 – Melhor condição de processo para o tratamento superficial dos filmes de barreira por <i>spray coating</i>	41
Tabela 4 – Melhor condição de processo para o tratamento superficial dos filmes de barreira por <i>bar coating</i>	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UV	Ultravioleta
OPV	<i>Organic Photovoltaics</i>
PET	Polietileno Tereftalato
PV	<i>Photovoltaics</i>
BHJ	<i>Bulk Heterojunction</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
HTL	<i>Hole Transport Layer</i>
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PSS	Poli(estirenosulfonado)
ETL	<i>Electron Transport Layer</i>
Ag	Prata
P3HT	Poli(3-Hexiltiofeno)
PCBM	Fulereno[6,6]-fenil-C61-butirato de metila
PCE	<i>Power Conversion Efficiency</i>
J _{SC}	Densidade da corrente de curto-circuito
V _{OC}	Tensão de circuito aberto
FF	<i>Fill Factor</i>
R _S	Resistência em série
R _{SH}	Resistência em paralelo
R2R	<i>Roll to Roll</i>
WVTR	<i>Water Vapor Transmission Rate</i>
ISOS	<i>International Summit on OPV Stability</i>
RMS	<i>Root Mean Square</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo Geral	14
2.2 Objetivos Específicos	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 O efeito fotovoltaico	15
3.2 As três gerações dos dispositivos fotovoltaicos	16
3.3 Estruturas das células solares orgânicas	17
3.4 Princípio geral de funcionamento dos dispositivos OPV	18
3.5 Arquitetura dos dispositivos OPV e materiais comumente utilizados	19
3.6 Caracterização elétrica das células solares	21
3.7 Métodos de fabricação das células solares orgânicas	23
3.7.1 <i>Tecnologias de Coating</i>	24
3.7.2 <i>Tecnologias de Printing</i>	26
3.8 Encapsulamento dos dispositivos OPV	27
3.9 Degradação extrínseca dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos	29
3.10 Estratégias para tratamento superficial de materiais de barreira	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Visão geral	32
4.2 Materiais	33
4.3 Métodos	33
4.3.1 <i>Desenvolvimento dos parâmetros do processo de spray coating</i>	33
4.3.2 <i>Desenvolvimento dos parâmetros do processo de bar coating</i>	35
4.3.3 <i>Preparação das amostras de filmes de barreira com tratamento superficial</i>	36
4.3.4 <i>Encapsulamento dos módulos OPV</i>	37
4.3.5 <i>Caracterizações</i>	38
4.3.7 <i>Testes de adesão</i>	39
4.3.8 <i>Testes de degradação acelerada</i>	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1 Spray Coating	40
5.1.1 <i>Processo</i>	40
5.1.2 <i>Molhabilidade da superfície</i>	42
5.1.3 <i>Análise da influência do encapsulamento na performance dos módulos OPV</i>	42

5.2 Bar coating	44
5.2.1 <i>Processo</i>	44
5.2.2 <i>Molhabilidade da superfície.....</i>	47
5.2.3 <i>Microscopia de força atômica</i>	48
5.2.4 <i>Espectroscopia UV-Visível.....</i>	49
5.2.5 <i>Análise da influência do encapsulamento na performance dos módulos OPV.....</i>	50
5.3 Adesão do revestimento na superfície do filme de barreira	53
5.4 Adesão entre o filme de barreira e o módulo OPV.....	54
5.5 Teste de degradação acelerada – ISOS-D3.....	55
6 CONCLUSÕES.....	57
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

A demanda global de energia está aumentando constantemente e as consequências do uso de fontes de energia não renováveis representam uma preocupação mundial. Aumentar a participação de fontes renováveis na matriz energética é uma questão de extrema importância, a fim de diminuir o impacto ambiental causado pela geração de energia por meio de fontes tradicionais de origem fóssil. Essas fontes emitem gases que causam o efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂), além de oferecerem um risco para o suprimento da demanda energética, devido à escassez de recursos (GALDINO, 2018).

A energia solar é uma excelente alternativa, por ser uma fonte energética confiável e ecológica, além de apresentar alto potencial. Os dispositivos fotovoltaicos oferecem uma solução prática e sustentável para o desafio envolvido na demanda energética global, pois permitem a conversão direta da luz solar em eletricidade sem a emissão de CO₂. Conforme mencionado por Hösel (2014), o fornecimento de energia solar fotovoltaica tecnicamente viável é maior que 65 Terawatt (TW), tendo como base a utilização de apenas 2 % de área terrestre e uma eficiência de conversão de energia de 12 %.

O território brasileiro possui um grande potencial para a geração de energia solar durante todo o ano. Contudo, essa fonte energética ainda é pouco explorada no país. Segundo dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (2019), a fonte solar representa somente 1,2 % da matriz energética do país. Em termos globais, a tecnologia fotovoltaica tem apresentado expansão, principalmente na China, Estados Unidos, Índia, Japão e União Europeia. De acordo com dados da *International Energy Agency*, estima-se que a geração de energia a partir de energia solar fotovoltaica tenha aumentado em mais de 30 % em 2018, para mais de 570 TWh. Com esse aumento, a participação da energia solar fotovoltaica na geração global de eletricidade ultrapassou 2 % (BAHAR, 2019).

A inovação em tecnologia fotovoltaica é de fundamental importância para o aumento do desempenho e uma maior eficiência de conversão da energia solar. Dentre os dispositivos fotovoltaicos, as células solares orgânicas (OPV – do inglês *Organic Photovoltaics*) oferecem uma alternativa promissora. Elas possibilitam a fabricação de dispositivos em grande escala, com custo reduzido e baixo consumo energético, além de apresentarem um alto coeficiente de absorção, o que possibilita o uso de pequenas quantidades de material para absorver grande parte da luz incidida (MENEZES, 2018). Com isso, pode-se obter dispositivos mais leves e flexíveis que, além de serem empregados em diferentes estruturas urbanas, como fachadas,

janelas, claraboias e telhas, também podem ser integrados em automóveis, bolsas, aparelhos eletrônicos e aplicações diversas.

Uma das grandes limitações das células fotovoltaicas orgânicas é o seu tempo de vida útil, já que elas tendem a se degradar mais rapidamente do que as inorgânicas. Visando uma maior estabilidade, proteção contra o meio ambiente e um maior tempo de vida, o encapsulamento do OPV com materiais de barreira adequados é de fundamental importância para proteção das células contra penetração de água e oxigênio. Filtros contra à radiação ultravioleta (UV) também podem ser adicionados nesses materiais, a fim de proteger as células contra as radiações mais nocivas (JUILLARD, 2018).

Filmes de barreira poliméricos são amplamente utilizados no encapsulamento das células OPV visando a obtenção de dispositivos flexíveis. Polímeros orgânicos apresentam limitações na permeação de oxigênio e umidade quando comparados a materiais de encapsulamento tradicionalmente utilizados, como os vidros rígidos. As propriedades de barreira dos filmes poliméricos podem ser melhoradas por meio da adição de subcamadas inorgânicas. Como consequência, os materiais de barreira podem atingir um custo significativo. Portanto, para limitar o custo de tais materiais, é necessário conhecer as propriedades mínimas de barreira necessárias para proteção dos dispositivos durante seu tempo de vida útil (JUILLARD, 2018).

Diversas alternativas têm sido testadas a fim de melhorar as propriedades de barreira dos filmes poliméricos utilizados no encapsulamento das células OPV. Uma estratégia promissora é o tratamento superficial visando a obtenção de propriedades adicionais, tais como superfícies anti-risco, anti-reflexo, com facilidade de limpeza e com melhor transmitância ótica (ABU-DHEIR *et al.*, 2019; AHMAD *et al.*, 2013; BAKE *et al.*, 2018; DOU *et al.*, 2016; RIFAI *et al.*, 2016).

O presente trabalho visa realizar um tratamento superficial em filmes de barreira flexíveis baseados em Polietileno Tereftalato (PET) através da deposição de um sol-gel por meio das técnicas *spray coating* e *bar coating*, a fim de se obter propriedades adicionais e, conseqüentemente, melhorar a performance fotovoltaica e a vida útil do dispositivo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um processo para o tratamento superficial de filmes de barreira flexíveis baseados em PET, aplicados no encapsulamento de módulos fotovoltaicos orgânicos visando a obtenção de propriedades adicionais.

2.2 Objetivos Específicos

- Depositar um sol-gel na superfície do filme de barreira;
- Definir os melhores parâmetros para serem utilizados nos processos de *spray* e *bar coating* na deposição do sol-gel;
- Mensurar a espessura do filme depositado utilizando perfilômetro;
- Caracterizar os filmes de barreira tratados superficialmente por meio de ângulo de contato, microscopia ótica, microscopia de força atômica e espectroscopia UV-Visível;
- Realizar o tratamento superficial dos filmes de barreira com as melhores condições de cada processo;
- Encapsular módulos OPV com filmes de barreira com propriedades modificadas;
- Investigar a influência do encapsulamento dos módulos OPV na performance fotovoltaica;
- Realizar testes de degradação acelerada dos módulos OPV encapsulados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O princípio básico da geração de energia da célula solar se baseia no fenômeno físico chamado de efeito fotovoltaico, isto é, a transformação da energia na forma de radiação eletromagnética em energia elétrica (JUILLARD, 2018). De maneira geral, neste capítulo são abordados um breve histórico dos dispositivos fotovoltaicos, o princípio de funcionamento do OPV, assim como suas diferentes arquiteturas, os materiais comumente utilizados e sua caracterização elétrica. Em seguida, são apresentados alguns métodos de fabricação e estudos em relação ao tempo de vida dos dispositivos.

3.1 O efeito fotovoltaico

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez em 1839 por Edmond Becquerel, um físico francês. Ele descobriu que certos materiais produzem corrente elétrica quando expostos à luz. A luz é composta por pacotes de energia, chamados de fótons, cuja energia depende da frequência. O espectro solar cobre as faixas de comprimento de onda ultravioleta a infravermelho. Apenas 30 % da energia da luz incidente está na faixa de luz visível, enquanto mais de 50 % está na faixa de infravermelho. Os fótons na faixa UV e visível têm energia suficiente para bombear elétrons em material semicondutor, e isso pode ser efetivamente usado para geração de carga (JUILLARD, 2018; KIM, 2009).

Em 1909, Einstein explicou o efeito fotoelétrico, que estabeleceu a fundamentação teórica para o entendimento do efeito fotovoltaico. Quando fótons na faixa UV são incididos em uma superfície de metal, eles transferem energia para elétrons livres que estão nessa superfície. Se essa quantidade de energia for suficientemente elevada, os elétrons são ejetados para a atmosfera. Na maioria dos casos, os elétrons excitados rapidamente relaxam para o estado fundamental. Em dispositivos fotovoltaicos, os elétrons excitados e os buracos produzidos no estado fundamental devem ser coletados separadamente para produzir energia (KIM, 2009).

O processo fotovoltaico é composto por quatro etapas: absorção de luz, geração de carga, transporte de carga e coleta de carga. A absorção de luz ocorre quando o material tem uma propriedade semicondutora que responde a ondas incidentes. A geração de carga ocorre quando o fóton incidente atinge os elétrons no estado fundamental. Semicondutores inorgânicos geram portadores livres. No entanto, em semicondutores orgânicos, elétrons excitados relaxam e formam um éxciton, isto é, um par elétron-buraco. A energia de ligação do éxciton é elevada, de modo que a dissociação eficaz dos éxcitons é fundamental para que

uma célula fotovoltaica orgânica seja eficiente. Uma vez que os éxcitons são dissociados, o próximo passo é o transporte das cargas dissociadas para os eletrodos. A etapa final é a coleta de cargas, que ocorre quando as cargas transportadas são coletadas do semicondutor para o cátodo ou ânodo na interface (KIM, 2009).

3.2 As três gerações dos dispositivos fotovoltaicos

Os esforços em pesquisa de materiais e processos de conversão fotovoltaica cresceu muito ao longo dos anos. O primeiro dispositivo fotovoltaico sólido foi fabricado por William Adams e Richard Day, feito de selênio coberto por um filme de ouro fino, 40 anos após a descoberta de Becquerel. Posteriormente, vários desenvolvimentos levaram à invenção dos painéis fotovoltaicos (PV – do inglês *Photovoltaics*) (JUILLARD, 2018).

As tecnologias existentes atualmente podem ser divididas em três gerações. A primeira geração corresponde aos sistemas que utilizam a tecnologia de silício mono ou policristalino, já bastante difundidas no mercado. Elas ainda estão entre as que apresentam os módulos PV com melhor desempenho, chegando a eficiência de, aproximadamente, 24 %. Contudo, esses dispositivos requerem tecnologias de fabricação de custo elevado (JUILLARD, 2018; TROSHIN e SARICIFTCI, 2013).

Os sistemas da segunda geração requerem um menor custo em relação aos da primeira e se baseiam em filmes finos inorgânicos. Contudo, os materiais utilizados são tóxicos e raros, abrangendo, principalmente, três famílias: silício amorfo, telureto de cádmio (CdTe) e (di) seleneto de cobre e índio gálio (CIGS). Os melhores dispositivos dessas famílias possuem eficiência na ordem de 15 % a 20 %, que fica abaixo da eficiência das células da primeira geração (TROSHIN e SARICIFTCI, 2013).

A terceira geração, por sua vez, inclui os filmes OPV, Perovskitas e os *Quantum Dots*. Esses dispositivos têm atraído grande interesse como uma possível fonte alternativa às tradicionais e convencionais tecnologias fotovoltaicas inorgânicas.

Em 1977, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa descobriram que o polímero poliacetileno pode ser dopado com halogêneos para produzir materiais de alta condutibilidade (SHIRAKAWA *et al.*, 1977). Essa descoberta fez com que eles ganhassem o prêmio Nobel da Química de 2000 e abriu o caminho para uma série de novos materiais condutivos que levaram ao desenvolvimento da eletrônica orgânica e, notavelmente, da tecnologia fotovoltaica orgânica (JUILLARD, 2018).

O presente trabalho enfoca os dispositivos fotovoltaicos que utilizam semicondutores orgânicos. Dentre as diversas vantagens desses dispositivos, em relação à primeira e segunda geração, estão a flexibilidade, semitransparência, baixo peso, fácil integração com outros produtos, baixo custo de produção e baixo consumo energético durante sua fabricação (SCHARBER e SARICIFTCI, 2013). A capacidade dessas células solares serem produzidas a partir de solução também é uma vantagem potencial, já que elas podem ser impressas e produzidas por revestimento, o que também contribui para o baixo custo de produção. O recorde mundial de eficiência de conversão de energia de células solares orgânicas é de 16,27%, relatado por An *et al.* (2019).

3.3 Estruturas das células solares orgânicas

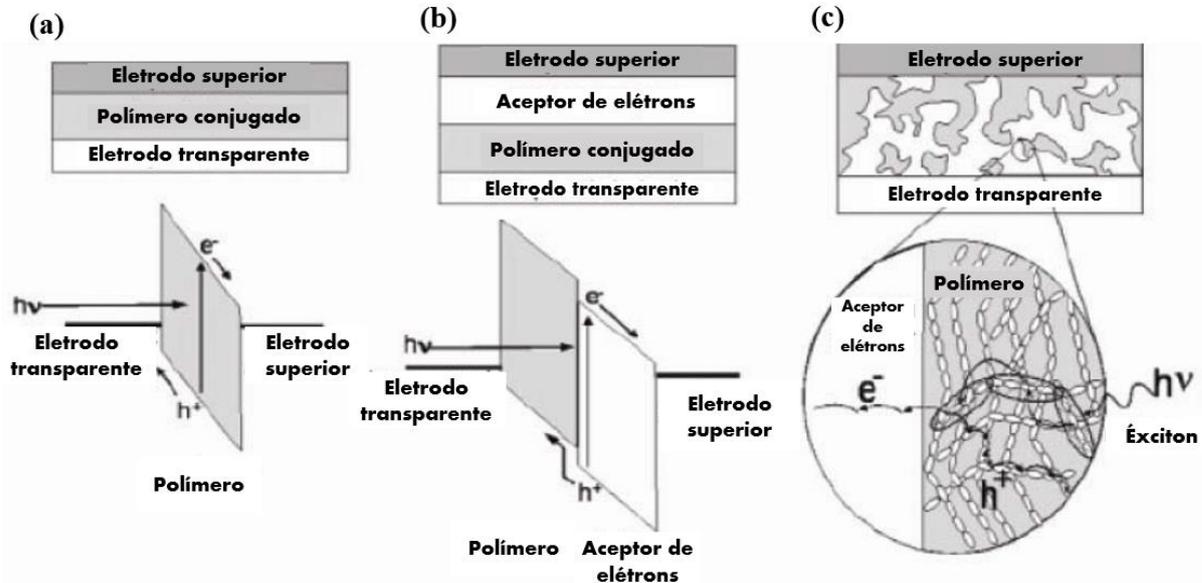
Um tipo de estrutura de células OPV é a de camada única, composta por eletrodo transparente/semicondutor orgânico fotossensível/eletrodo (Figura 1a). Assim, há apenas um local para dissociar os éxcitons: a interface entre os condutores orgânicos e o cátodo. Posteriormente, soube-se que os éxcitons são mais eficientemente dissociados na interface entre um material doador de elétrons (tipo p), que absorve a luz, e um acceptor de elétrons (tipo n). Com isso, uma célula de OPV de duas camadas foi desenvolvida através da inserção de uma camada acceptora entre um semicondutor orgânico doador e um cátodo, conforme ilustrado na Figura 1b (KIM, 2009).

As células OPV de camada dupla ainda apresentam uma eficiência de conversão de energia significativamente menor do que as células fotovoltaicas inorgânicas. Uma razão para isso é que os éxcitons possuem um comprimento de difusão intrinsecamente curto em semicondutores orgânicos, tipicamente entre 10 nm e 20 nm. Na estrutura de camada dupla, as camadas de doador e acceptor estão em torno de 40 nm e 60 nm de espessura. Assim, a maior parte da energia de fótons absorvida é dissipada por recombinação de carga e não é eficientemente convertida em portadores de carga livres, o que indica que os éxcitons fotogerados são dissociados apenas perto da interface entre doador e aceitador (KIM, 2009).

Nessa perspectiva, as células OPV de heterojunção de volume (BHJ – do inglês *Bulk Heterojunction*), uma blenda polimérica composta pelo material acceptor e o doador, têm a vantagem de apresentarem uma área muito maior de interface entre esses materiais, conforme apresentado na Figura 1c (KIM, 2009; TROSHIN e SARICIFTCI, 2013). Assim, na BHJ, o material doador e o acceptor são separados em microfases, sendo ordenados em vários domínios onde os elétrons podem percorrer. O ideal é que as distâncias entre as duas fases

sejam menores que o comprimento de difusão (HÖSEL, 2014; TROSHIN e SARICIFTCI, 2013).

Figura 1 – Estrutura das células solares orgânicas



(a) Camada única

(b) Camada dupla

(c) Heterojunção de volume

Fonte: Adaptado de KIM, 2009.

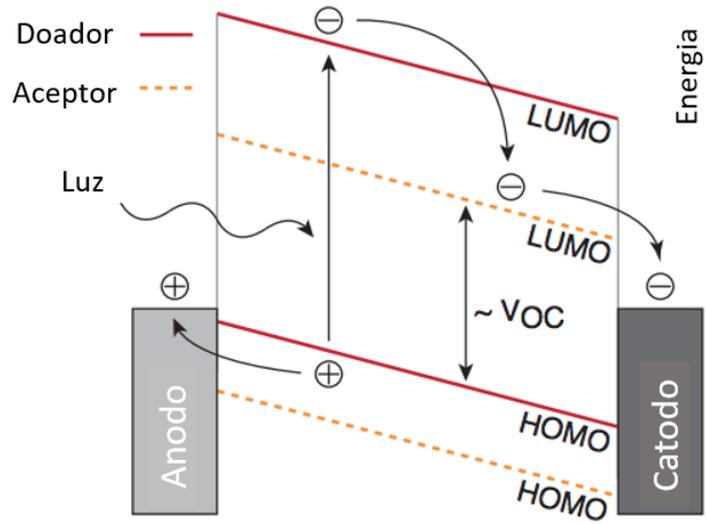
3.4 Princípio geral de funcionamento dos dispositivos OPV

Quando um fóton, proveniente de uma fonte luminosa, é incidido na célula fotovoltaica, elétrons presentes na banda de valência do material doador o absorvem. Esses elétrons estão localizados no mais alto orbital molecular ocupado (HOMO – do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*), conforme ilustrado na Figura 2. Os elétrons, então, ganham energia suficiente para ir para uma camada de maior nível energético, a banda de condução, que corresponde ao orbital de menor nível energético não ocupado por elétrons (LUMO – do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Ao mesmo tempo, um portador de carga positiva permanece no nível HOMO. Os portadores de carga são atraídos um pelo outro e ligados pelas forças de Coulomb, formando o par elétron-buraco, isto é, o éxciton (HÖSEL, 2014; SCHARBER e SARICIFTCI, 2013).

A capacidade dos elétrons, quando excitados, passarem do nível HOMO para o LUMO, está relacionado ao fato do material da camada ativa ser um semiconductor, de modo que se tem uma grande proximidade entre a banda preenchida por elétrons e a banda não preenchida (BRABEC, SARICIFTCI e HUMMELEN, 2001).

Na interface do material doador e aceitador, o éxciton se dissocia em elétron livre e buraco. Então, as cargas geradas na BHJ são transportadas ao longo das demais camadas que compõe as células solares orgânicas e, no estágio final, são coletadas pelos eletrodos (HÖSEL, 2014; TROSHIN e SARICIFTCI, 2013).

Figura 2 – Diagrama de bandas de energia



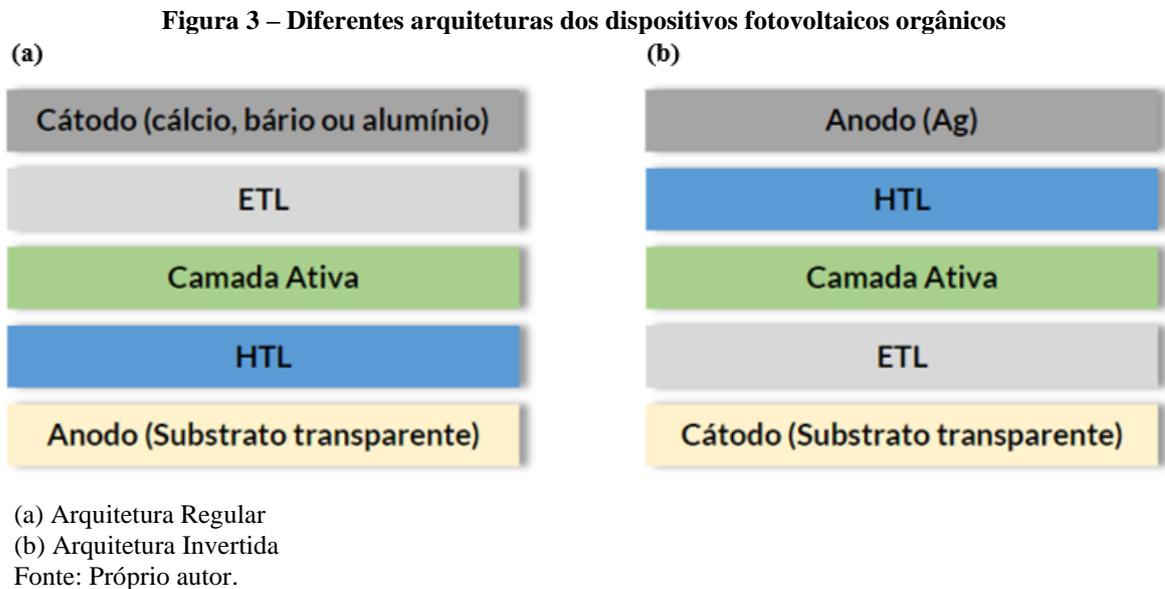
Fonte: Adaptado de Hösel, 2014.

3.5 Arquitetura dos dispositivos OPV e materiais comumente utilizados

A estrutura típica de um dispositivo fotovoltaico orgânico é composta por cinco camadas. Dois eletrodos envolvem a camada ativa, e pelo menos um deles deve ser transparente. Este eletrodo transparente é tipicamente feito de óxido de índio e estanho (ITO – do inglês *Indium Tin Oxide*), devido à sua transparência e condutividade. O ITO é pulverizado ou evaporado em um substrato, como vidro ou PET. Duas diferentes geometrias, ilustradas na Figura 3, podem ser utilizadas para fabricar dispositivos OPV (MATEKER e MCGEHEE, 2017).

Na chamada arquitetura regular (Fig. 3a), o ITO é revestido com uma camada transportadora de buracos (HTL – do inglês *Hole Transport Layer*). Filmes finos de polímeros conjugados têm sido utilizados como HTLs. No topo do HTL, se encontra a camada ativa, que é revestida por uma camada transportadora de elétrons (ETL – do inglês *Electron Transport Layer*). Normalmente, o ETL é composto por óxidos, tais como óxido de zinco ou dióxido de titânio. Na estrutura regular, o eletrodo do topo corresponde ao cátodo, onde cálcio, bário ou

alumínio são aplicados para coletar os elétrons gerados na camada ativa (SCHARBER e SARICIFTCI, 2013).



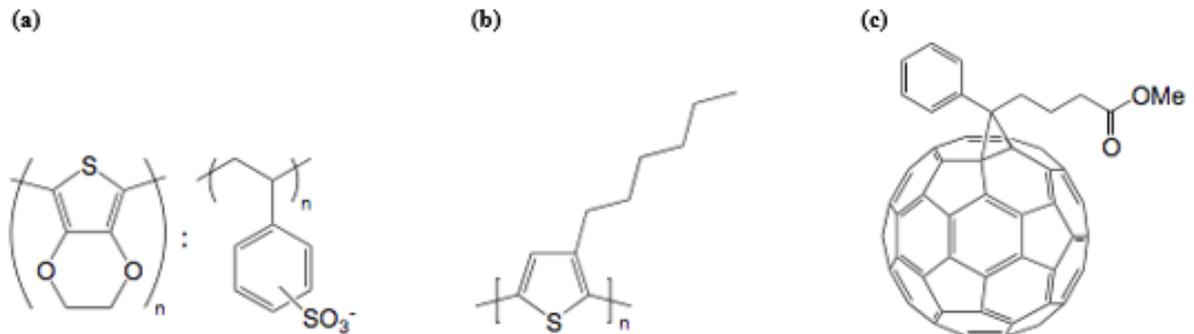
Na estrutura invertida (Fig. 3b), quem atua como cátodo é o material condutivo que reveste o substrato transparente. Este, por sua vez, é revestido com uma camada de ETL, seguida pela camada ativa. Sob a camada ativa, encontra-se o HTL e uma blenda polimérica muito comum nesta aplicação consiste de um polycation condutivo poli(3,4-etilenodioxitiófenos) (PEDOT) e um polianion poli(estirenosulfonato) (PSS), ilustrada na Figura 4a (HÖSEL, 2014). No topo do dispositivo, há um eletrodo que, normalmente, é um composto de prata (Ag). A arquitetura invertida oferece vantagens de processamento, além de apresentar uma melhor estabilidade (SCHARBER e SARICIFTCI, 2013).

Segundo Hösel (2014), a combinação de material mais amplamente estudada para a camada ativa do OPV é o Poli(3-Hexiltiofeno) (P3HT) como doador e derivados de fulereno, como o fulereno[6,6]-fenil-C61-butirato de metila (PCBM) como aceptor. As estruturas químicas destes materiais estão representadas na Figura 4b e 4c. Estes materiais são razoavelmente fáceis de produzir e comercialmente disponíveis em grande escala (TROSHIN e SARICIFTCI, 2013).

Com a melhor compreensão sobre o funcionamento da célula solar orgânica, tem sido realizado o estudo e desenvolvimento de outros polímeros para atuarem como doadores de elétrons, visto que constatou-se que o P3HT não apresenta características ideais devido a seu

espectro de absorção ser estreito em comparação com o espectro de radiação (MENEZES, 2018).

Figura 4 – Estrutura química de materiais tipicamente utilizados em dispositivos OPV



(a) PEDOT:PSS

(b) P3HT

(c) PCBM

Fonte: Adaptado de HÖSEL, 2014.

Recentemente diversos grupos de pesquisa na área de OPV estão focando em polímeros *low band gap*, que absorvem a luz em comprimentos de onda mais longos do que 620 nm. Acredita-se que esses sistemas possuem a eficiência fotovoltaica aumentada devido a uma superposição melhor do espectro de absorção do polímero com o espectro solar.

Além disso, algumas desvantagens significativas dos fulerenos, como altos custos de síntese, absorção estreita do espectro solar, além de instabilidades químicas e morfológicas, levaram à busca de novos materiais como aceptores. Avanços recentes em pesquisa indicam algumas vantagens de aceptores não fulerenos (NFA – do inglês *Non Fullerene Acceptors*) que combinam as vantagens dos fulerenos com maior absorção de luz, maior facilidade na síntese e purificação, melhor processabilidade de solventes ambientalmente amigáveis, maior variabilidade no alinhamento do nível de energia e alta estabilidade (STROHM *et al.*, 2018).

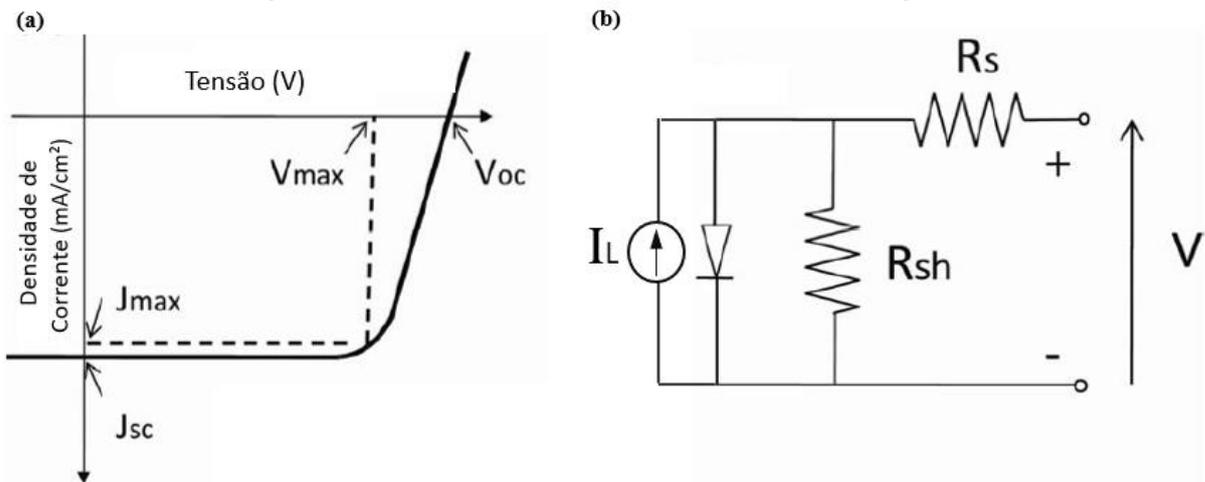
3.6 Caracterização elétrica das células solares

Para realizar a medição dos parâmetros elétricos que irão caracterizar a célula solar, é necessário o uso de uma fonte de luz que simule a radiação solar na superfície terrestre. O padrão para o espectro de radiação empregado nessa finalidade é o AM 1,5G. A radiação por meio desse espectro representa a luz solar quando atinge um ângulo de 48,2 ° em relação à incidência direta, além de considerar perdas da luz solar por meio de absorção e espalhamento provocado por gases que compõem a atmosfera. Em termos elétricos, para analisar a

performance do dispositivo como módulo fotovoltaico, o padrão de AM 1,5G com intensidade de 100 mW/cm^2 é o mais utilizado, que corresponde à chamada iluminação sob 1 sol (MENEZES, 2018).

Em laboratório, um método padrão utilizado para caracterizar a performance da célula solar é por meio de medidas de densidade de corrente em função da tensão (J-V) do dispositivo sob iluminação de 1 sol. (HÖSEL, 2014; MENEZES, 2018), conforme ilustrado na Figura 5a. O dispositivo fotovoltaico pode ser modelado matematicamente em um diagrama de circuito equivalente, representado na Figura 5b.

Figura 5 – Características elétricas de uma célula solar orgânica



(a) Curva J-V característica de uma célula solar orgânica
 (b) Diagrama de circuito equivalente para uma célula solar
 Fonte: Adaptado de KIM, 2009.

Conforme mencionado por Hösel (2014), o parâmetro que descreve a eficiência da conversão de energia da célula solar (PCE – do inglês *Power Conversion Efficiency*) é definido como a razão entre a saída de energia elétrica da célula (P_{MAX}) e a potência da luz incidente (P_{IN}) na área ativa da célula (A). A saída de energia elétrica da célula é calculada pelo ponto de potência máxima, que é o produto da corrente máxima gerada (I_{MAX}) pela máxima tensão (V_{MAX}), de acordo com a equação 1.

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in} \times A} \cdot 100\% = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in} \times A} \cdot 100\% \quad (1)$$

A curva pode ser extrapolada para fornecer alguns parâmetros importantes. Quando a tensão aplicada é igual a zero, obtém-se o valor de densidade da corrente de curto-circuito

(J_{sc}). Já quando a corrente é igual a zero, obtém-se a tensão de circuito aberto (V_{oc}). Estes dois parâmetros representam a máxima tensão e corrente que a célula pode produzir (TROSHIN e SARICIFTCI, 2013). Segundo Elumalai e Uddin (2016), o V_{oc} depende do *gap* de energia entre o nível HOMO do doador e o nível LUMO do acceptor da BHJ.

A razão entre a potência produzida prática e a teoricamente possível é conhecida como fator de preenchimento (FF – do inglês *Fill Factor*). Esse parâmetro fornece informações sobre o formato da curva J-V. Para dispositivos OPV de última geração, o FF está na faixa de 60 % a 70 % (HÖSEL, 2014). O PCE também pode ser calculado através do FF, conforme demonstrado na equação 3.

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2)$$

$$PCE = FF \cdot \frac{J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \cdot 100\% \quad (3)$$

Para um bom desempenho do dispositivo, a resistência em série (R_s), representada esquematicamente na Figura 5b, deve apresentar o valor mais baixo possível e está relacionada às resistências dentro da camada ativa, além de resistências na interface da camada ativa com o eletrodo. Por outro lado, a resistência em paralelo (R_{SH} – do inglês *Shunt Resistance*) deve ser a mais alta possível. Ela é a resistência entre as camadas da célula e informa sobre as correntes parasitas. Imperfeições no filme, como a formação de *pinholes*, isto é, regiões do filme que não foram preenchidas, podem reduzir o R_{SH} . Na curva J-V, essas duas resistências estão relacionadas à inclinação das retas tangentes à curva: R_s no ponto onde a tensão é equivalente ao V_{oc} e R_{SH} no ponto onde a tensão é zero (HÖSEL, 2014; MENEZES, 2018).

3.7 Métodos de fabricação das células solares orgânicas

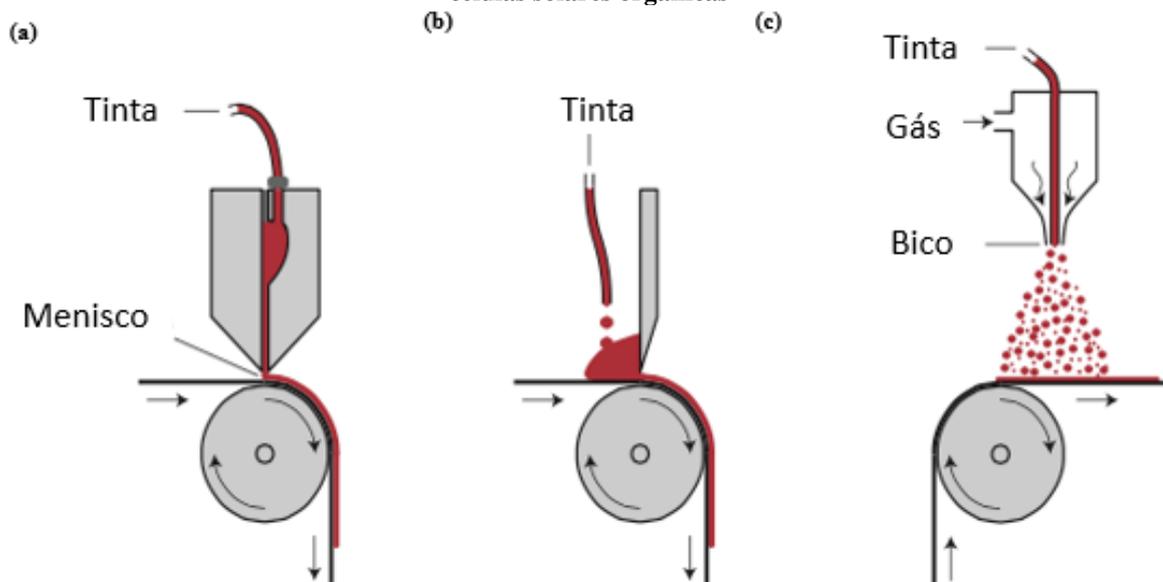
Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos podem ser fabricados por meio de diversas tecnologias de *coating* (revestimento) e *printing* (impressão). Em processos de larga escala para a fabricação de dispositivos OPV, essas técnicas podem ser acopladas em equipamentos rolo a rolo (R2R – do inglês *Roll to Roll*), que apresentam um custo relativamente baixo, além de ser compatível com baixas temperaturas e não demandar um gasto energético elevado (HOTH *et al.*, 2013).

Grande parte dos métodos de *coating* e *printing* já eram utilizados em indústrias tradicionais e foram adaptados nos últimos anos para a fabricação de dispositivos OPV (HÖSEL, 2014). Alguns dos métodos mais comumente utilizados serão descritos a seguir.

3.7.1 Tecnologias de Coating

Segundo Hösel (2014), as tecnologias de *coating* são, em geral, utilizadas para a deposição homogênea em grande escala de filmes funcionais em um substrato portador. Algumas das principais tecnologias estão ilustradas na Figura 6.

Figura 6 – Diagrama esquemático de tecnologias de *coating* amplamente utilizadas na fabricação de células solares orgânicas



(a) *Slot-die coating*

(b) *Blade coating*

(c) *Spray coating*

Fonte: Adaptado de HÖSEL, 2014.

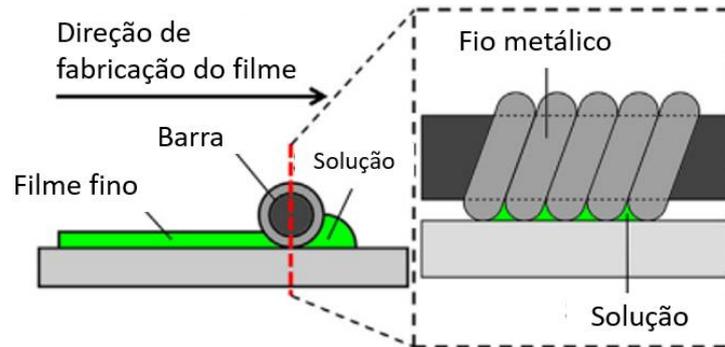
O *slot-die coating* é um método de processamento de grande área sem contato para a deposição de filmes úmidos homogêneos com alta uniformidade multidirecional. O método pertence aos processos de revestimento em que todo o líquido fornecido é depositado no substrato. A espessura da película úmida é controlada pela vazão da solução, largura do revestimento e velocidade. A matriz de revestimento do *slot-die coating*, ilustrada na Figura 6a, normalmente é feita de aço inoxidável e contém uma câmara de distribuição de tinta, uma ranhura de alimentação e um lábio para cima e para baixo. Os dois projetos principais da câmara de distribuição de tinta são tubos de distribuição transversais constantes em forma de T e permitem um fluxo adequado da solução para as extremidades da cabeça. Uma máscara

interna (*shim*) permite o revestimento por faixas, definindo a largura dessas. Além disso, esse revestimento por faixas é suportado por uma segunda máscara interna com pequenas saliências, denominada *meniscus guide* (guia do menisco), que impede a união dos meniscos entre duas faixas adjacentes (HÖSEL, 2014).

Blade coating, também conhecido como revestimento de faca, é um método de processamento para a fabricação de filmes de grandes áreas em substratos rígidos ou flexíveis. A espessura bem definida é controlada principalmente pelo tamanho da abertura da lâmina na superfície. Para o processamento em escala laboratorial, a lâmina é frequentemente movida com uma velocidade definida utilizando um estágio motorizado, mas também é possível ser movida por meio uma operação manual cuidadosa. Para processos R2R de larga escala, a lâmina é fixada sobre o substrato móvel. A solução é colocada na frente da lâmina fixa, enquanto o substrato se move em direção à lâmina, como mostrado na Figura 6b. Alguns parâmetros de *coating* que influenciam a formação do filme são a viscosidade, a energia superficial do substrato, a tensão superficial do fluido, e as temperaturas da superfície. A padronização durante o revestimento é relativamente difícil de ser obtida. Por outro lado, neste processo se tem um mínimo desperdício de tinta durante o *coating*, tendo em vista que praticamente toda a tinta será aplicada. Nos processos de *blade coating*, a solução na frente da lâmina é exposta ao ambiente e suas condições devem ser cuidadosamente selecionadas para evitar secagem ou agregação. Esse método tem atraído cada vez mais a fabricação de pequenos dispositivos em escala laboratorial, em função da sua compatibilidade com métodos de produção escaláveis (HÖSEL, 2014). Esse processo também pode ser realizado com o auxílio de uma barra cilíndrica com um fio metálico, que tem a mesma função da lâmina do processo de *blade coating*, com a diferença de permitir a deposição em uma área maior. A solução é colocada na parte central da barra, que em seguida move a velocidade constante na direção horizontal. Esse método é conhecido como *bar coating* e está ilustrado na Figura 7.

No processo de *spray coating*, amplamente conhecido como um método para pintura de automóveis e muito utilizado por grafiteiros, o fluido é atomizado no bocal da cabeça do spray, de modo que gotículas individuais são depositadas no substrato por meio de corrente de ar ou gás pressurizado (como nitrogênio ou argônio), conforme ilustrado na Figura 6c. A formação do filme é baseada na difusão dessas gotículas e na combinação com gotículas adjacentes, formando um volume líquido que seca durante a vaporização do solvente.

Figura 7 – Diagrama esquemático do método *bar coating*



Fonte: Adaptado de NAKATANI *et al.*, 2018

A rugosidade superficial dos filmes revestidos por *spray coating* é tipicamente na ordem das dezenas de nanômetros, diferentemente de filmes revestidos por *blade coating*, que estão tipicamente na gama de poucos nanômetros (HOTH *et al.*, 2013). Os principais parâmetros para o processo são: tensão superficial, viscosidade, densidade do fluido, propriedades do fluxo de gás e projeto do bico. A qualidade do *coating* é definida pelo comportamento de molhamento, propriedades de superfície, distância de trabalho, velocidade de revestimento, tamanhos de gotas e a quantidade de camadas pulverizadas. Além da interação fluido-superfície, o impacto cinético das gotículas influencia o espalhamento das gotículas. A temperatura da superfície também desempenha um papel importante. A vantagem do *spray coating* é seu alto rendimento e baixo desperdício de material para grandes áreas de deposições, mas dificilmente é possível obter uma deposição padronizada. Essa técnica é compatível com o processo R2R e a secagem rápida das pequenas gotículas permite revestimentos multicamadas com sistemas de solvente único. Por outro lado, a névoa de pulverização pode ser vista como uma desvantagem, pois tende a contaminar o maquinário, além de questões de saúde e segurança do operador (HÖSEL, 2014).

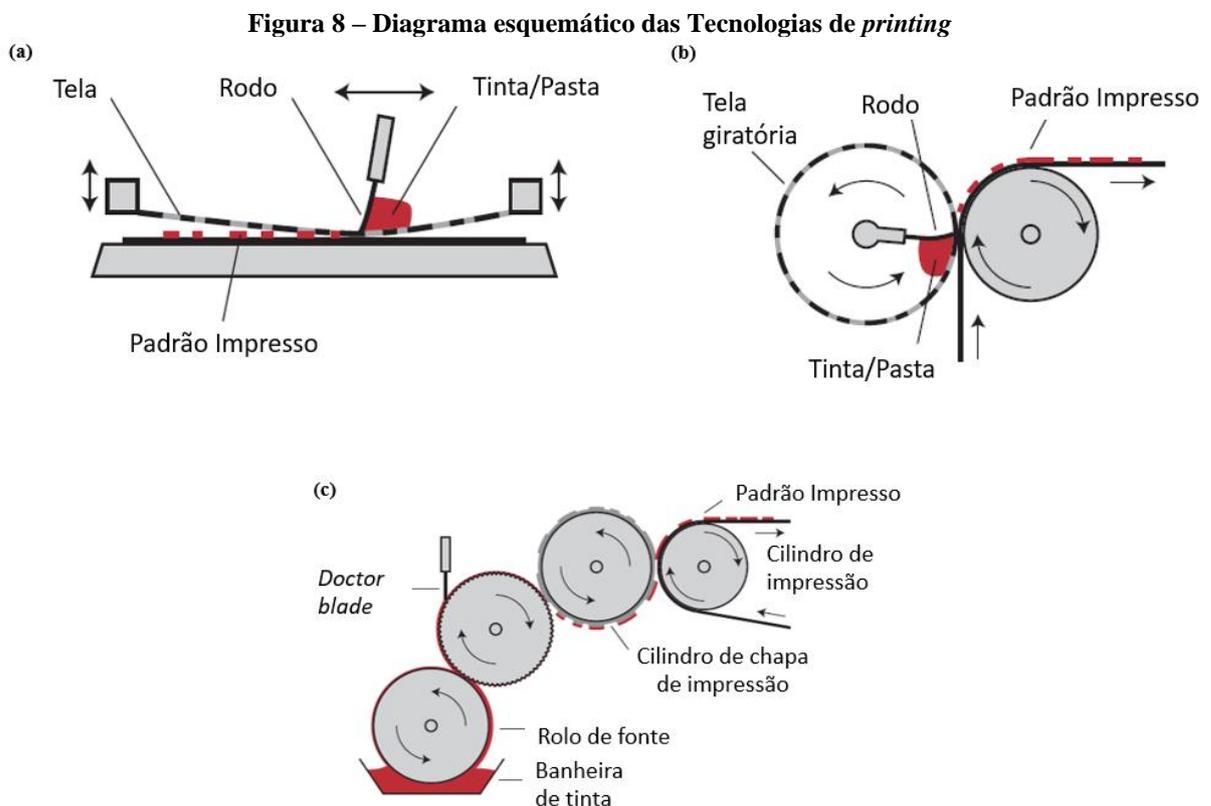
3.7.2 Tecnologias de Printing

Diferentes tecnologias de impressão podem ser utilizadas na fabricação de dispositivos fotovoltaicos. Algumas delas estão ilustradas na Figura 8. O método *flatbed screen printing* é o mais antigo utilizado na eletrônica impressa. Atualmente, esse método é amplamente utilizado para a fabricação de OPVs, principalmente na impressão do eletrodo do topo, mais comumente prata. Uma malha é colocada a uma certa distância do substrato e a tinta é distribuída sob a malha, conforme representado na Figura 8a. O processo de impressão é iniciado por um rodo que pressiona a malha da tela sob o substrato. O rodo móvel força a tinta

através das áreas abertas, enquanto o rebote da tela induz cisalhamento para as colunas de materiais. Tipicamente, formulações de tinta tixotrópica de alta viscosidade são utilizadas neste processo (HÖSEL, 2014).

O método *flatbed screen printing* é limitado a um fluxo de trabalho de processo semi-contínuo devido ao movimento para cima e para baixo da tela. Impressões contínuas, com a possibilidade de um padrão de repetição infinitamente longo sem intervalos, é alcançada através do método *rotary screen printing* (HÖSEL, 2014), conforme representado na Figura 8b.

Outra tecnologia de impressão é a *flexo printing*, ilustrada na Figura 8c, que baseia-se em uma placa de impressão macia, na qual as áreas elevadas transferem a tinta. Essa placa é normalmente colada no cilindro de impressão (HÖSEL, 2014).



(a) *Flatbed screen printing*

(b) *Rotary screen printing*

(c) *Flexo printing*

Fonte: Adaptado de HÖSEL, 2014.

3.8 Encapsulamento dos dispositivos OPV

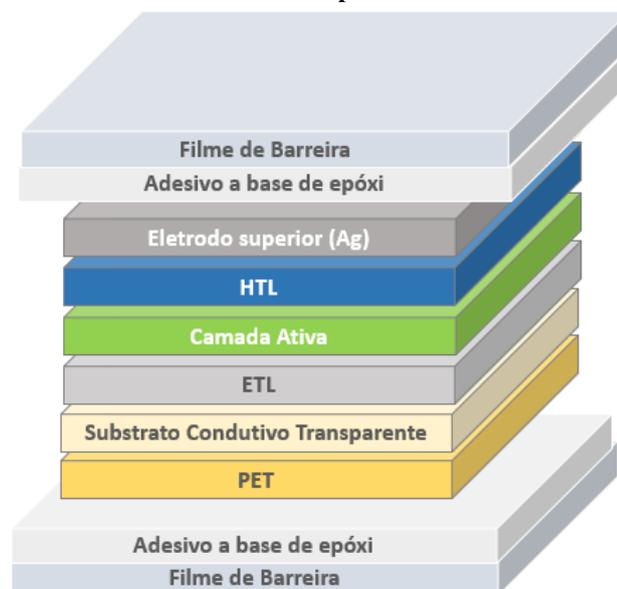
As células fotovoltaicas orgânicas não são estáveis quando expostas à radiação UV, umidade e oxigênio. A degradação dos dispositivos é causada principalmente por elementos

externos, de modo que é necessário protegê-los contra esses fatores encapsulando-os com um material de barreira. Esse material deve ser capaz de reduzir a entrada de oxigênio e ter uma baixa taxa de permeação de água (WVTR – do inglês *Water Vapor Transmission Rate*). Além disso, ele deve ser resistente à radiação UV e apresentar transparência, flexibilidade, boa resistência mecânica, boa processabilidade, alta transmissão óptica e boa adesão ao dispositivo encapsulado. Devido a uma relação direta entre o desempenho da barreira e o custo do material, o conhecimento dos requisitos da barreira é um fator essencial para produzir células solares orgânicas comercializáveis (AHMAD *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2016; CROS *et al.*, 2011).

Métodos tradicionais de encapsulamento de células fotovoltaicas utilizam substratos de vidro. Contudo, técnicas de encapsulamento com substrato rígido não são as mais adequadas para dispositivos OPV, uma vez que uma das maiores vantagens da tecnologia é a leveza e a flexibilidade (YU *et al.*, 2016).

Em busca de se obter módulos flexíveis, filmes de barreira poliméricos, mais comumente a base de PET, são utilizados. O módulo OPV é aderido aos filmes de barreira por meio de um adesivo, normalmente um termofixo, como o epóxi, curável por radiação UV e/ou temperatura, conforme esquematizado na Figura 9.

Figura 9 – Estrutura do OPV encapsulado com Filme de Barreira

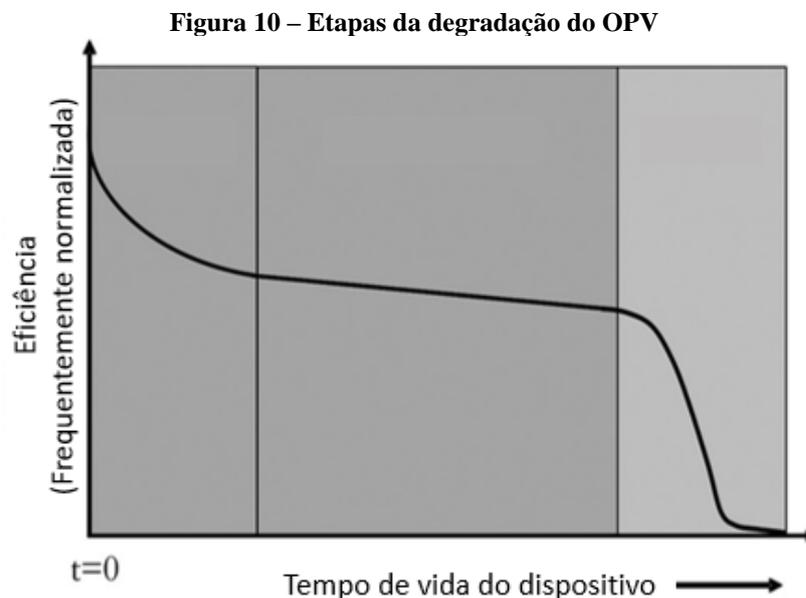


Fonte: CSEM Brasil, 2019.

Os filmes poliméricos são adequados em termos processabilidade e conformidade. Contudo, as taxas de permeação de gases através de polímeros são maiores quando comparadas com materiais inorgânicos. Para atender aos requisitos do material de barreira, é realizada uma combinação de materiais orgânicos e inorgânicos por meio do revestimento dos filmes poliméricos com camadas de óxidos. Várias abordagens têm sido estudadas, tais como revestimentos por camada única ou por multicamadas de óxidos (SEETHAMRAJU, RAMAMURTHY e MADRAS, 2014).

3.9 Degradação extrínseca dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos

O estudo da degradação e, conseqüentemente, do tempo de vida útil, dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos é de fundamental importância, uma vez que células fotovoltaicas orgânicas tendem a degradar mais rapidamente que as inorgânicas. Conforme apresentado na Figura 10, a degradação do OPV geralmente ocorre em três diferentes etapas. A princípio, mesmo quando encapsulados e estáveis no escuro, observa-se que muitos OPVs degradam rapidamente nas primeiras horas de iluminação. Este período inicial de degradação é chamado de *burn-in*. Em seguida, vem um período longo em que a taxa de degradação se mantém relativamente constante. Por fim, ocorre uma rápida e completa degradação que resulta na falha do dispositivo. Essa falha também pode ocorrer nas duas primeiras etapas citadas (MATEKER e MCGEHEE, 2017).



Fonte: Adaptado de MATEKER e MCGEHEE, 2017.

Existem inúmeros mecanismos de degradação que ocorrem durante a operação da célula solar orgânica, sendo que cada um deles contribui para a queda do desempenho fotovoltaico, reduzindo a vida útil do dispositivo. Acredita-se que o fator mais significativo na deterioração do dispositivo seja a penetração de água e a difusão de oxigênio molecular no dispositivo, pois ambos causam foto-oxidação das camadas orgânicas. Consequentemente, no decorrer do tempo que o OPV está exposto ao ambiente, há um crescimento de áreas da célula solar que não mais produzem fotocorrente (JORGENSEN *et al.*, 2011). Além da água e oxigênio, a radiação UV também é um fator a ser considerado, pois quando o dispositivo está exposto à essa radiação, pode ocorrer a foto-oxidação, que leva os filmes orgânicos a perderem densidade ótica. Em grande parte dos casos, o mecanismo químico que leva à foto-oxidação é a reação via radical livre (MATEKER e MCGEHEE, 2017).

Devido à sensibilidade das células solares orgânicas ao oxigênio e à água, é necessário encapsular os módulos OPV com materiais de barreira adequados, conforme já mencionado. O encapsulamento é importante não somente para a estabilidade química do OPV, mas também para a estabilidade mecânica, como a resistência a risco. Além disso, o encapsulamento pode atuar como um filtro UV, removendo a parte mais prejudicial do espectro solar (JORGENSEN *et al.*, 2011). Além de prevenir o mecanismo químico de degradação, o encapsulamento contribui para a integridade mecânica de todo o dispositivo. Como OPVs são compostos por múltiplos filmes finos, falhas no encapsulamento por delaminação das camadas são frequentemente observadas. Novas estratégias têm sido testadas, como o uso de materiais de barreira com superfícies super hidrofóbicas e com resistência a risco (AHMAD *et al.*, 2013).

Tendo em vista que as células fotovoltaicas orgânicas são uma tecnologia recente, ainda são necessários estudos mais aprofundados no campo da degradação. Procedimentos para testes em dispositivos OPV são anualmente discutidos encontro da *International Summit on OPV Stability* (ISOS), com os principais especialistas da área. A finalidade é estabelecer um padrão para ser possível comparar diferentes estudos de estabilidade e vida útil das células solares orgânicas (REESE *et al.*, 2011).

3.10 Estratégias para tratamento superficial de materiais de barreira

Diversas estratégias têm sido testadas para a melhoria da performance fotovoltaica e vida útil dos dispositivos OPV, como o uso de tratamento superficial para obter propriedades de facilidade de limpeza e anti-risco, que são importantes não somente para o desempenho do

dispositivo como também para a estética. A obtenção de superfícies com facilidade de limpeza é um fator crítico para uma operação econômica e eficiente da coleta de energia solar, já que o acúmulo de poeira nas superfícies pode reduzir significativamente a transmitância dos materiais de barreira, reduzindo a eficiência do dispositivo (AHMAD *et al.*, 2013; RIFAI *et al.*, 2016).

Em geral, as superfícies com facilidade de limpeza têm características hidrofóbicas, que diminuem a adesão entre as partículas de poeira e a superfície. A química, rugosidade e tensão superficial da superfície são alguns dos fatores que governam sua hidrofobicidade. A rugosidade, em escala nanométrica, pode reduzir significativamente a área de contato entre a superfície e a água, resultando em alto ângulo de contato da superfície com a água e baixo ângulo de deslizamento (BAKE *et al.*, 2018).

Além da obtenção de superfícies com facilidade de limpeza, as propriedades óticas dos materiais de barreira são fatores importantes para o bom desempenho das células solares. Uma grande quantidade de energia pode ser perdida devido ao reflexo na superfície do material utilizado no encapsulamento, seja este vidro ou filme de barreira flexível. Uma alternativa para isso é a utilização de filmes anti-reflexo. Dou *et al.* (2016) realizaram um trabalho onde um filme anti-reflexo foi aplicado na superfície do vidro pelo método sol-gel e os resultados mostraram que um tratamento superficial adequado pode melhorar não somente a hidrofobicidade da superfície, mas também sua transmitância, resultando em um melhor desempenho ótico.

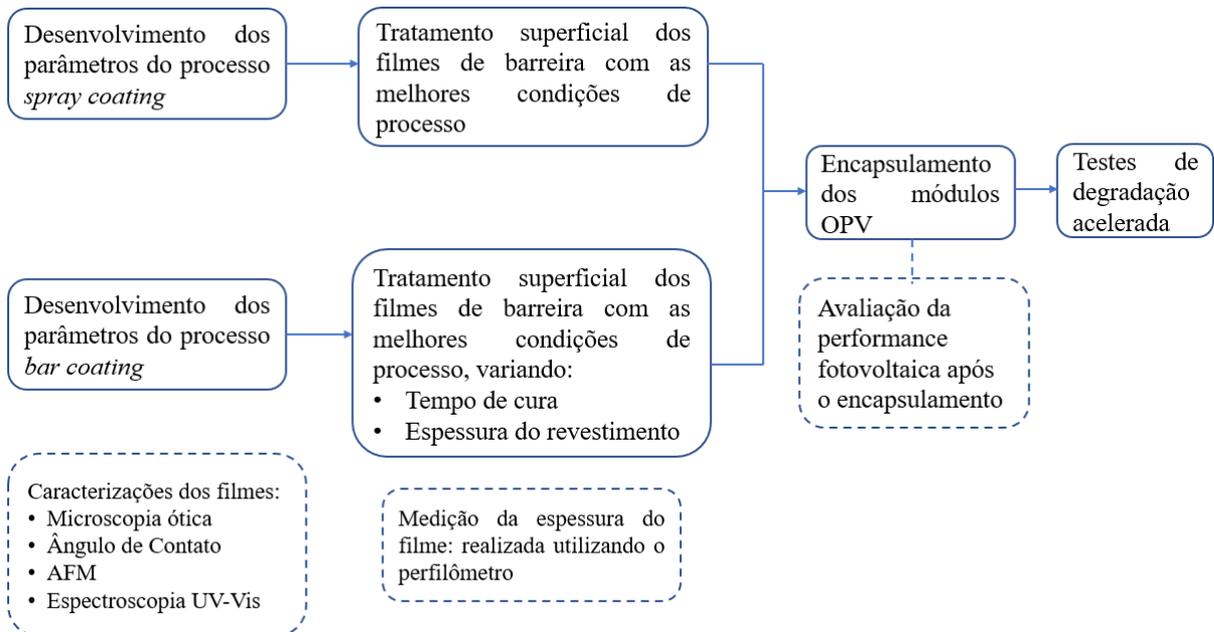
Vários métodos podem ser utilizados para a obtenção de superfícies com propriedades adicionais, tais como separação de fases, deposição de filme via sol-gel, deposição eletroquímica, imersão em solução e tratamento com plasma. Conforme mencionado por Abu-Dheir *et al.* (2019), o processamento sol-gel é um método eficaz, tendo em vista que quando uma superfície é tratada com um sol-gel, sua transmitância ótica diminui via espalhamento difuso da radiação ótica incidente. Além disso, revestimentos por sol-gel modificam a rugosidade da superfície e aumentam a hidrofobicidade. Alguns desses revestimentos têm boas propriedades óticas, como anti-reflexo e período prolongado de durabilidade.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Visão geral

Uma visão geral das etapas realizadas durante a execução deste trabalho está apresentada Figura 11. Foram desenvolvidos os parâmetros dos processos de deposição do sol-gel nos filmes de barreira por meio das técnicas de *spray coating* e *bar coating*. O desenvolvimento do processo foi feito concomitantemente com a caracterização dos filmes por meio de microscopia ótica, ângulo de contato, microscopia de força atômica (AFM – do inglês *Atomic Force Microscopy*) e espectroscopia UV-Visível (UV-Vis). A espessura do filme foi medida utilizando um perfilômetro. Após a determinação da melhor condição de cada técnica, foi realizado o tratamento superficial dos filmes de barreira utilizados no encapsulamento de módulos OPV. A influência do encapsulamento na performance fotovoltaica foi avaliada e foram realizados testes de degradação acelerada com os módulos encapsulados.

Figura 11 – Fluxograma do procedimento experimental

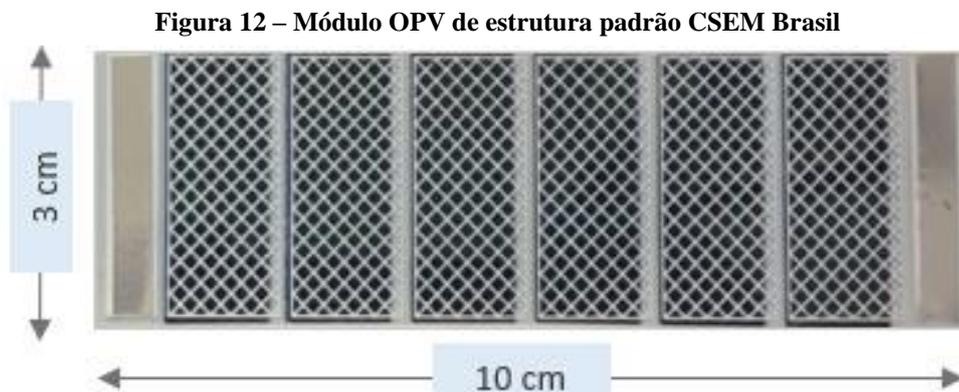


Fonte: Próprio autor.

4.2 Materiais

Para a realização deste trabalho, foram utilizados:

- Solução sol-gel híbrida orgânica-inorgânica *Cleanrise CT1.C171.4*, adquirida da empresa *Polyrise*, de concentração $22 \% \pm 1 \%$ em massa (m/m) em Álcool Etilico 70 % m/m.
- Filmes de barreira padrão CSEM Brasil a base de PET com multicamadas de óxidos e camada de proteção contra radiação UV.
- Adesivo padrão CSEM Brasil a base de epóxi, curável por radiação UV.
- Módulos OPV de estrutura padrão CSEM Brasil, com arquitetura invertida, fabricados pela técnica de *slot-die coating* em uma máquina rolo a rolo e por serigrafia, pelo método *flatbed screen printing*. Cada módulo apresenta dimensões de 3 cm x 10 cm e é composto por 6 células OPV conectadas em série, com 21,6 cm² de área ativa, conforme apresentado na Figura 12.



Fonte: CSEM Brasil, 2019.

4.3 Métodos

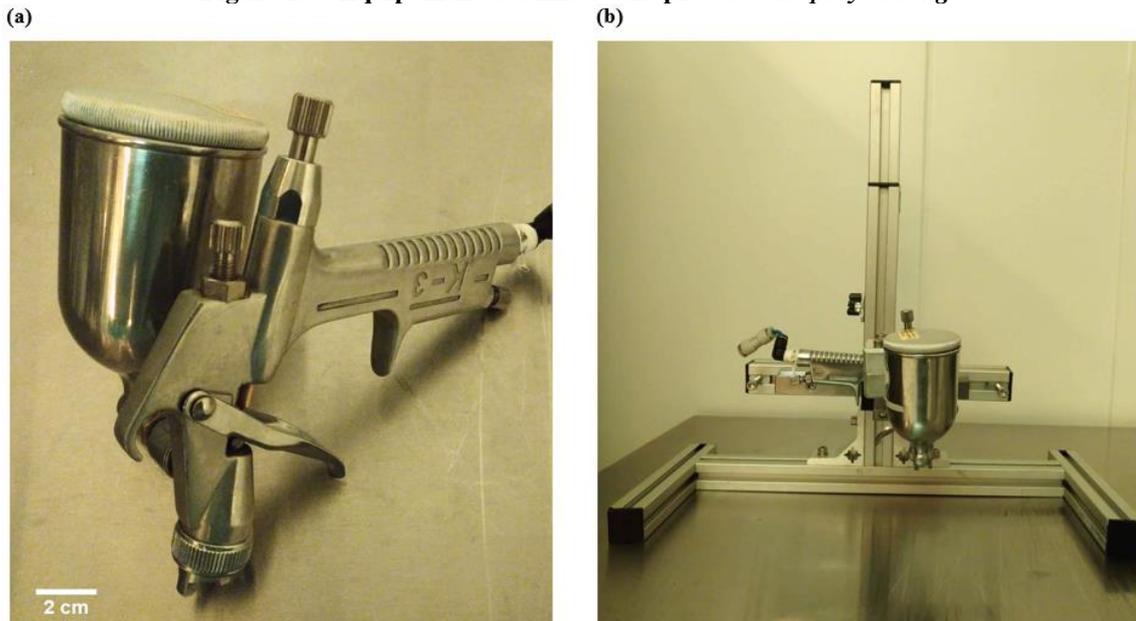
4.3.1 Desenvolvimento dos parâmetros do processo de *spray coating*

Para deposição dos filmes por *spray coating*, foi utilizado o aerógrafo SH40305-AU, apresentado na Figura 13. O diâmetro do bico do aerógrafo é 0,5 mm, sua pressão de trabalho está entre 22 PSI e 61 PSI e a capacidade do seu reservatório é de 200 mL. A escolha desse dispositivo levou em consideração principalmente a área a ser depositada pelo sol-gel, que deve abranger toda a célula fotovoltaica. O uso do suporte para o aerógrafo facilitou o processo, pois é possível regular a altura do aerógrafo, de modo que o único parâmetro que depende especificamente do operador é a velocidade de deposição.

No processo de deposição do sol-gel, foi utilizado gás nitrogênio a pressão de 33 PSI

± 4 PSI, de modo que gotículas da solução foram depositadas no substrato por meio da corrente do gás pressurizado. A solução e o substrato foram mantidos a temperatura ambiente. A ponteira do aerógrafo foi posicionada a uma altura de 10 cm em relação ao substrato, na posição horizontal. Em todas as condições testadas, o processo de cura foi realizado a temperatura de 120 °C, conforme indicação do fabricante do material *Cleanrise*, durante 10 minutos, utilizando uma chapa de aquecimento da Thermo Scientific, modelo Cimarec.

Figura 13 – Equipamentos utilizados no processo de *spray coating*



(a) Aerógrafo SH40305-AU

(b) Suporte do aerógrafo

Fonte: Próprio autor.

Foi determinado o volume necessário para a deposição da solução e a velocidade a ser utilizada no processo a fim do revestimento atingir espessura da ordem de 1 μm , conforme recomendado pelo fabricante do material *Cleanrise*. 2 mL de solução foram colocados no reservatório do aerógrafo e o processo foi realizado a 1,5 segundos por corrida. Em seguida, o volume de solução colocado no reservatório foi alterado para 1 mL e o tempo da corrida foi de 0,8 segundos. Nas duas tentativas foram utilizadas 2 corridas por processo. O volume de solução não utilizado, deixado no reservatório do aerógrafo, foi mensurado.

Para a definição do número de corridas necessárias para o processo, 1 mL de solução foi depositada no substrato por meio de 2, 6 e 8 corridas, a 0,8 segundos por corrida.

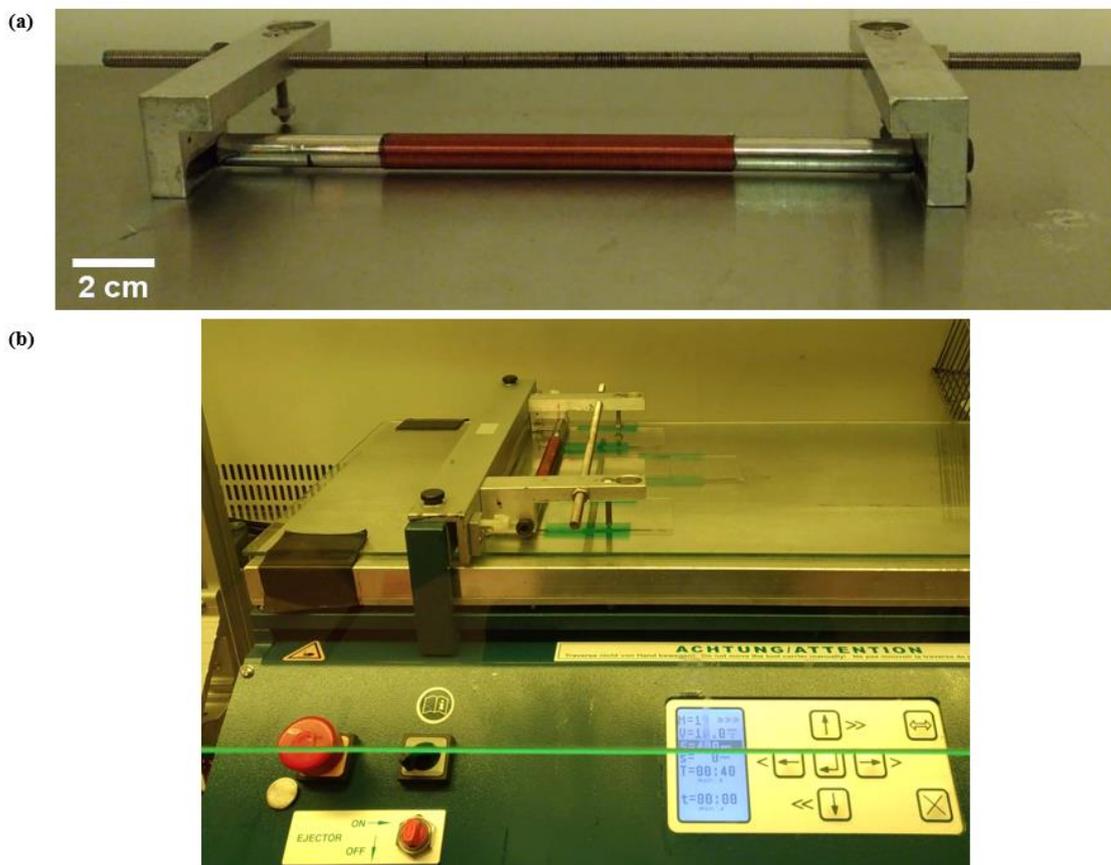
Após o desenvolvimento das melhores condições de processo, foi realizado um tratamento superficial do filme de barreira com UV-Ozônio. O tratamento foi feito antes da

deposição da solução, a fim de verificar a influência desse tratamento na adesão do revestimento. Foi utilizado o equipamento *Digital Uv Ozone System*, da marca Novascan e modelo PSD Series. O tratamento foi realizado durante 15 minutos e, em seguida, foi realizado o processo de *spray coating* com as melhores condições desenvolvidas.

4.3.2 Desenvolvimento dos parâmetros do processo de *bar coating*

No processo de *bar coating*, foi utilizado uma barra de 10 cm de comprimento e 10,5 mm de diâmetro revestida por um fio metálico, apresentada na Figura 14a. Além disso, utilizou-se o equipamento *Blade Coater*, marca Erichsen e modelo COATMASTER 510, representado na Figura 14b.

Figura 14 – Equipamentos utilizados no processo de *bar coating*



(a) Barra revestida com fio metálico

(b) Equipamento *Blade Coater*

Fonte: Próprio autor.

O processo foi realizado utilizando 580 μL de solução *Cleanrise 22 %* em massa, abertura da barra em relação ao substrato (*gap*) de 600 μm e velocidade 5 mm/s. O objetivo inicial do teste foi verificar se o *gap* escolhido e a quantidade de solução a ser utilizada eram

adequados ao processo. A escolha dos parâmetros iniciais foi baseada nos experimentos preliminares realizados por meio do método *spray coating*. O processo de cura foi realizado a temperatura de 120 °C durante 10 minutos. Parte das amostras foram curadas na chapa aquecida utilizada previamente e as demais foram curadas no forno Thermo Scientific e modelo OMH190-S. A influência do ambiente de cura do filme depositado foi analisada com o objetivo de otimizar o tempo de processo, uma vez que este equipamento comporta uma maior quantidade de amostras do que a chapa aquecedora. Avaliou-se também a influência da concentração da solução *Cleanrise* por meio da deposição da solução diluída a 11 % em massa.

Para definir o tempo de cura mais adequado para o processo, foi realizado a deposição da solução *Cleanrise* 22% em massa com os mesmos parâmetros iniciais, sendo que a temperatura de 120 °C foi mantida e testou-se tempos de 10 minutos, 30 minutos e 60 minutos, no forno. Em seguida, o processo foi realizado variando-se a velocidade da barra e, conseqüentemente, a espessura do filme depositado. As velocidades testadas foram de 5 mm/s, 10 mm/s, 20 mm/s, 30 mm/s e 40 mm/s. Nesse caso, a cura foi realizada no forno a 120 °C durante 30 minutos.

Após o desenvolvimento das melhores condições de processo, foi realizado um tratamento superficial do filme de barreira com UV-Ozônio. O tratamento foi feito antes da deposição da solução, a fim de verificar se ele influenciaria na adesão do revestimento, assim como foi feito no processo de *spray coating*.

4.3.3 Preparação das amostras de filmes de barreira com tratamento superficial

Os processos de *spray coating* e *bar coating* desenvolvidos foram utilizados para realizar o tratamento superficial dos filmes de barreira para o posterior encapsulamento dos módulos OPV. Para análise estatística, 12 filmes de barreira foram tratados em cada condição.

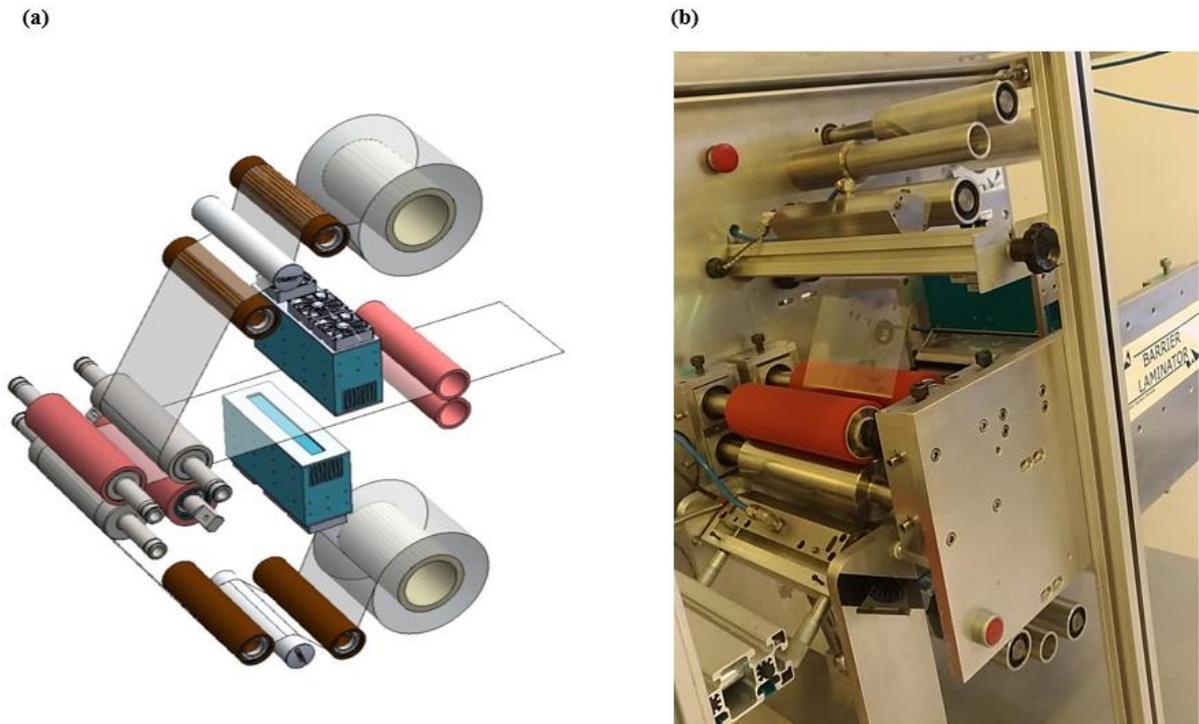
O *spray coating* foi realizado com a melhor condição de processo desenvolvida, enquanto o processo de *bar coating* foi feito em duas diferentes condições. Na primeira condição, avaliou-se a influência do tempo de cura do filme depositado na performance fotovoltaica após o encapsulamento e na vida útil dos módulos OPV. Já na segunda condição, o objetivo foi avaliar a influência da espessura do filme na performance e na degradação dos módulos. Filmes com espessuras distintas foram obtidos por meio da variação da velocidade da barra.

4.3.4 Encapsulamento dos módulos OPV

Módulos OPV foram encapsulados com os filmes de barreira de PET com multicamadas de óxidos, tratados superficialmente conforme descrito no item 4.3.4. O módulo OPV foi aderido aos filmes de barreira por meio do adesivo a base de epóxi, curável por UV e com propriedades de barreira, conforme apresentado na Figura 9, seção 3.8. Foi utilizado um equipamento rolo a rolo de encapsulamento fabricado internamente no CSEM Brasil, apresentado na Figura 15.

Os filmes de barreira tratados superficialmente por meio do *spray coating* utilizados para o encapsulamento dos módulos OPV foram os referentes à melhor condição de processo desenvolvida. Como referência, um grupo de módulos foi encapsulado com filmes de barreira sem o tratamento superficial.

Figura 15 – Equipamento rolo a rolo de encapsulamento



(a) Desenho esquemático do equipamento de encapsulamento

(b) Equipamento rolo a rolo de encapsulamento fabricado internamente no CSEM Brasil

Fonte: CSEM Brasil, 2019.

Os módulos OPV encapsulados com filmes de barreira tratados por *bar coating* foram divididos em 8 grupos. Nos grupos de 1 a 4, apresentados na Tabela 1, a condição avaliada foi o tempo de cura do filme depositado. Os grupos de 5 a 8 são relativos à investigação da

espessura do filme depositado, sendo que diferentes espessuras foram obtidas por meio da variação da velocidade da barra, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 1 – Grupos de amostras encapsuladas com filmes de barreira tratados pela técnica de *bar coating* com o objetivo de avaliar a influência do tempo de cura do revestimento

Grupo	Processo de cura
G1	Referência – Filme sem tratamento
G2	120°C por 10 minutos
G3	120°C por 30 minutos
G4	120°C por 60 minutos

Fonte: Próprio autor.

Tabela 2 – Grupos de amostras encapsuladas com filmes de barreira tratados pela técnica de *bar coating* com o objetivo de avaliar a influência da espessura do revestimento

Grupo	Velocidade da barra
G5	Referência – Filme sem tratamento
G6	5 mm/s
G7	20 mm/s
G8	30 mm/s

Fonte: Próprio autor.

4.3.5 Caracterizações

A caracterização dos filmes de barreira tratados com a solução sol-gel foi realizada simultaneamente com o desenvolvimento dos parâmetros dos processos de *spray coating* e *bar coating*.

Para mensurar a espessura da película formada pela deposição do sol-gel, foi utilizado um perfilômetro da marca Bruker e modelo DektakXT. As medições foram realizadas com resolução de 0,333 $\mu\text{m}/\text{pt}$, agulha de diâmetro 4 μm e velocidade de 100 $\mu\text{m}/\text{s}$. A análise visual do filme depositado foi realizada via microscopia ótica, utilizando o microscópio da marca Leica e modelo DFC295, com ampliação de 50 vezes.

A análise do ângulo de contato entre uma gotícula de água e o filme de barreira foi realizada por meio do equipamento da marca Ossila. As medições foram feitas antes e depois do tratamento superficial, a fim de investigar a molhabilidade entre uma gota de água e a superfície do filme.

O estudo da morfologia do filme *Cleanrise* depositado sobre os filmes de barreira foi realizado através do AFM, sendo que foram obtidas imagens topográficas. Foi utilizado o equipamento da marca *Asylum Research* e modelo Cypher ES, no modo não-contato. Essa análise foi feita especificamente para o filme de barreira sem tratamento, como referência, e para filmes dos grupos G6 e G7, tratados superficialmente por meio do *bar coating*. A transmitância desses filmes foi mensurada por meio da espectroscopia UV-Vis utilizando o Espectrofotômetro de UV-Visível, marca Shimadzu e modelo UV-2600. A medida foi realizada para comprimentos de onda de 300 nm a 900 nm.

Para analisar a influência do encapsulamento na performance fotovoltaica, as curvas de densidade de corrente em função da tensão (J-V) foram medidas utilizando um simulador solar da marca Wacon e modelo WXS-156S-10, sob iluminação padrão de AM 1,5G com intensidade de 100 mW/cm^2 (1 sol). A performance fotovoltaica antes e após o encapsulamento dos módulos foi comparada.

4.3.7 Testes de adesão

A adesão do revestimento no filme de barreira foi avaliada qualitativamente por meio da fricção do filme a fim de verificar se particulados seriam liberados. Outro tipo de adesão investigada foi em relação ao filme de barreira e o OPV, que foi mensurada por meio da avaliação qualitativa da dificuldade de delaminação dos módulos.

4.3.8 Testes de degradação acelerada

O teste de degradação acelerada foi feito para dispositivos encapsulados com filmes tratados por *spray coating* e filmes sem tratamento, conforme a ISOS-D-3 (REESE *et al.*, 2011), em uma câmara climática de marca SPX e modelo CEO932-4, a temperatura de $65 \text{ }^\circ\text{C}$ e 85 % de umidade. O teste foi finalizado quando a eficiência relativa dos módulos atingiu 50 % em relação à eficiência inicial. Para análise estatística, foram analisados 6 módulos de cada condição.

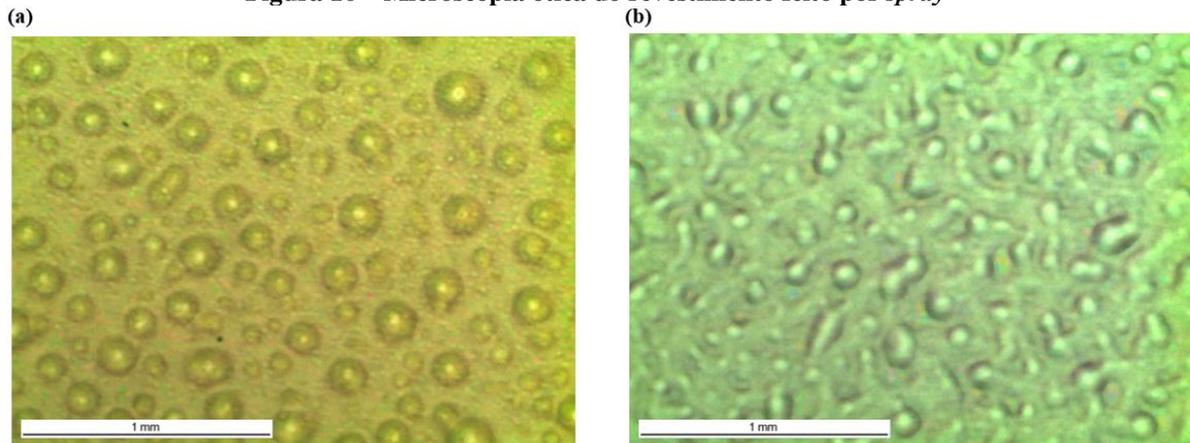
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Spray Coating

5.1.1 Processo

A análise do revestimento via microscopia ótica está apresentada na Figura 16, na qual é possível perceber a formação do filme por meio da combinação das gotículas depositadas no substrato.

Figura 16 – Microscopia ótica do revestimento feito por *spray*



(a) Revestimento feito com velocidade de 1,5 segundos por corrida

(b) Revestimento feito com velocidade de 0,8 segundos por corrida

Fonte: Próprio autor.

A velocidade do processo influenciou a uniformidade do filme formado. O processo realizado na média de 0,8 segundos por corrida (Figura 16b) resultou em um filme mais homogêneo em relação ao processo realizado a velocidade mais lenta, a 1,5 segundos por corrida (Figura 16a). O volume médio de solução deixada no reservatório do aerógrafo por amostra foi de $0,6 \text{ mL} \pm 0,2 \text{ mL}$. Mesmo em amostras da mesma condição, houve uma variação nesse volume devido ao fato de a velocidade de deposição ser dependente do operador.

A melhor condição de processo desenvolvida para o *spray coating* está sumarizada na Tabela 3.

Tabela 3 – Melhor condição de processo para o tratamento superficial dos filmes de barreira por *spray coating*

Parâmetro	Configuração utilizada
Número de corridas	6
Concentração da solução <i>Cleanrise</i>	22 % m/m
Volume de solução no reservatório por amostra	1 mL
Velocidade da corrida	0,8 segundos por corrida
Pressão da válvula de nitrogênio	33 PSI ± 4 PSI
Posição da ponteira do aerógrafo	Horizontal
Altura entre a ponteira do aerógrafo e amostra	10 cm
Temperatura da solução	Ambiente
Temperatura do substrato	Ambiente
Processo de cura	10 minutos a 120 °C
Ambiente de cura	Chapa aquecedora

Fonte: Próprio autor.

A espessura média do revestimento obtida no perfilômetro foi de $1.4 \mu\text{m} \pm 0.8 \mu\text{m}$. As medições de espessura variaram significativamente devido à irregularidade do revestimento por *spray*, o que explica o elevado desvio padrão. Essa irregularidade também influenciou o aspecto visual do filme, conforme apresentado na Figura 17, na qual está representado o filme tratado com a melhor condição de processo, feita a 0,8 segundos por corrida. A opacidade do filme aumentou consideravelmente em relação ao filme sem tratamento.

Figura 17 – Aspecto visual do filme de barreira com e sem tratamento superficial realizado por *spray coating*

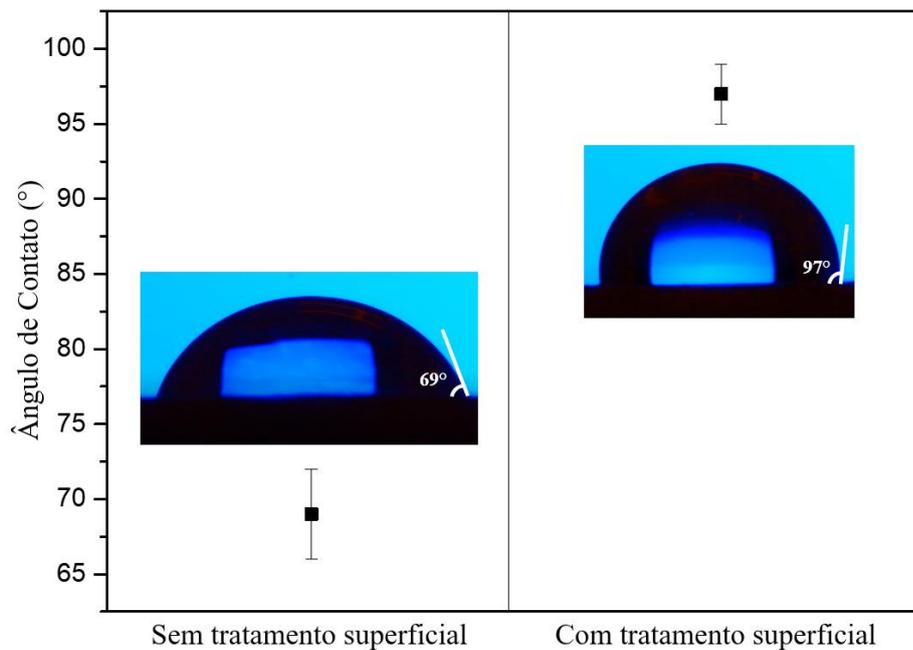


Fonte: Próprio autor.

5.1.2 Molhabilidade da superfície

A análise do ângulo de contato entre o filme de barreira e uma gotícula de água está representada na Figura 18. O ângulo mensurado para o filme de barreira sem tratamento foi de $69^\circ \pm 3^\circ$. Para o filme de barreira revestido com a solução *Cleanrise 22 % m/m* aplicada via *spray coating*, o ângulo aumentou para $97^\circ \pm 2^\circ$. Conforme mencionado por Abu-Dheir *et al.* (2019), variações no ângulo de contato podem ocorrer quando há mudanças na energia e textura da superfície.

Figura 18 – Ângulo de contato de uma gotícula de água com a superfície do filme de barreira tratado por *bar coating*



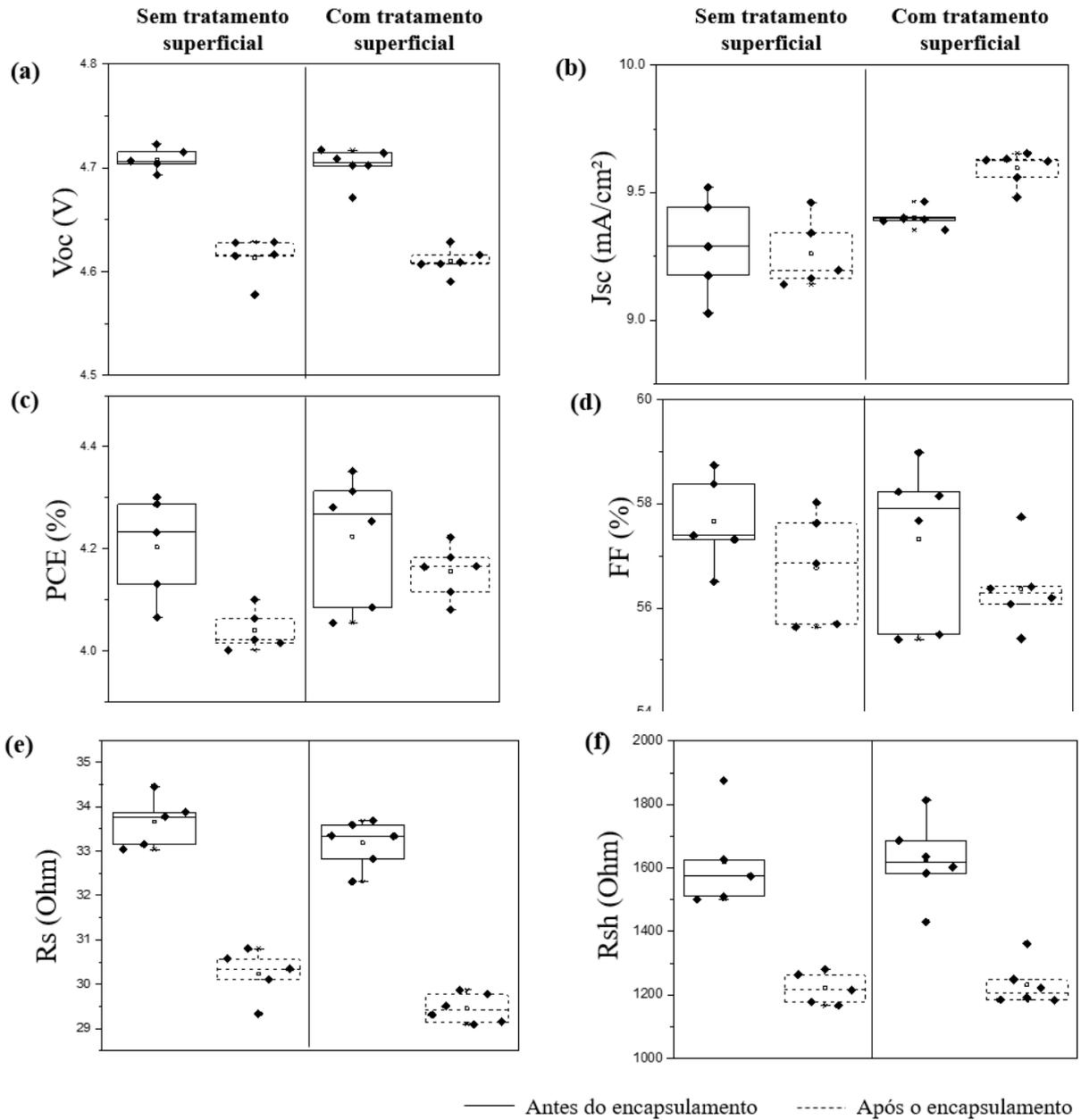
Fonte: Próprio autor.

Esse resultado indica que o revestimento aumentou a hidrofobicidade da superfície. De acordo com Bake *et al.* (2018), características hidrofóbicas reduzem a adesão entre as partículas de poeira e a superfície, de modo que propriedades adicionais podem ser obtidas, como a facilidade de limpeza.

5.1.3 Análise da influência do encapsulamento na performance dos módulos OPV

Os parâmetros elétricos dos módulos OPV mensurados antes e após o encapsulamento estão apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Parâmetros elétricos dos módulos OPV encapsulados com filmes de barreira tratados superficialmente por meio do *spray coating*



- (a) Tensão de circuito aberto
 (b) Densidade da corrente de curto-circuito
 (c) *Power Conversion Efficiency*
 (d) *Fill Factor*
 (d) Resistência em série
 (d) Resistência em paralelo
 Fonte: Próprio autor.

Para as duas condições testadas, houve uma queda na eficiência da conversão de energia da célula solar dos módulos OPV após o encapsulamento. Os módulos apresentaram uma queda de V_{oc} e de R_{sh} . Consequentemente, houve uma queda no FF e no PCE. Essa

queda já era esperada e tem sido observada por anos nos experimentos desenvolvidos no CSEM Brasil. A redução do V_{OC} e da R_{SH} é consequência direta do efeito da pressão e da temperatura, que finaliza a cura do adesivo aplicado nos módulos, durante o processo de encapsulamento.

Apesar da redução no PCE observada em ambas as condições, pode-se notar que módulos OPV encapsulados com filme de barreira tratados superficialmente performaram melhor do que a referência, visto que eles apresentaram uma menor queda do PCE após o encapsulamento.

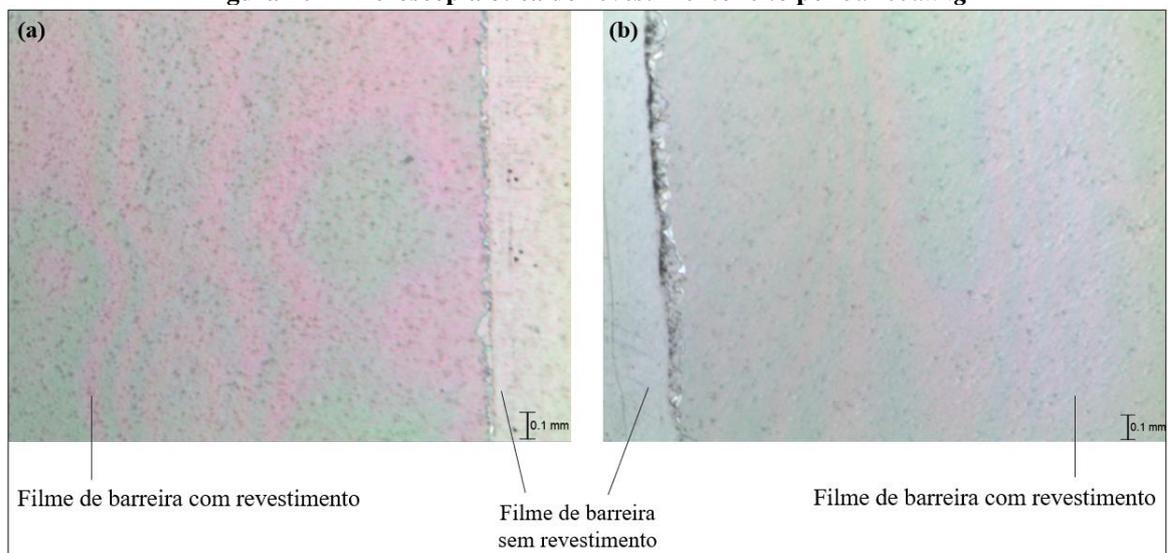
A melhor performance dos módulos encapsulados com filmes de barreira com tratamento pode ser explicada devido a uma redução dos valores de resistência em série e a um leve aumento de J_{SC} , que está relacionado ao PCE de acordo com a equação 3, apresentada na seção 3.6. A queda de R_s também pode ser associada à modificação das propriedades após a aplicação do *Cleanrise*.

5.2 Bar coating

5.2.1 Processo

O revestimento feito por *bar coating* apresentou uma maior homogeneidade em relação ao feito por *spray*. O aspecto visual das amostras analisadas por microscopia ótica está apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Microscopia ótica do revestimento feito por *bar coating*

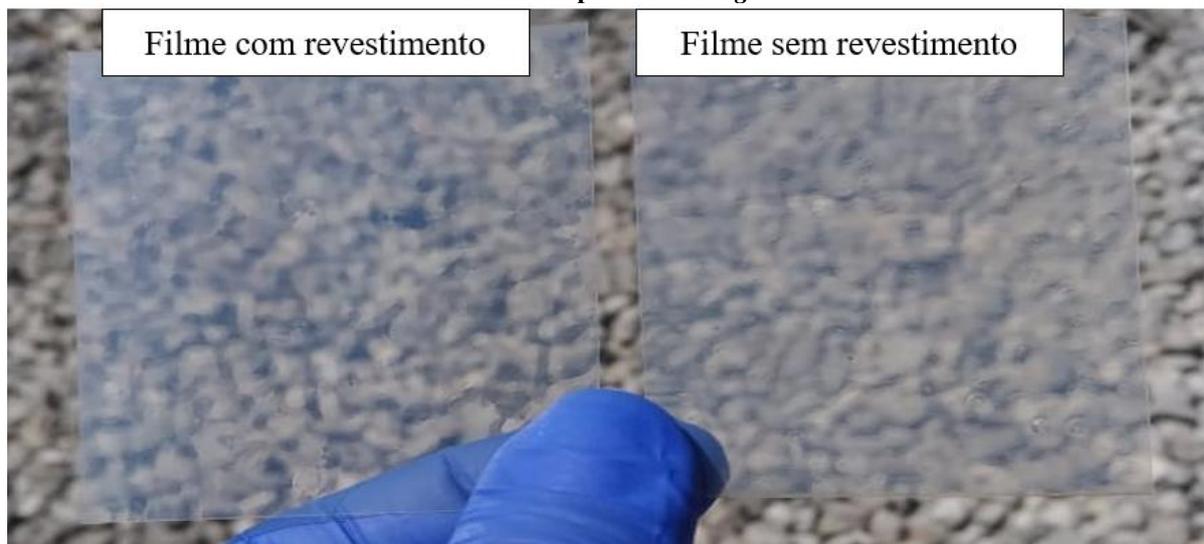


- (a) Revestimento feito com velocidade de 5 mm/s
 (b) Revestimento feito com velocidade de 20 mm/s
 Fonte: Próprio autor.

As imagens mostraram diferentes cores ao longo do revestimento, que pode ser devido a diferenças de espessura do filme depositado em decorrência de heterogeneidades presentes no filme de barreira revestido. Comparando os revestimentos aplicados por meio do processo feito com velocidade da barra de 5 mm/s e 20 mm/s, o filme aplicado com uma velocidade maior apresentou uma maior homogeneidade. Esse comportamento também foi observado no processo de *spray coating*.

A maior uniformidade do revestimento aplicado por *bar coating* resultou em uma redução da opacidade do filme, conforme apresentado na Figura 21.

Figura 21 – Comparação do aspecto visual do filme de barreira com e sem tratamento superficial realizado por *bar coating*



Fonte: Próprio autor.

Visualmente, não há uma diferença significativa na opacidade entre o filme de barreira sem tratamento e aquele tratado por *bar coating*.

As melhores condições de processo desenvolvidas para o *bar coating* estão sumarizadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Melhor condição de processo para o tratamento superficial dos filmes de barreira por *bar coating*

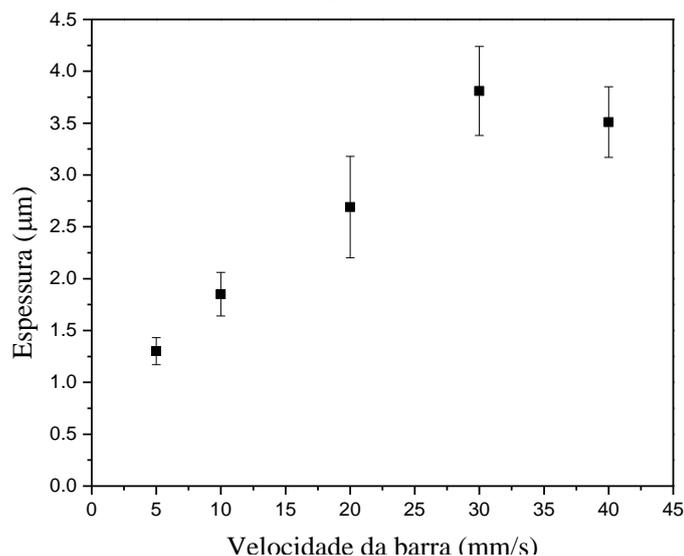
Parâmetro	Configuração utilizada
<i>Gap</i>	600 μm
Concentração da solução <i>Cleanrise</i>	22 % m/m
Volume de solução	580 μL
Velocidade da barra	20 mm/s
Temperatura da solução	Ambiente
Temperatura do substrato	Ambiente
Temperatura de cura	120 $^{\circ}\text{C}$
Tempo de cura	30 minutos
Ambiente de cura	Forno

Fonte: Próprio autor.

Em relação ao ambiente de cura das amostras, verificou-se que o processo realizado no forno e na chapa aquecedora não acarretou diferenças consideráveis nas propriedades do revestimento, já que o aspecto visual, molhabilidade e espessura do revestimento foram similares para ambas condições. Da mesma forma, diferentes tempos de cura não tiveram influência nessas propriedades.

Os resultados das medidas de espessura do revestimento em função da velocidade da barra estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 – Espessura do revestimento em função da velocidade da barra no processo de *bar coating*



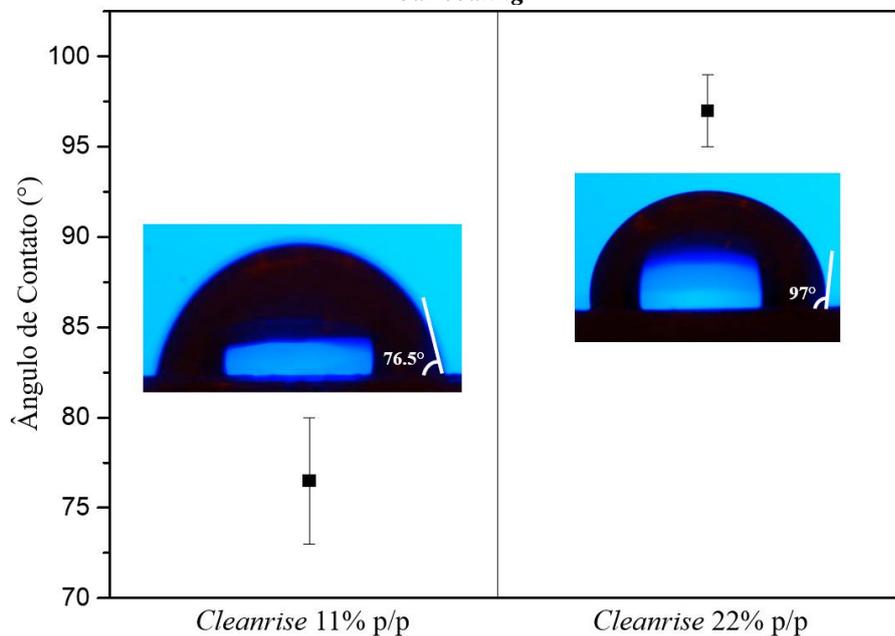
Fonte: Próprio autor.

Conforme mencionado por Davis *et al.* (2014), o principal parâmetro que dita a espessura do filme no processo de *bar coating* é a velocidade da barra. À medida que a velocidade aumenta, há um aumento da espessura do revestimento aplicado. Esse comportamento foi também observado nos experimentos realizados. Ademais, foi observado que para a solução *Cleanrise* processada por *bar coating* há um limite de espessura que pode ser obtido com os parâmetros de processo definidos, tendo em vista que não houve diferença estatística significativa para velocidades de 30 mm/s e 40 mm/s.

5.2.2 Molhabilidade da superfície

Os resultados da análise do ângulo de contato entre o filme de barreira e uma gotícula de água estão apresentados na Figura 23.

Figura 23 – Ângulo de contato de uma gotícula de água com a superfície do filme de barreira tratado via *bar coating*



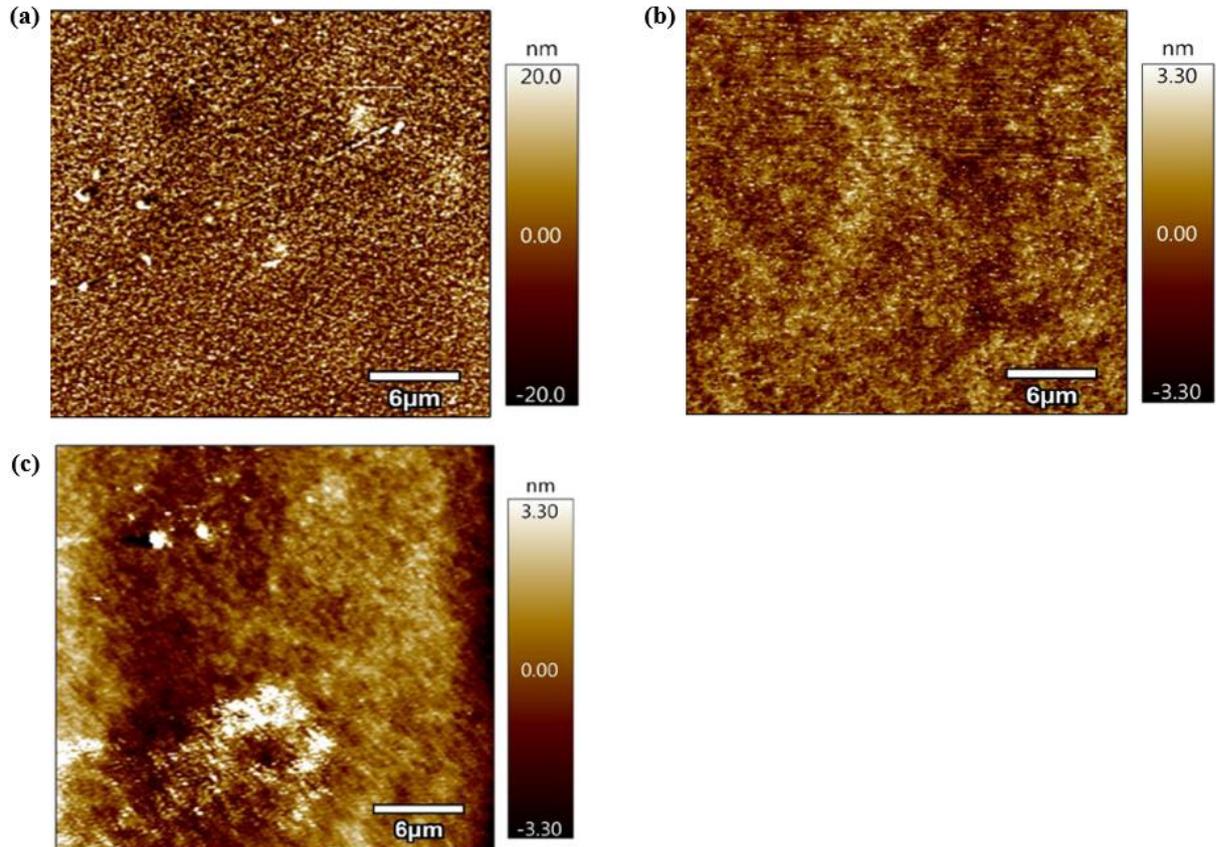
Fonte: Próprio autor.

Filmes de barreira revestidos com a solução *Cleanrise* 22 % m/m aplicada via *bar coating* apresentaram o mesmo ângulo de contato mensurado no tratamento realizado por *spray*, de $97^\circ \pm 2^\circ$. Desse modo, o revestimento feito por *bar coating* também proporcionou um aumento da hidrofobicidade da superfície. Quando a solução foi diluída para 11 % m/m, o ângulo reduziu para $76,5^\circ \pm 3,5^\circ$. Com isso, é possível concluir que a concentração da solução tem uma influência direta nas propriedades adicionais obtidas.

5.2.3 Microscopia de força atômica

As imagens topográficas obtidas por meio do AFM estão apresentadas na Figura 24.

Figura 24 – Imagens topográficas obtidas por AFM



(a) Imagem topográfica da superfície do filme de barreira sem tratamento

(b) Imagem topográfica da superfície do revestimento feito com velocidade da barra de 5 mm/s

(c) Imagem topográfica da superfície do revestimento feito com velocidade da barra de 20 mm/s

Fonte: Próprio autor.

A superfície do filme de barreira sem tratamento apresentou apenas algumas regiões não uniformes, provavelmente devido à presença de particulados, conforme apresentado na Figura 24a. A rugosidade média quadrática (RMS – do inglês *Root Mean Square*) da superfície foi de $8,9 \text{ nm} \pm 6,9 \text{ nm}$.

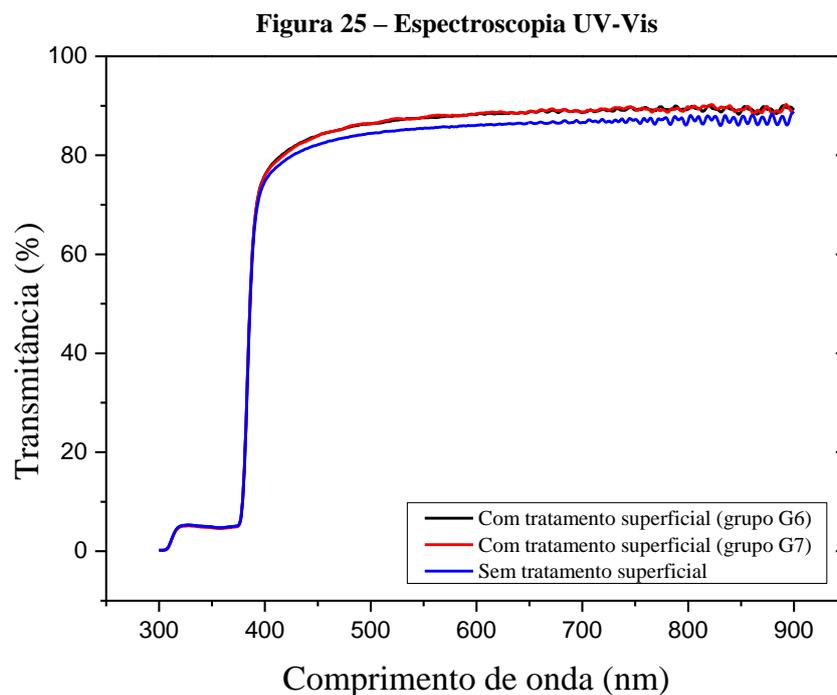
O filme de barreira revestido com solução *Cleanrise* aplicada com velocidade de 5 mm/s apresentou uma superfície mais lisa que o filme sem tratamento, conforme a imagem topográfica apresentada na Figura 24b. A superfície apresentou RMS de $0,9 \text{ nm} \pm 0,7 \text{ nm}$, o que sugere que o filme cobre bem o substrato.

O revestimento *Cleanrise* aplicado com velocidade 20 mm/s também resultou em um filme liso (Figura 24c) e comparável ao revestimento aplicado a 5 mm/s. Foi observado um

padrão de colina e vale, que pode ser resultado da uniformidade do revestimento. O RMS da superfície foi de $1,9 \text{ nm} \pm 1,0 \text{ nm}$. Este resultado também sugere que o filme cobre bem o substrato nessas condições de processo.

5.2.4 Espectroscopia UV-Visível

Os filmes de barreira revestidos superficialmente com a solução *Cleanrise* apresentaram uma maior transmitância em relação aos filmes sem tratamento, conforme representado na Figura 25. Os filmes dos grupos G6 e G7, com distintas espessuras de revestimento, não apresentaram diferenças na transmitância.



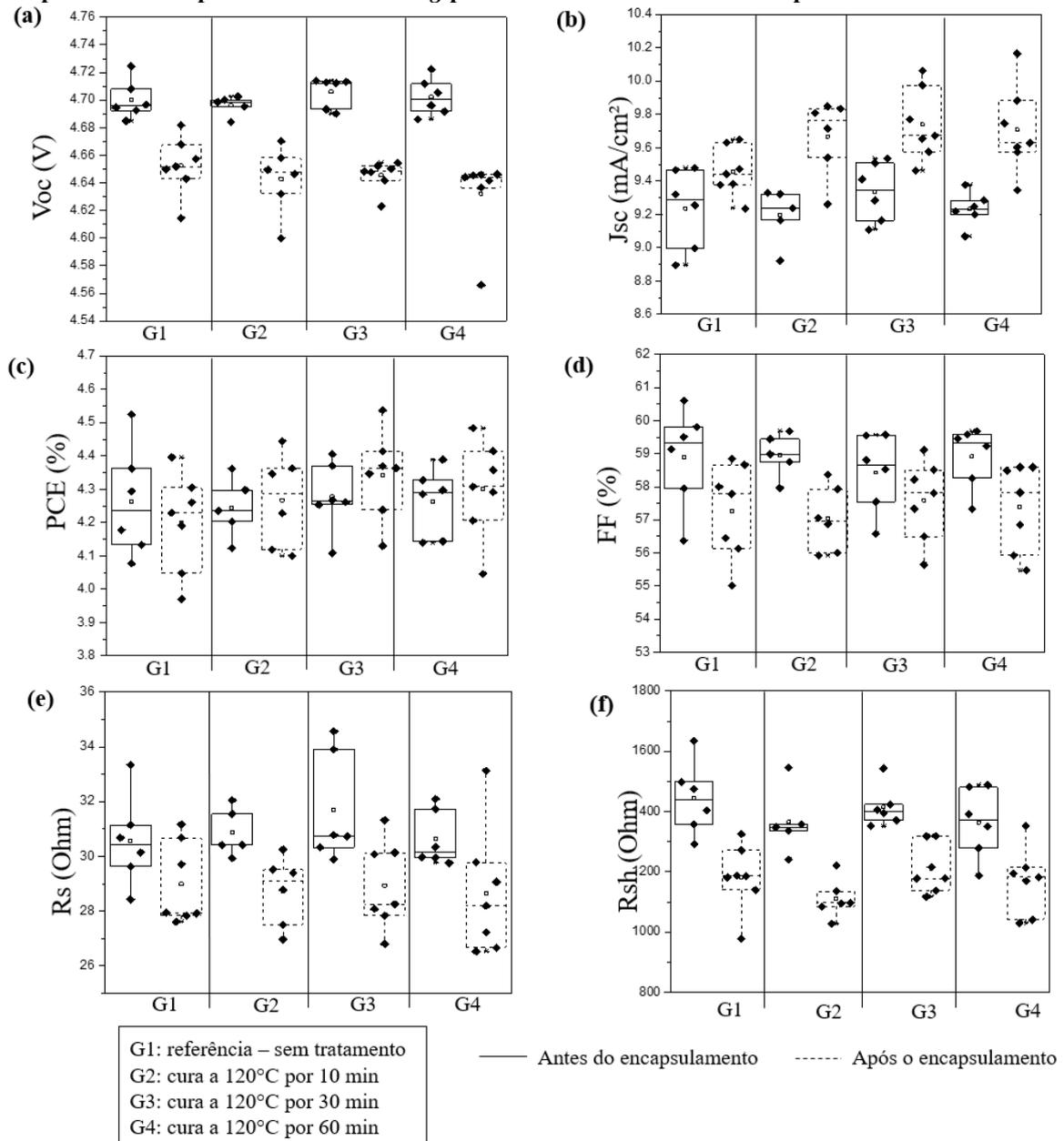
Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos mostram que o tratamento superficial do filme de barreira com a solução *Cleanrise* melhora não somente a hidrofobicidade da superfície, mas também sua transmitância. Este aumento pode ser devido a reduções de perdas óticas em função, por exemplo, da reflexão, conforme observado por Wei *et al.* (2019). Entretanto, a reflectância não foi medida neste trabalho em razão de limitações do equipamento utilizado. A melhoria de propriedades óticas de filmes tratados por sol-gel também foi reportada por Dou *et al.* (2016).

5.2.5 Análise da influência do encapsulamento na performance dos módulos OPV

A Figura 26 apresenta os parâmetros elétricos dos módulos OPV encapsulados com filmes de barreira tratados por *bar coating* com diferentes tempos de cura de revestimento.

Figura 26 – Parâmetros elétricos dos módulos OPV encapsulados com filmes de barreira tratados superficialmente por meio do *bar coating* para analisar a influência do tempo de cura do *Cleanrise*



- (a) Tensão de circuito aberto
 (b) Densidade da corrente de curto-circuito
 (c) *Power Conversion Efficiency*
 (d) *Fill Factor*
 (e) Resistência em série
 (f) Resistência em paralelo
 Fonte: Próprio autor.

Em todas as condições testadas, não houve uma queda significativa na eficiência da conversão de energia da célula solar dos módulos OPV após o encapsulamento. Os parâmetros V_{OC} e R_{SH} apresentaram um leve declínio, o que levou a uma queda no FF e no PCE.

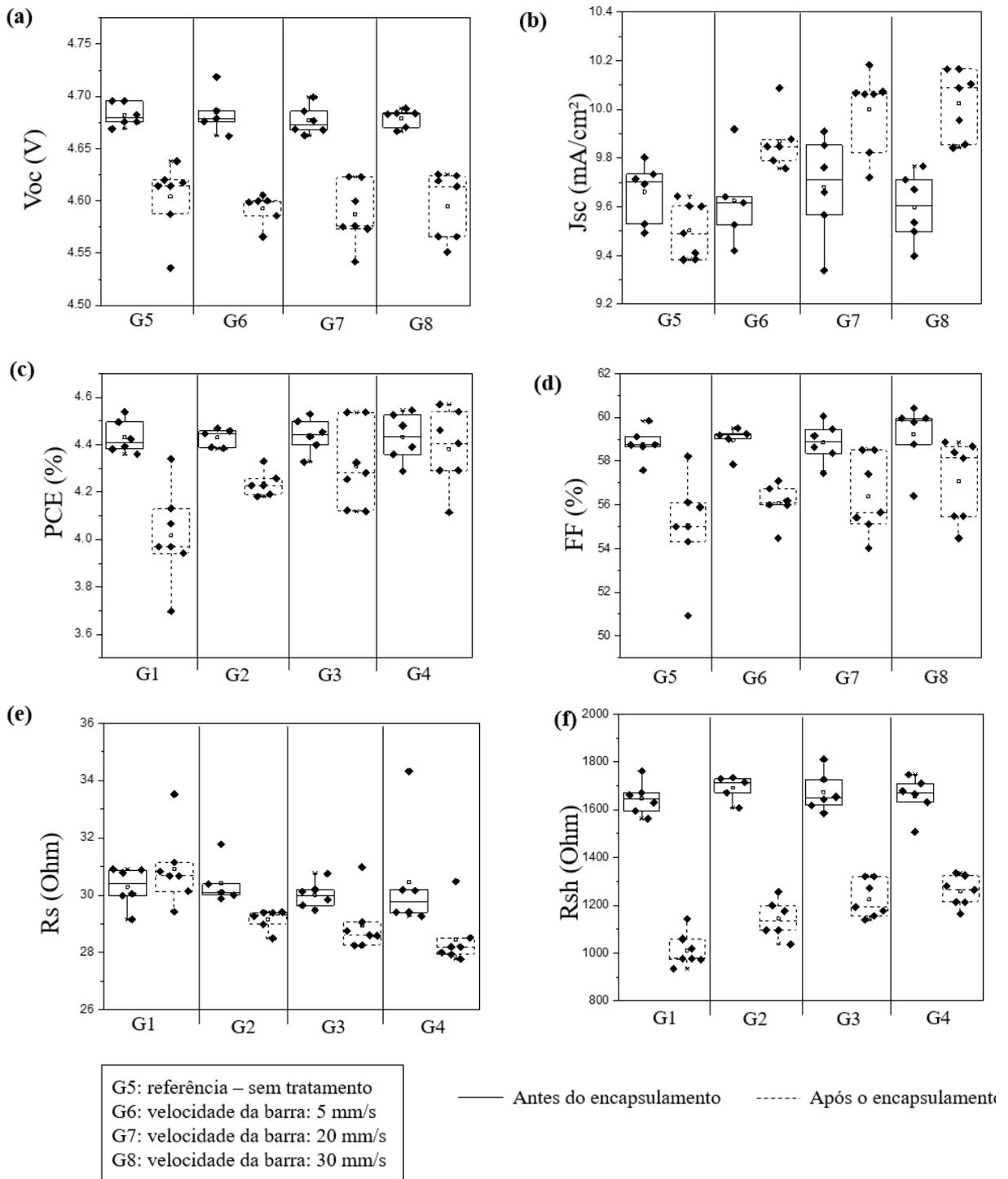
Módulos OPV encapsulados com filme de barreira tratados superficialmente performaram ligeiramente melhor do que a referência (grupo G1). Os parâmetros que contribuíram significativamente para a boa performance dos módulos após o encapsulamento foram a densidade de corrente e a resistência em série, tendo em vista que houve uma redução dos valores de R_S e um leve aumento de J_{SC} , que está relacionado ao PCE.

O tempo de cura do revestimento *Cleanrise* não influenciou a performance fotovoltaica dos módulos OPV, tendo em vista que não houve diferenças estatísticas consideráveis entre as condições testadas.

A Figura 27 apresenta os parâmetros elétricos dos módulos OPV relativos à análise da influência da espessura do revestimento na performance dos módulos após o encapsulamento. Assim como ocorreu no teste do tempo de cura do revestimento, os parâmetros V_{OC} e R_{SH} apresentaram um declínio, o que levou a uma queda no FF. Essa queda foi maior para os módulos encapsulados com filmes sem o revestimento (grupo G5).

À medida que a espessura do revestimento aumentou, os valores de R_{SH} sofreram uma menor redução, sendo que a maior queda da R_{SH} ocorreu para os módulos do grupo G5. Esse padrão ocorreu de forma oposta para a resistência em série, que sofreu uma maior redução conforme a espessura do revestimento aumentou. Esses resultados são promissores, visto que a R_S deve apresentar o valor mais baixo possível e a R_{SH} deve ser a mais alta possível para se obter um dispositivo OPV com bom desempenho (MENEZES, 2018).

Figura 27 – Parâmetros elétricos dos módulos OPV encapsulados com filmes de barreira tratados superficialmente por meio do *bar coating* para analisar a influência da espessura do revestimento



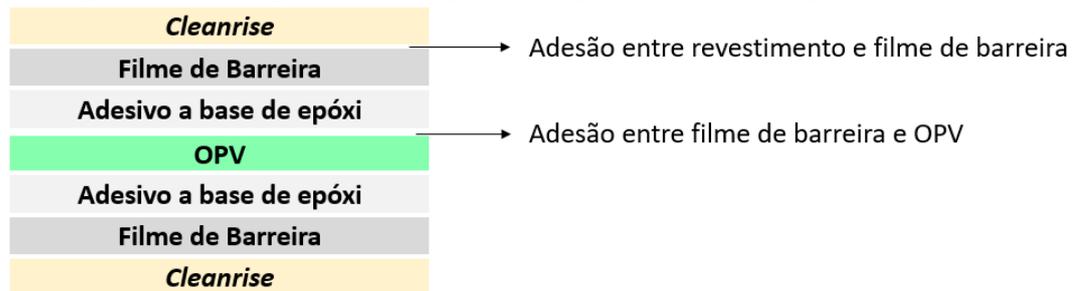
- (a) Tensão de circuito aberto
 (b) Densidade da corrente de curto-circuito
 (c) *Power Conversion Efficiency*
 (d) *Fill Factor*
 (e) Resistência em série
 (f) Resistência em paralelo
 Fonte: Próprio autor.

Os valores de densidade de corrente incrementaram conforme o aumento da espessura do revestimento, o que está coerente com os resultados obtidos por meio da espectroscopia UV-Visível. Como os filmes de barreira com tratamento superficial apresentaram uma maior transmitância, quando um feixe de luz incide sobre o dispositivo há uma maior quantidade de fótons entrando na camada ativa do OPV. Consequentemente, há um aumento na densidade de corrente, assim como foi observado nos resultados obtidos no tratamento superficial realizado por *spray coating*. Adicionalmente, a queda de R_s também pode ser associada às propriedades óticas do filme de barreira, modificadas após a aplicação do *Cleanrise*.

5.3 Adesão do revestimento na superfície do filme de barreira

A adesão do filme *Cleanrise* depositado na superfície do filme de barreira, ilustrada na Figura 28, é de fundamental importância para o bom desempenho do dispositivo ao longo do tempo.

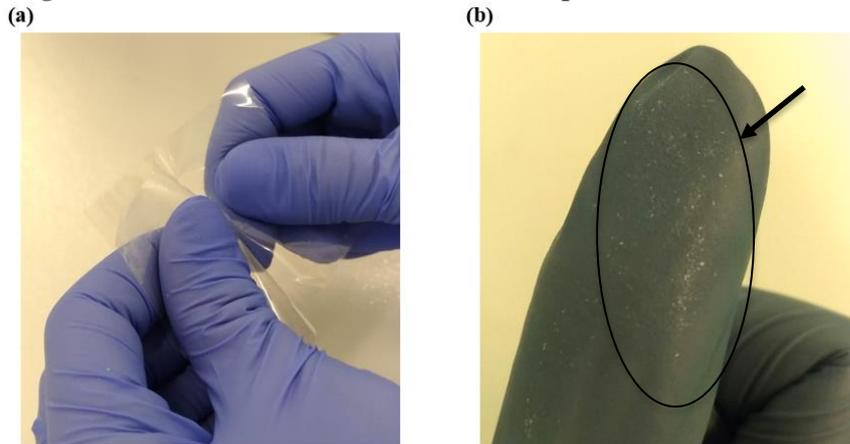
Figura 28 – Ilustração dos dois importantes tipos de adesão do dispositivo fabricado



Fonte: Próprio autor

Após a cura do revestimento, tanto nos tratamentos realizados via *spray* e *bar coating*, percebeu-se que quando ele é friccionado, conforme exemplificado na Figura 29a, alguns particulados são liberados (Figura 29b). O tratamento superficial do filme de barreira por UV-O₃ realizado antes da deposição da solução não influenciou na adesão do revestimento. Segundo Banerjee *et al.* (2014), materiais híbridos orgânico-inorgânicos são particularmente eficazes para proteger as superfícies, mas as moléculas funcionais nesses revestimentos são suscetíveis ao desgaste abrasivo, conforme observado no revestimento com a solução sol-gel *Cleanrise*.

Figura 29 – Fraca adesão do revestimento na superfície do filme barreira

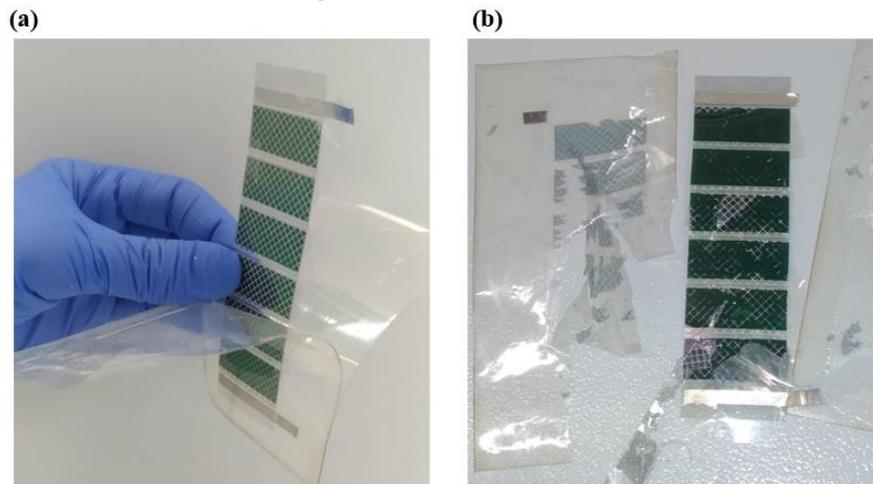


(a) Fricção do filme de barreira
 (b) Particulados liberados após a fricção
 Fonte: Próprio autor.

5.4 Adesão entre o filme de barreira e o módulo OPV

Os resultados do teste realizado para avaliar qualitativamente a adesão entre o módulo OPV e o filme de barreira estão representados na Figura 30.

Figura 30 – Teste de adesão



(a) Baixa adesão do módulo OPV com o filme de barreira
 (b) Elevada adesão do módulo OPV com o filme de barreira
 Fonte: Próprio autor.

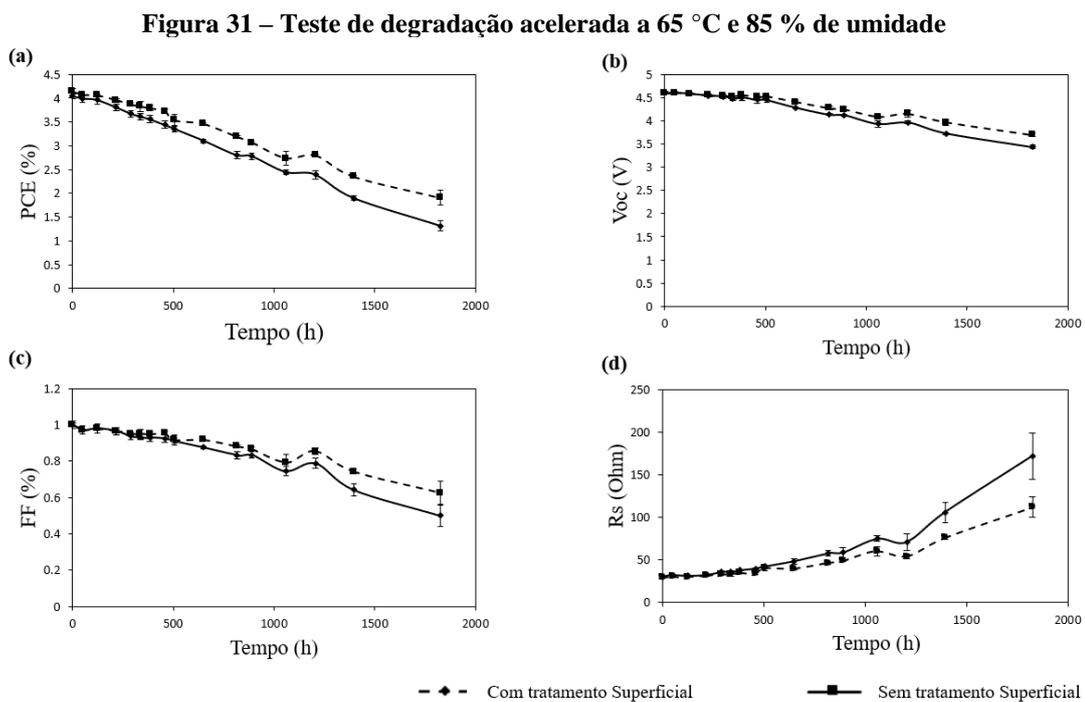
Os módulos OPV encapsulados com os filmes tratados por *bar coating* delaminaram facilmente, conforme apresentado na Figura 30a, resultado de uma adesão extremamente fraca entre o filme de barreira e o módulo OPV. É importante considerar que essa adesão é diferente da descrita no tópico 5.2 e está ilustrada na Figura 28. Em função da fácil delaminação, não foi possível realizar o teste de degradação acelerada dessas amostras. Esse

comportamento não foi observado nas amostras produzidas com os filmes processados por *spray coating*, o que levou à suposição de que a causa do defeito estava relacionada ao processo de modificação do filme de barreira.

A fixação do filme no equipamento *Blade Coater* foi feita por meio da utilização de uma solução de isopropanol seguida pela aplicação de um jato de nitrogênio para secagem. A solução de isopropanol, por estar em contato direto com a parte ativa do filme de barreira, ou seja, aquela que entra em contato com o adesivo e o OPV, pode ter causado alterações em suas propriedades. A fim de validar esta suposição, o tratamento superficial por *bar coating* foi realizado utilizando fitas adesivas para a fixação do substrato. Os módulos OPV encapsulados com filmes tratados nesta condição apresentaram uma boa adesão com o filme de barreira e a delaminação não ocorreu facilmente, conforme apresentado na Figura 30b, comprovando a hipótese.

5.5 Teste de degradação acelerada – ISOS-D3

A análise da variação do PCE, V_{OC} , FF e R_s ao longo do tempo, em condições de degradação acelerada, está representada na Figura 31.

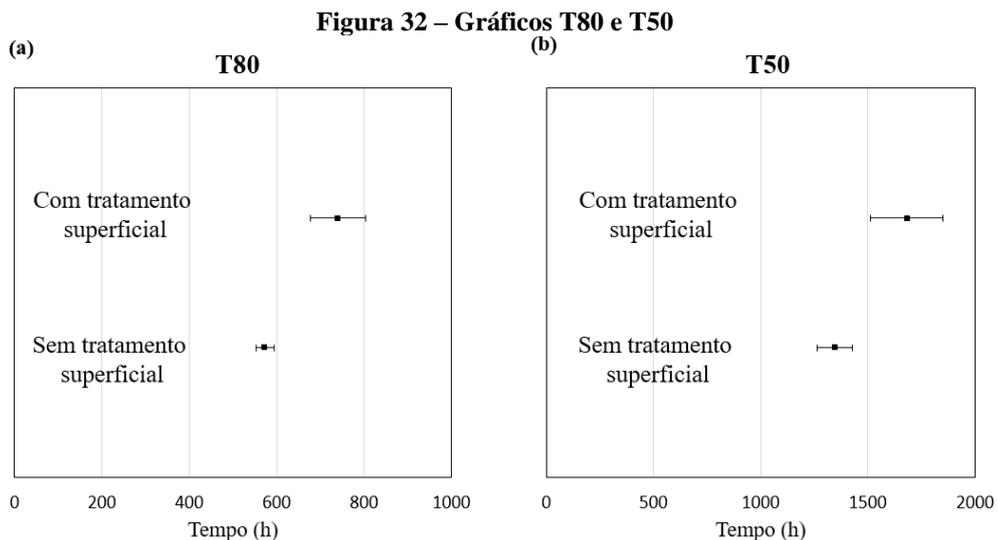


- (a) Queda de PCE em função do tempo
 (b) Queda de V_{oc} em função do tempo
 (c) Queda de FF em função do tempo
 (d) Aumento de R_s em função do tempo
 Fonte: Próprio autor.

Os módulos OPV encapsulados com filmes de barreira com tratamento superficial apresentaram uma queda no PCE menos acentuada do que os módulos da referência, conforme pode ser observado na Figura 31a. Após aproximadamente 500 horas de teste, a tensão de circuito aberto dos módulos encapsulados com filmes sem tratamento apresentou uma queda levemente mais acentuada (Figura 31b). É provável que a queda de V_{OC} esteja relacionada à penetração de água entre as camadas do OPV. Como o filme revestido com *Cleanrise* apresentou características hidrofóbicas, ele é mais resistente à penetração de água, contribuindo para a melhor performance do módulo OPV na presença de umidade.

Um parâmetro que apresentou um aumento considerável ao longo do tempo foi a resistência em série (Figura 31d), sendo que a mudança foi mais significativa para os módulos encapsulados com filmes de barreira sem tratamento. Conseqüentemente, esses módulos também sofreram uma maior redução de FF ao longo do tempo (Figura 31c), que está diretamente relacionado à queda de PCE mais acentuada.

O tempo gasto para a eficiência relativa média dos módulos atingir 80 % e 50 % em relação à eficiência inicial está apresentado na Figura 32.



(a) Tempo para alcançar 80% da eficiência inicial

(b) Tempo para alcançar 50% da eficiência inicial

Fonte: Próprio autor.

Tendo em vista que os módulos OPV encapsulados com filmes de barreira com tratamento foram mais estáveis nas condições de degradação acelerada testadas, o tempo gasto para a eficiência relativa média dos módulos atingir 80 % e 50 % em relação à eficiência inicial foi maior.

6 CONCLUSÕES

O tratamento superficial dos filmes de barreira por meio da deposição da solução sol-gel *Cleanrise* se mostrou uma alternativa promissora para a melhoria não somente das propriedades de barreira dos filmes, mas também para um melhor desempenho fotovoltaico e vida útil dos dispositivos OPV.

Os métodos de deposição *spray* e *bar coating* foram considerados viáveis utilizando os parâmetros de processo desenvolvidos. Ambos apresentaram resultados comparáveis nas análises de ângulo de contato, espessura do revestimento e performance fotovoltaica dos módulos OPV após o encapsulamento. Contudo, os filmes tratados por *spray* apresentaram uma maior heterogeneidade visual na análise realizada por microscopia ótica, que resultou em uma opacidade significativamente maior em relação aos filmes tratados por *bar coating*, o que é prejudicial em termos de estética e compromete algumas aplicações do OPV.

A caracterização morfológica dos filmes em termos de imagens de AFM revelou que o revestimento *Cleanrise* modificou a morfologia do filme de barreira e reduziu significativamente sua rugosidade. Ademais, a aplicação do *Cleanrise* leva à formação de um filme mais liso, o que sugere que imperfeições do filme de barreira são cobertas pelo do sol-gel e, possivelmente, isso pode ter um efeito positivo em situações reais de operação dos módulos. O revestimento também influenciou na molhabilidade do filme, proporcionando características hidrofóbicas à superfície, conforme os resultados obtidos nas análises de ângulo de contato.

Em relação às propriedades óticas, houve um aumento na transmitância dos filmes tratados superficialmente, conforme a análise realizada por espectroscopia UV-Visível. Esses resultados influenciaram positivamente a performance fotovoltaica dos módulos após o encapsulamento. Além disso, a espessura do revestimento aplicado por *bar coating* influenciou a performance fotovoltaica dos módulos, tendo em vista que os valores de densidade de corrente incrementaram conforme o aumento da espessura do revestimento.

Os testes de degradação acelerada mostraram que o tratamento realizado por *bar coating* prejudicou a adesão do filme de barreira com o OPV devido ao contato direto da solução de isopropanol com a parte ativa do material de barreira. Essa consideração, juntamente com as observações de processo descritas neste trabalho, pode auxiliar no aprimoramento de processos de modificação das propriedades de barreira.

No teste de degradação acelerada realizado com os módulos OPV encapsulados com filmes tratados por *spray coating*, os módulos encapsulados com filmes com tratamento

superficial foram mais estáveis, de modo que o tempo gasto para a eficiência relativa atingir 80 % e 50 % em relação à eficiência inicial foi maior.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a modificação superficial dos filmes de barreira é uma estratégia promissora para a obtenção de propriedades adicionais para o filme de barreira. Um tratamento superficial adequado pode trazer diversos benefícios para os dispositivos fotovoltaicos orgânicos, tais como melhorias no aspecto visual, propriedades óticas, facilidade de limpeza, desempenho fotovoltaico e vida útil.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigação da vida útil, em condições reais de funcionamento, dos módulos OPV encapsulados com filmes de barreira tratados superficialmente;
- Estudo de alternativas para melhoria da adesão da solução *Cleanrise* no filme de barreira;
- Realização do tratamento superficial com as técnicas desenvolvidas neste trabalho utilizando soluções que visam a obtenção de propriedades anti-reflexo, anti-risco e a superhidrofobicidade de superfícies.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA Nacional de Energia Elétrica. Capacidade de Geração no Brasil. Banco de Informações de Geração, 2019. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>>. Acesso em: 10 mar. 2019.
- ABU-DHEIR, N.; RIFAI, A.; YILBAS, B. S.; YOUSAF, M. R.; AL-SHARAFI, A.; ALI, H.; KHALED, M.; AL-AQEELI, N. Sol-gel coating of colloidal particles deposited glass surface pertinent to self-cleaning applications. *Progress in Organic Coatings*, p. 202-210, 2019.
- AHMAD, J.; BAZAKA, K.; ANDERSON, L. J.; WHITE, R. D.; JACOB, M. V. Materials and methods for encapsulation of OPV: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 104-117, 2013.
- AN, Q.; MA, X.; GAO, J.; ZHANG, F. Solvent additive-free ternary polymer solar cells with 16.27% efficiency. *Science Bulletin*, 2019.
- BAHAR, H. Tracking Clean Energy Progress. IEA – International Energy Agency, 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/tcep/power/renewables/solarpv/>>. Acesso em: 20 jul. 2019.
- BAKE, A.; MERAH, N.; MATIN, A.; GONDAL, M.; QAHTAN, T.; ABU-DHEIR, N. Preparation of transparent and robust superhydrophobic surfaces for self-cleaning applications. *Organic coatings*, p. 170-179, 2018.
- BANERJEE, D. A.; KESSMAN, A. J.; CAIRNS, D. R.; SIERRAS, K. A. Tribology of silica nanoparticle-reinforced, hydrophobic sol-gel composite coatings. *Surface & Coatings Technology*, p. 214-219, 2014.
- BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J. C. Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, Weinheim, 2001.
- CROS, R.; BETTIGNIES, S.; BERSON, S.; BAILLY, S.; MAISSE, P.; LEMAITRE, N.; GUILLEREZ, S. Definition of encapsulation barrier requirements: A method applied to organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, p. 65-69, 2011.
- CSEM Brasil. Soluções de pesquisa e desenvolvimento. Disponível em: <<https://csembrasil.com.br/solucoes-de-pesquisa-e-desenvolvimento-no-brasil/>>. Acesso em: 19 set. 2019.
- DAVIS, R. L.; JAYARAMAN, S.; CHAIKIN, P. M.; REGISTER, R. A. Creating Controlled Thickness Gradients in Polymer Thin Films via Flowcoating. *Langmuir*, p. 5637–5644, 2014.
- DOU, W.; WANG, P.; ZHANG, D.; YU, J. An efficient way to prepare hydrophobic antireflective SiO₂ film by Sol-gel Method. *Materials letters*, 2016.

ELUMALAI, N. K.; UDDIN, A. Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review. *The Royal Society of Chemistry*, Sydney, p. 391-410, 2016.

GALDINO, J. J. B. *Estudo da geração de energia em células orgânicas a partir da iluminação simultânea de ambas as faces*. 2018. 90 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

HOTH, C. N.; PAVEL, S.; CHOULIS, S. A.; BALASUBRAMANIAN, S.; BRABEC, C. J. Solution-Processed Organic Photovoltaics. In: CANTATORE, Eugene. *Applications of Organic and Printed Electronics: A Technology-Enabled Revolution*. New York: Springer, p. 27-56, 2013.

HÖSEL, M. *Large-scale Roll-to-Roll Fabrication of Organic Solar Cells for Energy Production*. 2013. 238 p. Tese (Department of Energy Conversion and Storage) – Technical University of Denmark, Roskilde, 2014.

JUILLARD, S. *Optimization of the interfaces of encapsulated OPV devices*. 2018. 229 p. Tese (Chemical Engineering) – Université Grenoble Alpes, 2018.

JORGENSEN, M.; NORRMAN, K.; GEVORGYAN, S. A.; TROMHOLT, T.; ANDREASEN, B.; KREBS, F. C. Stability of Polymer Solar Cells. *Advanced Materials*, Roskilde, p. 1-33, 2011.

KIM, M. *Understanding Organic Photovoltaic Cells: Electrode, Nanostructure, Reliability, and Performance*. 2009. 130 p. Tese (Materials Science and Engineering) – The University of Michigan, 2009.

MATEKER, W. R.; MCGEHEE, M. D. Progress in Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability in Organic Photovoltaics. *Advanced Materials*, California, p. 1-16, 2017.

MENEZES, L. C. W. *Semicondutores orgânicos processados por meio de solventes ecológicos e halogenados com aplicação fotovoltaica*. 2018. 174 p. Tese (Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

NAKATANI, M.; OHMORI, M.; NAGANO, S.; FUJI, A.; OZAKI, M. Selective crystal growth in bar-coating process of polymorphic pentylsubstituted phthalocyanine thin film. *Organic Electronics*, p. 241-247, 2018.

REESE, M. O. *et al.* Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, p. 1253-1267, 2011.

RIFAI, A.; ABU-DHEIR, N.; YILBAS, B. S.; KHALED, M. Mechanics of dust removal from rotating disk in relation to self-cleaning applications of PV protective cover. *Solar energy*, Dhahran, p. 193-206, 2016.

SCHARBER, M. C.; SARICIFTCI, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Progress in Polymer Science*, p. 1929-1940, 2013.

SEETHAMRAJU, S.; RAMAMURTHY, P. C.; MADRAS, G. Encapsulation for Improving the Efficiencies of Solar Cells. *Materials and Processes for Solar Fuel Production*, p. 23-40, 2014.

SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, *Journal of the Chemical Society, Chemical communications*, p. 578–580, 1977.

STROHM, S.; MACHUI, F.; LANGNER, S.; KUBIS, P.; GASPARINI, N.; SALVADOR, M.; MCCULLOCH, I.; EGELHAAFA, H. J.; BRABEC, C. J. P3HT: Non-Fullerene Acceptor based large area, semi-transparent PV modules with power conversion efficiencies of 5%, processed by industrially scalable methods. *Energy & Environmental Science*, p. 1-13, 2013.

TROSHIN, P. A.; SARICIFTCI, N. S. Organic Nanomaterials for efficient bulk heterojunction solar cells. *Organic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Device Applications*. John Wiley & Sons, p. 549-577, 2013.

YU, D.; YANG, Y.; CHEN, Z.; TAO, Y.; LIU, Y. Recent progress on thin-film encapsulation technologies for organic electronic devices. *Optics Communications*, Changchun, p. 43-49, 2016.

WEI, G.; YANG, D.; ZHANG, T.; YUE, X.; QIU, F. Fabrication of multifunctional coating with high luminous transmittance, self-cleaning and radiative cooling performances for energy-efficient windows. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Jiangsu Province, 2019.