

SIMULAÇÃO DO LIMIAR DE PERCOLAÇÃO ELÉTRICO DE CÉLULAS ORGÂNICAS DE POLÍMERO/NANOTUBOS DE CARBONO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Jonas Vicente Pinto Júnior¹
Paulo Henrique da Silva Leite Coelho¹

¹*Universidade Federal do Maranhão*

DOI: 10.47168/rbe.v28i2.621

RESUMO

No âmbito de novas tecnologias para o uso de energias renováveis, os sistemas fotovoltaicos encontram-se em crescente aplicação. As células solares sensibilizadas por corantes (DSSC – Dye-sensitized Solar Cells), em fase de pesquisa e desenvolvimento, mostraram grande potencial. Já os nanocompósitos poliméricos condutores, carregados com nanotubos de carbono (NTCs), apresentaram características atrativas, como boa condutividade, baixo peso específico e baixo valor de limiar de percolação. Com essas características apresentadas pelos NTCs, pesquisas são realizadas para substituir o material óxido condutor transparente (ITO) em células solares orgânicas. Nesse escopo, a modelagem e simulação desse limiar têm um papel de suma importância no desenvolvimento dessa tecnologia. Além de ter impulsionado a idealização deste trabalho, a modelagem e a simulação possibilitaram a realização de um estudo envolvendo a percolação elétrica de nanocompósitos, constituída por nanotubos de carbono tortuosos dispersos aleatoriamente em matriz polimérica, simulada através de um programa elaborado pelo método de Monte Carlo e apoiado no modelo do volume excluído, destinado aos sistemas matriciais bidimensionais e tridimensionais. O limiar de percolação foi simulado e analisado para diferentes razões de aspecto e frações volumétricas de carga. Como resultado, a eficiência da representação geométrica das cargas na simulação foi comprovada pelos valores dos limiares de percolação obtidos das simulações, quando o menor valor de percolação encontrado na simulação 2D foi para a maior razão de aspecto, 2500, com uma concentração de 0,383 vol.%; a simulação 3D, com a razão de aspecto de 75, mostrou a menor concentração, 0,009%. Os mesmos valores de razão de aspecto (*ra*) utilizados na simulação anteriormente foram aplicados, alcançando valores de con-

atividade na ordem de 10^0 S/m. Já na busca pelas características dos filmes finos ITO, na simulação 2D, o material apresentou um salto de até 10 ordens de grandeza (10^{16} para 10^6 Ω /quadrado) no valor de resistência de folha; na simulação 3D, o salto foi de 11 ordens de grandeza (10^{16} para 10^5 Ω /quadrado), mostrando que os resultados encontrados foram insuficientes para a substituição do ITO (10^2 Ω /quadrado). Entretanto, o algoritmo desenvolvido mostrou-se coerente em relação aos experimentos publicados na literatura.

Palavras-chave: Células fotovoltaicas; Nanotubos de carbono; Simulação; Percolação elétrica; Filmes finos.

ABSTRACT

In the extent of new technologies for the use of renewable energy, photovoltaic systems have increasing application. Dye-sensitized Solar Cells (DSSC), in the research and development phase, showed great potential. The conductive polymeric nanocomposites, loaded with carbon nanotubes (NTCs), presented characteristics such as good conductivity, low specific weight and low percolation threshold value. Research has been carried out to replace the conductive oxide material in the DSSC due to these characteristics presented by the NTCs. In this scope, the modeling and simulation of this threshold has an extremely important role in the development of this technology. In addition to driving the idealization of this work, the modeling and simulation enabled the realization of a study involving the electrical percolation of nanocomposites, consisting of carbon nanotubes dispersed in a polymeric matrix, simulated through a program elaborated by the Monte Carlo method and supported in the excluded volume model, intended for two-dimensional and three-dimensional matrix systems. The percolation threshold was simulated and analyzed for different aspect ratios (ra) and volumetric load fractions. The lowest percolation value found in the 2D simulation was for the aspect ratio (ra) equal to 2500, with a concentration of 0.383 vol.%; in 3D simulation it was for the ratio and aspect equal to 75, with a concentration of 0.009%. The same aspect ratio (ra) values used in the simulation previously were applied, reaching the conductivity value of the order of 10^0 S/m. In the search for the characteristics of ITO thin films, in 2D simulation, the material showed a jump of up to 10 orders of magnitude (10^{16} para 10^6 Ω /square) in the sheet resistance value; in 3D simulation, the jump was 11 orders of magnitude (10^{16} para 10^5 Ω /square), showing that the results found were insufficient to replace the ITO (10^2 Ω /square). However, the developed algorithm proved to be coherent in relation to the experiments published in the literature.

Keywords: Photovoltaic cells; Carbon nanotubes; Simulation; Electrical percolation; Thin films.

1. INTRODUÇÃO

A busca por novas tecnologias com a finalidade de suprir o aumento da demanda de energia elétrica é um grande desafio científico que está cada vez mais em evidência. Ligado à necessidade de energia, a preocupação com o meio ambiente ganhou atenção nas últimas décadas, estimulando uma ampla discussão, tanto nos meios acadêmicos como industriais, referentes ao desenvolvimento energético sustentável. Também no foco de grandes pesquisas nos últimos anos, a nanotecnologia pode ser uma das respostas para a evolução das energias renováveis.

As células solares sensibilizadas por corantes (DSSC – *Dye-sensitized Solar Cells*) aparecem como uma solução atraente, já que a maior parte dos seus componentes é encontrada em abundância no meio ambiente e com baixo consumo de energia na sua produção. Essas células são formadas por uma proteção mecânica transparente, coberta com óxidos condutores transparentes (ITO- *Indium-Tin Oxide*), camada semicondutora (comumente formada por dióxido de titânio, TiO_2), um corante sensibilizador que é absorvido pela camada semicondutora, um eletrólito contendo um intermediário redox e um contra eletrodo (OLIVEIRA et al., 2017).

Apesar dos grandes avanços das células DSSC, a utilização de ITO como óxido condutor transparente ainda é uma barreira para sua fabricação em grande escala, considerando a baixa reserva de índio encontrada na Terra. A impossibilidade de ser processado em solução, a pouca flexibilidade para algumas aplicações e a grande procura desse material na indústria de dispositivos eletrônicos também implicam alto custo dos óxidos condutores ITO (ROWELL et al., 2006). Dessa forma, evidencia-se a importância do desenvolvimento de um substituto para o ITO, visando um menor preço comercial para as células solares orgânicas sensibilizadas por corantes.

Tratando-se de nanotecnologia, uma área que chama atenção pelos resultados nas últimas pesquisas e pela sua aplicabilidade é a dos nanocompósitos poliméricos. Os polímeros são geralmente reforçados por cargas de vários tamanhos para aliviar algumas das suas limitações. Nanociência e nanotecnologia oferecem oportunidades únicas para criar combinações revolucionárias de cargas em nanoescala e materiais poliméricos para obter nanocompósitos poliméricos com propriedades significativas (FU et al., 2019).

Um dos materiais estudados com grande potencial é o nanotubo de carbono (NTC), que foi descoberto por Sumlo Iijima (1991) através

de um processo que envolveu a pirólise de grafite em plasma sob atmosfera controlada de hélio. Segundo Fu et al. (2019), devido à sua dimensão nanométrica e sua morfologia tubular, esse material recebeu essa denominação. A resistência específica dos NTCs pode ser de dez a cem vezes maior que a do aço, pois, além de possuírem propriedades térmicas e elétricas superiores, os nanotubos são termicamente estáveis até 2800°C no vácuo e têm uma condutividade térmica cerca de duas vezes maior que a do diamante, bem como uma capacidade de carga de corrente elétrica 1000 vezes maior que a dos fios de cobre.

Segundo Gruner (2006), os nanocompósitos poliméricos condutores carregados com nanotubos de carbono (NTCs) ganharam destaque nas pesquisas de substituição do ITO em diversas aplicações, como em células solares, *touch screens* e janelas inteligentes. Apesar de apresentar uma coloração mais escura, devido às suas características, os NTCs podem ser uma boa opção para óxidos condutores transparentes quando usado em matrizes transparentes. Para isso, é necessário que o material polimérico carregado de NTCs possua um baixo limiar de percolação e uma alta condutividade com baixa concentração de carga (GRUNER, 2006).

Condutividade elétrica é uma das características dos NTCs e que faz com que eles sejam considerados a melhor fibra feita de carbono, já que a literatura mostra valores próximos a 10^6 S/m. Já os materiais poliméricos são geralmente aplicados como materiais isolantes atribuídos à sua propriedade eletromagnética desprezível e baixa condutividade elétrica (10^{-15} S/m). Um polímero isolante pode ser transformado em um composto polimérico condutor por incorporação física ou química de NTCs condutores, acima de seu limiar de percolação (MIRMOHAMMADI et al., 2018).

A variação da condutividade elétrica e do limiar de percolação está relacionada a vários fatores, porém, podem-se destacar os diferentes métodos aplicados na dispersão do nanotubo de carbono na matriz polimérica, pois, dada a sua dimensão nanométrica e as forças de interação intermoleculares de Van der Waals presentes nos nanotubos, os mesmos formam aglomerados que geram uma dificuldade de dispersão fina dentro da matriz polimérica. Portanto, esses feixes de NTCs mostram propriedades elétricas e mecânicas inferiores aos nanotubos de carbono individuais, tendo em vista a menor área superficial dos aglomerados com ligação interfacial imperfeita com a matriz polimérica (GUPTA & KUMAR, 2018). Para solucionar esse problema, são aplicadas técnicas de dispersão, como a polimerização *in situ*, moimento de bolas (*ball milling*), ultrassom e solução, que fazem com que a interação entre a carga e a matriz sejam mais homogêneas.

Em contrapartida, a principal questão sobre os compósitos poliméricos condutores com cargas de carbono, como os NTCs, está re-

lacionada com a variação da condutividade em função da concentração das partículas condutoras, quando é observada a existência de uma concentração crítica a partir da qual ocorre um aumento na condutividade do sistema. Esse fenômeno pode ser explicado pela teoria da percolação.

A equação 1 demonstra um dos métodos mais comuns para se determinar matematicamente o limiar de percolação em compósitos condutores. Ela atribui um comportamento exponencial à condutividade em função da concentração de ativo do condutor (LOGAKIS et al., 2011).

$$\sigma \sim (\varphi - \varphi_p)^t \quad (1)$$

onde, σ é a condutividade elétrica; φ é a fração volumétrica do aditivo condutor; φ_p é a fração de aditivo condutor no limiar de percolação; e t é o expoente crítico.

A ausência de termos que levem em consideração fatores como a geometria dos aditivos condutores, morfologia de dispersão e outros fatores que afetem os valores do limiar de percolação de compósitos condutores, deixa claro que a mesma não pode ser resolvida sem pares de dados de condutividade em função de concentrações obtidas experimentalmente. Assim, pela equação 1, não se pode prever o limiar de percolação antes da fase experimental do desenvolvimento de um novo compósito (PANDEY & BISWAS, 2014). Portanto, modelos de percolação que incluem a chamada tortuosidade, ou a ondulação das cargas, são necessários para melhor representação desses sistemas. Estudos já realizados tanto em duas quanto em três dimensões revelaram que o limiar de percolação diminui quando a tortuosidade das cargas é aumentada (BERHAN & SASTRY, 2007; MUTISO & WINEY, 2015).

Com o objetivo de estimar o limiar de percolação de compósitos que contenham cargas dispersas de forma aleatória em sua matriz, foi desenvolvido o conceito do volume excluído. Esse conceito é definido pelo volume em torno do centro de um objeto, cujo centro de outro objeto semelhante não se sobrepõe a esse objeto (BALBERG et al., 1984). Esse conceito tem sido usado para indicar o limiar de percolação de cargas que possuem formas tridimensionais (volume) e formas bidimensionais (área). A aplicação desse método é usada vastamente para sistemas nos quais os objetos possuem grande razão de aspecto, como é o caso dos nanotubos de carbono. Contudo, o método não leva em consideração a importante relação entre a carga e a matriz polimérica (BALBERG et al., 1984).

Nesse contexto, o presente trabalho, derivado dos resultados obtidos na dissertação de Pinto Jr. (2020), tem como objetivo o estudo teórico das características de um nanomaterial polimérico condutor carregado com NTCs, visando à aplicação do mesmo em uma célula solar orgânica sensibilizada por corantes, exercendo a função de óxido condutor transparente ITO. Para isso, o limiar de percolação e a condutividade do material polimérico condutor serão analisados através de um programa computacional desenvolvido na linguagem Fortran, que usou o modelo de Monte Carlo apoiado no modelo de volume excluído para desenvolver o algoritmo.

2. METODOLOGIA

Foi realizada a simulação de matrizes em duas e três dimensões que representam um material polimérico condutor. Essa simulação buscava o estudo do limiar de percolação e sua relação com a razão de aspecto dos nanotubos de carbono.

Os algoritmos utilizados para a montagem das matrizes e a realização das simulações foram desenvolvidos em linguagem FORTRAN 95 (Force 2.0.9). O material simulado é um nanocompósito formado por uma matriz isolante e preenchido com cargas de nanotubos de carbono.

O computador usado para realizar as simulações necessárias possui processador Intel Core i5 – 4200U, 8Gb de memória RAM e sistema operacional Windows 7.

O programa usa como parâmetros iniciais a razão de aspecto e a fração volumétrica da partícula na matriz desejada para a simulação. A partir desse ponto é usado o método matemático de Monte Carlo, que favorece o preenchimento dessa matriz. Esse método é um procedimento computacional que determina que um evento específico, resultado de uma série de eventos estocásticos, tem de acontecer. Uma das primeiras aplicações desse método foi a pesquisa de Stanislaw Ulam e John Von Neumann, que simulava o comportamento da difusão de nêutrons. Tempos depois, esses dados foram usados no desenvolvimento das primeiras bombas atômicas, quando aplicados no projeto Manhattan (CARVALHO et al., 2016). Já neste trabalho, a aplicação do método de Monte Carlo destinou-se a simular a presença de cargas de NTCs em posições aleatórias em uma matriz polimérica. Partindo da teoria de percolação por sítio, o algoritmo aplicado nesta pesquisa simula matrizes bidimensionais e tridimensionais para representar o material polimérico e seus espaços, os quais podem ou não ser preenchidos pelo material condutor a ser estudado. No início da simulação foi gerada uma matriz totalmente isolante, que é representada

por uma matriz formada apenas por números “0”. Após essa etapa, uma fração dessa matriz foi preenchida com aditivo condutor; esse aditivo condutor corresponde a números “1” adicionados na matriz de zeros. A tortuosidade dos elementos adicionados foi representada por segmentos com um ângulo de 45° , cujo comportamento ondular era semelhante ao das fibras. Isso pode ser visto na Figura 2a e Figura 2b, para duas e três dimensões, respectivamente. Essa fração é previamente fornecida pelo programa ao usuário, representando o volume fracionário do condutor no compósito.

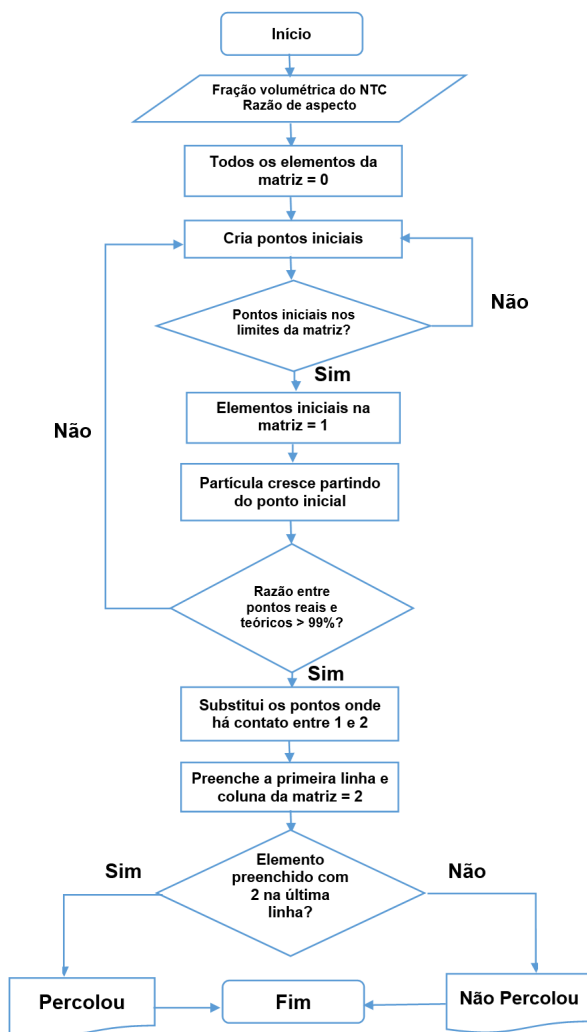


Figura 1 - Fluxograma do algoritmo

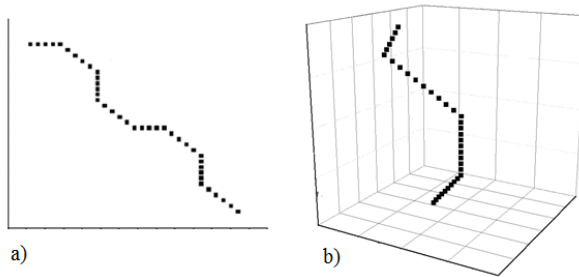


Figura 2 - Simulação do crescimento de uma fibra de NTC: a) 2D e b) 3D

Como a simulação é baseada na teoria, todos os sítios (ou posições na matriz) são afastados pela mesma distância entre si. Logo, apenas quando dois pontos preenchidos com carga condutora estiverem a uma distância mínima um do outro haverá uma ligação. Da mesma forma, apenas quando houver uma sequência de ligações entre os sítios preenchidos, formando um ou mais “caminhos” pelo material, haverá percolação do material. Com isso, o valor da fração necessária para haver a percolação do material será chamado de limiar de percolação (p_c).

Os valores de aresta e razões de aspecto adotados para a matriz 3D não apresentaram uma proporcionalidade coerente com as simulações 2D e com as espessuras provenientes da literatura para o filme real, considerando limitações de *hardware* e ao tempo de simulação elevado.

Os valores de razão de aspecto foram de 500, 750, 1000, 1250 e 2500 para os sistemas bidimensionais; e 25, 37, 50 e 75 para os sistemas 3D. Essa diferença na razão de aspecto dos tubos para as diferentes dimensões foi um dado interessante de comparação com a literatura que cita trabalhos experimentais, pois foi visto que, na preparação dos filmes de nanocompósitos, é possível encontrar razão de aspecto que depende da dispersão de cargas condutoras, fator essencial para a percolação elétrica do sistema.

Em seu trabalho, Bai & Allaoui (2003) mostraram que, dependendo da forma como os nanotubos de carbono são tratados/sintetizados, podem ocorrer quebras nas cargas que atinjam diretamente as dimensões do seu comprimento e, com isso, o valor da razão de aspecto médio do compósito. Algumas vantagens em aplicações experimentais são encontradas para os compósitos que possuem uma razão de aspecto menor. Uma delas é a melhor dispersão das cargas, já que com menores valores de comprimento da carga o efeito de aglomeração é

reduzido. Outros autores como (BAUHOFER & KOVACS, 2009), (CUI et al., 2003), (CURRAN et al., 1998), (DU et al., 2005), (SLUZARENKO et al., 2006) e (PECASTAINGS et al., 2004), também mostraram em seus trabalhos a aplicação de experimentos práticos e na literatura de NTCs as razões de aspecto com valores menores que 100.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Limiar de percolação elétrico

Para a simulação tridimensional dos filmes finos orgânicos foram escolhidos quatro valores para a razão de aspecto (25, 37, 50 e 75). A fração volumétrica de cargas foi variada para obter o sucesso de percolação para 100 simulações executadas pelo programa. A possibilidade de formação de um caminho que conduza eletricidade para uma determinada quantidade de simulações realizadas constitui a variável identificada como possibilidade de conexão (PC). Esta, de acordo com Chen et al. (2014), pode ser determinada quando 50% das simulações levem ao sucesso da percolação, determinando o valor de p_c do sistema.

A Figura 3 mostra a simulação do valor do limiar de percolação pela análise da curva da fração volumétrica de nanotubos em função da possibilidade de conexão (PC). O traçado de cor vermelha mostra o valor de 50% de percolação para 100 matrizes simuladas. A partir da análise do gráfico, pode-se observar um comportamento esperado, pois, ao se aumentar os valores da razão de aspecto das partículas, o valor limiar de percolação diminui, atingindo uma pequena fração volumétrica de NTCs, 0,009%, para partículas com $ra=75$. Já em compostos nos quais são aplicadas cargas com uma menor razão de aspecto, por exemplo para $ra=25$, valor três vezes inferior, foi necessária uma fração volumétrica quase 50 vezes superior para se atingir o limiar de 0,437%. Esse comportamento pode ser observado no trabalho de Sahraei et al. (2020), que, ao dobrar a razão de aspecto dos nanotubos simulados, de 200 para 400, mostrou a diminuição do número de NTCs necessário para a condução elétrica em quase 10 vezes.

De forma geral, os resultados simulados variaram entre 10^{-3} e $10^{-1}\%$ em cargas volumétricas de percolação para um variação de 25 a 75 em razão de aspecto.

Ao comparar os dados calculados pelo modelo com a literatura, destaca-se o estudo de Eken et al. (2011), o qual se centrou, através da simulação, no comportamento da condutividade de um material formado por NTCs em relação a vários fatores, entre eles a razão de aspecto da carga. Para uma razão de aspecto igual a 70 foi encontrado

um limiar próximo a 0,1% da fração de volume, valor aproximadamente uma ordem de grandeza maior que o mostrado na Figura 3, para $ra=75$. Para um valor de $ra=125$ foi encontrado um $p_c=0,07\%$. Já para a $ra=125$, foi encontrado um valor de $p_c \cong 0,006$. Novamente, uma ordem de grandeza maior que o encontrado pelos autores.

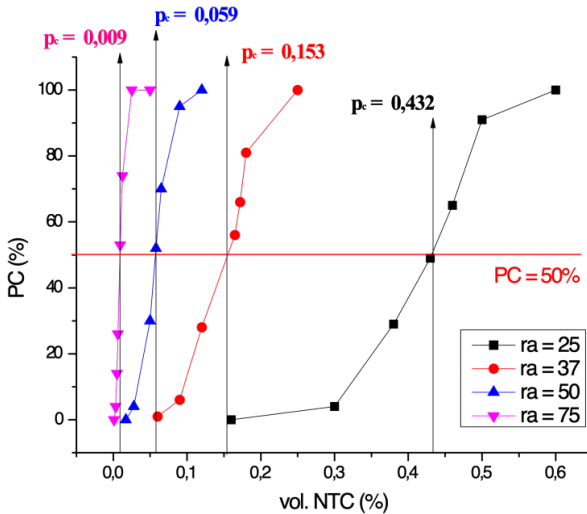


Figura 3 – Análise da simulação do limiar de percolação em uma matriz 3D

Para simular matrizes carregadas com NTCs de maiores razões de aspecto, foi feita uma regressão não linear exponencial. Com isso foi possível encontrar um valor de p_c para valores de ra maiores que 75.

Usando o método de Monte Carlo, Fang et al. (2019) modelaram tridimensionalmente um nanocompósito polímero/NTCs, buscando estudar as relações entre razão de aspecto, condutividade, limiar de percolação, entre outros parâmetros. Para uma carga com razão de aspecto igual a 500, foi encontrado um limiar de percolação com concentração volumétrica igual a 0,07%, novamente um valor de uma ordem maior que o p_c encontrado na simulação deste trabalho (0,0059%).

Constata-se que, nos trabalhos apresentados, os valores de limiares de percolação são superiores aos encontrados nas simulações aqui apresentadas. Um dos motivos que justifica o ocorrido corresponde aos trabalhos comparados que não representam um filme fino em sua simulação. Assim, vê-se necessário uma maior concentração volumétrica de carga para que o limiar de percolação seja atingido.

A simulação dos filmes finos orgânicos bidimensionais possibilita o estudo da relação do limiar de percolação dos nanocompósitos com a razão de aspecto maiores que os valores usados para matrizes tridimensionais. Na matriz 2D, a espessura do material será considerada como o próprio diâmetro do NTC, pois isso garante um menor esforço computacional, possibilitando que a “placa” simulada tenha dimensões laterais maiores (10000x10000).

Seguindo a metodologia adotada para a simulação tridimensional, na simulação bidimensional foram escolhidos agora cinco valores para a razão de aspecto (500, 750, 1000, 1250 e 2500). A fração volumétrica de cargas foi variada para obter o sucesso de percolação destinada a 100 simulações executadas pelo programa.

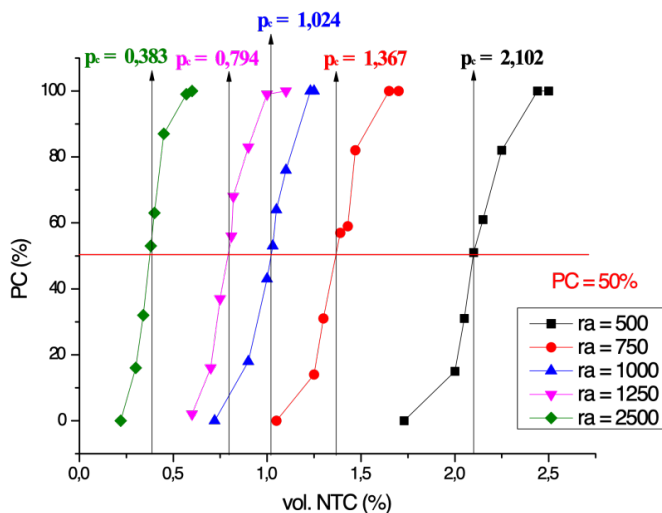


Figura 4 – Análise da simulação do limiar de percolação em uma matriz 2D

A Figura 4 mostra a simulação do valor do limiar de percolação pela análise da curva da fração volumétrica de nanotubos em função da possibilidade de conexão (PC), no qual o traçado da cor vermelha mostra o valor de 50% de percolação para 100 matrizes simuladas. Pode-se observar que, de forma similar à simulação 3D, um comportamento inversamente proporcional, ao aumentar os valores da razão de aspecto das partículas, o limiar de percolação acontece com uma pequena fração volumétrica de NTCs, chegando a 0,383% para partículas com $ra=2500$.

Já em compósitos nos quais são aplicadas cargas com uma menor razão de aspecto, foi necessária uma quantidade volumétrica maior

de carga condutora para atingir o limiar de percolação, chegando ao valor de 2,102% para partículas com $ra=500$.

Pötschke et al. (2004) desenvolveram um compósito contendo NTCs em uma matriz de policarbonato pelo método de dispersão por extrusão. Para um nanotubo com $ra \cong 1250$, foi atingido um valor de p_c de 0,61 vol.%. Usando nanotubos com razão de aspecto médio iguais a 500, Konyushenko et al. (2006) desenvolveram um material com matriz polimérica de polianilina (PANI), aplicando técnicas de mistura entre o isolante e a carga. Os estudos sobre a condutividade das amostras mostraram um limiar de percolação de 2,65 vol.%.

Outros estudos, como os de Moiala et al. (2006) e Sandler et al. (2003), mostraram um limiar de percolação elétrica ultrabaixo, ou seja, 0,0018 vol.% para compósitos formados por nanotubos de carbono e uma matriz de epóxi. Entretanto, esses estudos não podem ser usados para uma comparação direta com os resultados encontrados neste presente estudo, pois os autores utilizaram métodos de alinhamento na criação e aplicação dos NTCs com a finalidade de evitar possíveis emaranhados e, assim, potencializar o poder de condução do material. Já nas simulações demonstradas no presente estudo, foi adotada a metodologia da aleatoriedade dos pontos, quando não se pode prever o sentido do crescimento dos nanotubos no material.

Allaoui et al. (2002) criaram um compósito formado por NTCs, com uma razão de aspecto 1000, em uma matriz de epóxi e uso de solução em metanol e agitação magnética como método de dispersão do material condutor. O limiar de percolação foi atingido com uma concentração volumétrica de, aproximadamente, 0,73%, um valor próximo da ordem de grandeza do valor simulado.

As divergências de valores de p_c encontradas nos diferentes estudos da literatura estão relacionadas principalmente ao método de preparação experimental. Li et al. (2007) mostraram em seu trabalho a dependência que o limiar de percolação sofre em relação à razão de aspecto e ao estado de dispersão dos NTCs em uma matriz polimérica de epóxi. Para uma razão de aspecto 1000, o estudo mostrou valores de percolação entre 0,06 vol.% e 0,26 vol.%, dependendo do método de dispersão aplicado, sendo a ultrassonificação o mais eficaz.

Ainda em seu trabalho, Li et al. (2007) mostraram que o efeito de um método mais agressivo de dispersão (por exemplo, moinho de bolas, sonificação) pode ocasionar a quebra do nanotubo. Apesar da dispersão quase perfeita na matriz, o material não consegue atingir o seu limiar com pequenas frações de carga. Esse fato explanado pelos autores é de grande relevância para o escopo deste trabalho, em particular ao comparar o limiar de percolação simulado e experimental, pois a quebra dos tubos gera a necessidade de uma maior concentração de cargas para a condução, além de consequente aumento no limiar de percolação.

Ainda comparando os resultados do presente trabalho com outros autores que usaram a simulação computacional bidimensional para definir o limiar de percolação, pode-se citar Coelho et al. (2017), que usaram o método da aleatoriedade de Monte Carlo para simular uma matriz quadrada polimérica de PMMA, carregada com nanotubos de carbono, em que os valores das razões de aspectos variavam entre 500 e 4000. A tortuosidade dos tubos não foi considerada. Para $ra=2000$ foi encontrado uma concentração crítica de 0,5%, que é muito próxima da encontrada neste trabalho, $p_c=0,46\%$.

A comparação dos resultados das simulações bidimensionais e tridimensionais mostra que, mesmo com uma maior razão de aspecto na matriz de duas dimensões, os valores do limiar de percolação são maiores que os valores encontrados na matriz de três dimensões. Isso pode ser explicado pelas dimensões adotadas para a simulação em 3D, quando a espessura do filme fino fica limitada. Ao aplicar uma razão de aspecto maior que 75, o contato entre as duas bordas do material seria facilitado pelo comprimento dos NTCs e, com isso, o limiar de percolação seria alcançado com um valor de concentração mais baixa.

De forma complementar, Coelho et al. (2017) citam em seu trabalho que comumente podem ser encontrados em simulações 2D valores de limiares de percolação acima dos encontrados para matrizes simuladas em 3D, pois existe uma maior possibilidade geométrica de contato entre os tubos

3.2 Condutividade elétrica

Um das principais características dos NTCs é a elevada condutividade elétrica, que pode chegar a valores de até 10^6 S/m (CHEN et al., 2014), mas com a sua aplicação em materiais poliméricos em pequenas frações volumétricas, o valor de condutividade dos nanotubos dificilmente é alcançado. Para isso, deve ser analisada a aplicação do material criado pelas suas características desejadas (MIRMOHAMMADI et al., 2018). Como a busca deste trabalho é a aplicação de NTCs em células solares orgânicas sensibilizadas por corantes, o material aqui simulado deve possuir características (resistência de folha e transparência) próximas ao óxido condutor transparente ITO.

Para a comparação da condutividade elétrica, inicialmente foram aplicados na Equação 1 os valores simulados no algoritmo 2D. Ao fixar os valores de limiar de percolação, variar os valores de concentração de cargas condutoras e aplicar um expoente crítico igual a 1,4, que é um valor universal comumente usado em modelagens 2D na literatura.

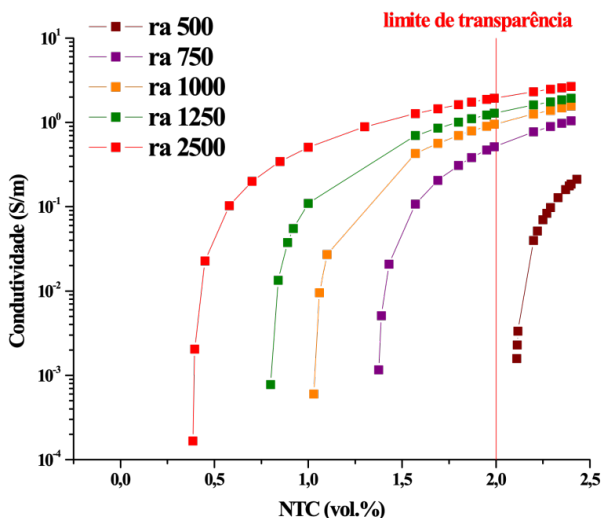


Figura 5 – Simulação 2D da condutividade elétrica x fração volumétrica para NTCs de várias razões de aspecto

A Figura 5 apresenta a relação entre a fração volumétrica e a condutividade elétrica do nanocompósito polimérico, carregado com NTCs para diferentes valores de razão de aspecto (500, 750, 1000, 1250 e 2500). Nota-se que a maior parte dos materiais conseguiu atingir um mesmo patamar de condutividade, mesmo com uma concentração de carga abaixo de 2 vol.%. Apenas o nanocompósito com $ra=500$ precisou de mais de 2 vol.% de carga para atingir a condutividade. Como esperado, o material carregado com NTCs de maior razão de aspecto (2500) foi o que atingiu os melhores valores de condutividade elétrica, evoluindo em sua condutividade elétrica quatro ordens de grandeza (10^{-4} para 10^0 S/m) quando comparado à sua condutividade com a concentração volumétrica no limiar de percolação. Observando o trabalho de Mosnáčková et al. (2015), para uma concentração volumétrica de 1,5%, a condutividade se aproximou muito do material carregado com NTCs de razão de aspectos iguais a 2500.

A linha contínua vermelha na Figura 5 representa o limite de concentração de carga de NTCs aceitável para a aplicação em células solares orgânicas. Segundo Rowell et al. (2006), para substituir o ITO na aplicação deste estudo, o material desenvolvido deve possuir como característica uma transparência maior ou igual a 80%. O estudo de Mergen et al. (2020) mostra que um valor de 2 vol.% ($\cong 2,8$ wt.%, concentração de massa) é um material com transparência considerável.

Levando em consideração esse limite, apenas o material carregado de nanotubos com razão de aspecto igual a 500 não poderia ser um substituto para o ITO na célula solar orgânica, pois não atinge o seu limiar de percolação sem comprometer sua transparência.

Para a geração do gráfico com valores 3D, foi adotado procedimento similar ao usado para gerar a figura anterior, porém o valor de expoente crítico usualmente encontrado na literatura para aplicação de simulação de materiais condutores em três dimensões é, aproximadamente, igual a 2. Assim, foi gerado um gráfico resposta mostrando a condutividade do material para cada valor de razão de aspecto estudado, que pode ser observado na Figura 6.

É apresentada a relação entre a fração volumétrica e a condutividade elétrica de um material condutor polimérico carregado com NTCs para diferentes valores de razão de aspecto (25, 37, 50 e 75). Como esperado, levando em consideração a mesma concentração volumétrica para todas as amostras, o material composto pelos nanotubos com a maior razão de aspecto (75) atingiu a percolação elétrica com o menor número de cargas e maior valor de condutividade. Isso demonstra que um material que apresenta um filme fino carregado por NTCs, com comprimentos próximos à espessura do filme, possui facilidade de condução. Já os materiais carregados com nanotubos, que possuem uma menor razão de aspecto, apresentaram uma maior dificuldade de condução elétrica, porém todos se mantiveram na mesma ordem de grandeza.

A Figura 6 mostra o limite de transparência do material com um valor de 2 vol.% ($\approx 2,8$ wt.%, concentração de massa) da concentração de carga, que representa uma transparência maior ou igual a 80%, simbolizado pela linha contínua vermelha. Essa característica dos filmes ITO pode ser encontrada em todos os materiais simulados, podendo, assim, aplicá-los sem perdas em uma célula solar orgânica. Novamente, o material com uma razão de aspecto igual a 75 se destacou, atingindo em sua condutividade elétrica um salto de sete ordens de grandeza (10^{-7} para 10^0 S/m) quando comparado à sua condutividade com a concentração volumétrica no limiar de percolação.

Destaca-se a proximidade dos resultados aqui simulados para material carregado de cargas com $ra=75$ com os resultados publicados por H. M. Kim et al. (2006), que apresentaram valores de condutividade de, aproximadamente, 1,0 S/m para uma concentração de carga próxima a 1 vol.%. Em contrapartida, o trabalho de Mosnáčková et al. (2015) mostrou que para uma concentração volumétrica de 1,5% se aproximam muito os materiais carregados com razão de aspecto igual a 25.

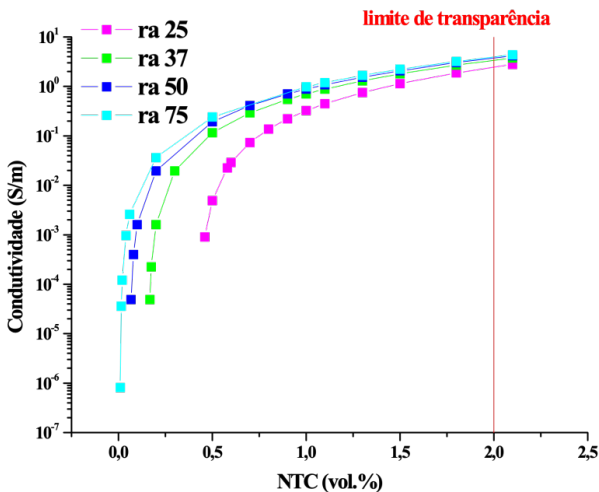


Figura 6 – Simulação 3D da condutividade elétrica x fração volumétrica para NTCs de várias razões de aspecto

3.3 Resistência de folha

Outra característica que deve ser analisada nos filmes finos é a resistência de folha (*sheet resistance*), ou a resistividade superficial, que pode ser definida como a razão entre a resistividade volumétrica e a espessura do material. De forma simples, o procedimento de medição dessa resistência é constituído por eletrodos de tamanho igual em contato com a superfície da amostra, buscando medir a resistividade da superfície. Esse tipo de medição é muito aplicado para medir a resistividade elétrica de materiais planos. A unidade da resistência de folha é expressa em ohms por quadrado ($\Omega/\text{quadrado}$) (GHORBANI & TAHERIAN, 2018).

Wang et al. (2011) demonstraram a Equação 2.

$$R_s = \frac{\rho}{h} \tag{2}$$

Onde:

- R_s é a resistência de folha;
- ρ é a resistividade volumétrica, e
- h é a espessura do material.

Assim, é possível encontrar o valor da resistividade a partir da

resistência de folha e da espessura do material. Com isso, obtém-se o valor da condutividade elétrica do material (σ_e) por meio da Equação 3, e do valor da resistividade volumétrica.

$$\sigma_e = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

Gruner (2006), Rowell et al. (2006), Hecht et al. (2011) e Kim et al. (2014) apontam como valor referência para substituição de óxidos condutores em células solares orgânicas uma resistência de folha de $R_s=10^2 \Omega/\text{quadrado}$.

Pelos dados de condutividade elétrica obtidos na simulação 2D e expostos anteriormente pelas Equações 2 e 3, foi possível encontrar o valor da resistência de folha dos materiais simulados. A Figura 7 mostra o gráfico com a evolução da resistência de folha para cada material de diferente razão de aspecto. Yang et al. (2020) indicam em seu trabalho uma espessura de amostra igual a 0,45 micrometros, valor aceitável para um filme fino ITO.

Considerando uma concentração volumétrica de 2%, o material simulado chegou a ter um salto de até 10 ordens de grandeza (10^{16} para $10^6 \Omega/\text{quadrado}$) quando comparado à resistência da matriz polimérica isolante. A amostra que mostrou a melhor evolução continua nanotubos com $ra=2500$, chegando a um valor de $R_s=1,13 \times 10^6 \Omega/\text{quadrado}$. Nota-se que o valor atingido na simulação se mostra insuficiente para a substituição do filme ITO, pois o valor de referência desejado seria $R_s=10^2 \Omega/\text{quadrado}$.

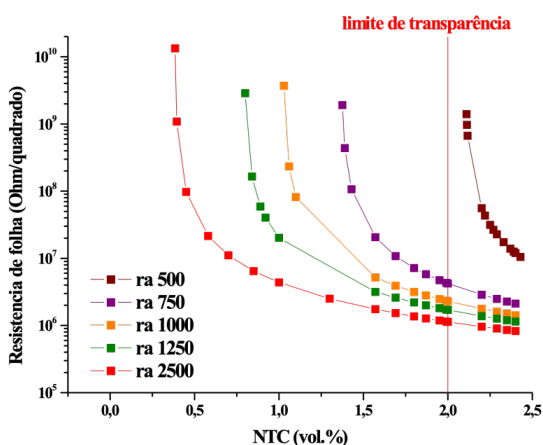


Figura 7– Simulação 2D da resistência de folha x fração volumétrica para nanotubos de várias razões de aspecto

Novamente, foram usados os dados de condutividade elétrica, agora dos sistemas 3D e as Equações 2 e 3 para o cálculo do valor da resistência de folha dos materiais simulados. Equitativamente ao sistema 2D, a espessura de amostra igual a 0,45 micrometros foi utilizada para o desenvolvimento da Figura 8.

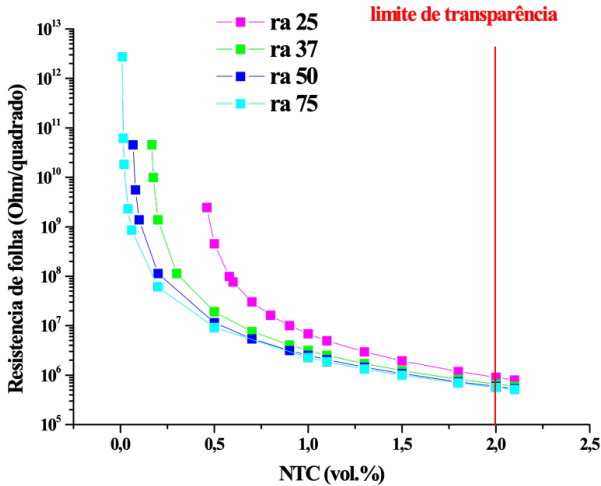


Figura 8 – Simulação 3D da resistencia de folha x fração volumétrica para nanotubos de várias razões de aspecto

Como a literatura sinalizava, a amostra carregada com NTCs de razão de aspectos iguais a 75 mostrou a melhor evolução da curva de resistência de folha, indicando um salto de 11 ordens de grandeza (10^{16} para $10^5 \Omega/\text{quadrado}$) quando comparado a um material polimérico puro, chegando a um valor de $R_s = 5,61 \times 10^5 \Omega/\text{quadrado}$. Contudo, esse resultado ainda se mostra insuficiente para a substituição do filme ITO.

Cecchi (2013), também buscando substituir filmes ITO para aplicação em células fotovoltaicas, criou experimentalmente um filme condutor transparente formado pelo material polimérico PMMA, carregado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Em seu trabalho, foram aplicadas nas amostras técnicas de deposição e dispersão uma solução em dodecil sulfato de sódio (SDS), sonicação e rotação (4500 rpm), conseguindo, assim, um filme com 2 centímetros de lado e 0,45 micrômetros de espessura. O trabalho citado não realizou o estudo relacionado à razão de aspecto dos NTCs utilizados, mas somente uma análise de várias características do material, entre elas a transparência e a resistência de folha. A amostra analisada por Cecchi (2013) era for-

mada por uma concentração de carga igual a 0,7 vol.% e apresentou uma transparência óptica igual a 88,6 % e resistência superficial $R_s=1,0 \times 10^8 \Omega/\text{quadrado}$, que também é insuficiente para a substituição do filme ITO.

Ao comparar o valor de R_s encontrado por Cecci (2013) com os valores apresentados no presente trabalho para a mesma concentração de carga de NTCs (0,7 vol.%), nota-se que na simulação 2D apenas o material com razão de aspecto igual a 2500 conseguiu conduzir com essa concentração de carga, chegando na ordem de $10^7 \Omega/\text{quadrado}$. Já nas simulações 3D, todos os materiais conseguiram conduzir, chegando à ordem de até $10^6 \Omega/\text{quadrado}$. Esses resultados são muito próximos dos resultados encontrados de forma experimental no trabalho citado anteriormente, divergindo apenas em uma ordem de grandeza no sistema bidimensional e duas ordens no sistema tridimensional.

Essa diferença pode ser explicada pela relação entre os lados das matrizes e a espessura das matrizes simuladas, e pela relação entre os valores experimentais dos lados do filme fino e sua espessura. Isso também explica a maior proximidade entre o sistema de duas dimensões simulado e o filme real, já que o sistema 2D conseguiu simular valores maiores para o lado da matriz. Dessa forma, ressalta-se a eficiência do algoritmo desenvolvido na presente pesquisa e sua aplicabilidade para fins de determinar o limiar de percolação em nano materiais poliméricos condutores carregados com nanotubos de carbono.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi criado um algoritmo para simular um filme fino de polímero/NTCPM, com características de óxidos transparentes condutores e aplicáveis em células solares orgânicas, sensibilizadas por corantes. Apesar do experimento não se mostrar eficiente na substituição dos filmes ITO, o algoritmo desenvolvido mostrou que o nanomaterial simulado apresenta características de limiar de percolação que foram validados pelos resultados simulados computacionalmente e por experimentais físicos publicados na literatura.

As simulações em três dimensões para um material carregado com NTCs de razão de aspecto maiores foram as que atingiram o limiar de percolação com um menor valor de concentração volumétrica. Nas simulações em duas dimensões foi atingido o limiar de percolação com uma concentração de carga duas ordens maiores quando comparado à simulação 3D.

Para os filmes simulados no presente trabalho foi definida uma

concentração de carga máxima igual a 2 vol.% para que a transparência do material não fosse afetada. Quando comparada a condutividade do material no limiar de percolação e a condutividade a uma concentração de carga de 2 vol.% a simulação 2D apresentou um salto na condutividade elétrica de quatro ordens de grandeza. Já para a simulação 3D, considerando essa mesma concentração volumétrica, houve um salto de sete ordens de grandeza.

O estudo da resistência de folha demonstrou que, com uma pequena quantidade de carga adicionada no material polimérico, houve a diminuição de suas características isolantes. Na simulação 2D, o material apontou um salto de até 10 ordens de grandeza quando comparado à resistência de um material formado por um polímero puro. Já na simulação 3D, houve um salto de 11 ordens de grandeza, chegando à casa dos $10^5 \Omega/\text{quadrado}$. Analisando os valores de resistência de folha encontrados no trabalho, pode-se considerar que o material se mostra ainda impróprio para a substituição do filme ITO, pois não foi alcançada a ordem de grandeza necessária para ocorrer a condução aplicada nesses filmes ($10^2 \Omega/\text{quadrado}$). O valor de resistência de folha no material estudado poderia ser otimizado com a adição de mais carga de NTCs na matriz polimérica, porém a transparência do material seria afetada, impossibilitando sua utilização na substituição do ITO.

Por fim, a validação desse trabalho abre mais espaço para as pesquisas de materiais polímero condutores com cargas de NTCs, servindo como suporte para experimentos físicos e resultando na economia de recursos e tempo de pesquisa.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, especificamente através do projeto PDPG Amazônia Legal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIZADEH SAHRAEI, A.; AYATI, M.; RODRIGUE, D.; & BANIASSADI, M. (2020). A computational approach to evaluate the nonlinear and noisy DC electrical response in carbon nanotube/polymer nanocomposites near the percolation threshold. *Computational Materials Science*, 173(June 2019). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109439>

ALLAOUI, A.; BAI, S.; CHENG, H. M.; & BAI, J. B. (2002). Mechanical and electrical properties of a MWNT / epoxy composite. 62, 1993–1998.

BAI, J. B.; & ALLAOUI, A. (2003). Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites - Experimental investigation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34(8), 689–694. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00140-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00140-4)

BALBERG, I.; ANDERSON, C. H.; ALEXANDER, S.; & WAGNER, N. (1984). Excluded volume and its relation to the onset of percolation. *Physical Review B*, 30(7), 3933–3943. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.3933>

BAUHOFER, W.; & KOVACS, J. Z. (2009). A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*, 69(10), 1486–1498. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.06.018>

BERHAN, L.; & SASTRY, A. M. (2007). Modeling percolation in high-aspect-ratio fiber systems. I. Soft-core versus hard-core models. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 75(4), 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.75.041120>

CARVALHO, H. P.; ARMIGLIATO, A.; ALMEIDA, L. L.; CORREIA, A. R.; & DE MUSIS, C. R. (2016). Análise probabilística de colisões veiculares pelo método de Monte Carlo. *Revista Brasileira de Criminológica*, 5(1), 46–50. <https://doi.org/10.15260/rbc.v5i1.111>

CECCI, R. R. R. (2013). Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de PMMA/NTC para Aplicações em Células Fotovoltaicas Orgânicas. UNICAMP.

CHEN, Y.; WANG, S.; PAN, F.; & ZHANG, J. (2014). A numerical study on electrical percolation of polymer-matrix composites with hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black. *Journal of Nanomaterials*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/614797>

CUI, S.; CANET, R.; DERRE, A.; COUZI, M.; & DELHAES, P. (2003). Characterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing. *Carbon*, 41(4), 797–809. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00405-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00405-0)

CURRAN, S. A.; AJAYAN, P. M.; BLAU, W. J.; CARROLL, D. L.; COLEMAN, J. N.; DALTON, A. B.; DAVEY, A. P.; DRURY, A.; MCCARTHY, B.; MAIER, S.; & STREVEENS, A. (1998). A Composite from Poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes: A Novel Material for Molecular Optoelectronics. *Advanced Materials*, 10(14), 1091–1093. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-4095\(199810\)10:14<1091::aid-adma1091>3.3.co;2-c](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-4095(199810)10:14<1091::aid-adma1091>3.3.co;2-c)

DA SILVA LEITE COELHO; P. H., DE DEUS ARMELLINI, V. A.; & MORALES, A. R. (2017). Assessment of percolation threshold simulation for individual and hybrid nanocomposites of carbon nanotubes and carbon black. *Materials Research*, 20(6), 1638–1649. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-1084>

DU, F., FISCHER, J. E.; & WINEY, K. I. (2005). Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(12). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.121404>

EKEN, A. E.; TOZZI, E. J., KLINGENBERG; D. J., & BAUHOFER, W. (2011). A simulation study on the combined effects of nanotube shape and shear flow on the electrical percolation thresholds of carbon nanotube/polymer composites. *Journal of Applied Physics*, 109(8). <https://doi.org/10.1063/1.3573668>

FANG, C.; ZHANG, J.; CHEN, X.; & WENG, G. J. (2019). A Monte Carlo model with equipotential approximation and tunneling resistance for the electrical conductivity of carbon nanotube polymer composites. *Carbon*, 146, 125–138. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.098>

FU, S.; SUN, Z.; HUANG, P.; LI, Y.; & HU, N. (2019). Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Materials Science*, 1(1), 2–30. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.006>

GHORBANI, M. M.; & TAHERIAN, R. (2018). Methods of measuring electrical properties of material. In *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling, and Applications* (pp. 365–394). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812541-0.00012-4>

GRUNER, G. (2006). Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics. *Journal of Materials Chemistry*, 16(35), 3533–3539. <https://doi.org/10.1039/b603821m>

GUPTA, T. K.; & KUMAR, S. (2018). Fabrication of carbon nanotube/polymer nanocomposites. In *Carbon Nanotube-Reinforced Polymers: From Nanoscale to Macroscale*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-48221-9.00004-2>

HECHT, D. S.; HU, L.; & IRVIN, G. (2011). Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. *Advanced Materials*, 23(13), 1482–1513. <https://doi.org/10.1002/adma.201003188>

KIM, B. J.; HAN, S. H.; & PARK, J. S. (2014). Sheet resistance, transmittance, and chromatic property of CNTs coated with PEDOT:PSS films for transparent electrodes of touch screen panels. *Thin Solid Films*, 572, 68–72. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.08.015>

KIM, H. M.; CHOI, M. S.; JOO, J.; CHO, S. J.; & YOON, H. S. (2006). Complexity in charge transport for multiwalled carbon nanotube and poly(methyl methacrylate) composites. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 74(5), 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.054202>

KONYUSHENKO, E. N.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; HRADIL, J.; KOVÁŘOVÁ, J.; PROKEŠ, J.; CIESLAR, M.; HWANG, J. Y.; CHEN, K. H.; & SAPURINA, I. (2006). Multi-wall carbon nanotubes coated with polyaniline. *Polymer*, 47(16), 5715–5723. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.059>

LI, J.; MA, P. C.; CHOW, W. S.; TO, C. K.; TANG, B. Z.; & KIM, J.-K. (2007). Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes. *Advanced Functional Materials*, 17(16), 3207–3215. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700065>

LOGAKIS, E.; PANDIS, C. H.; PISSIS, P.; PIONTECK, J.; & PÖTSCHKE, P. (2011). Highly conducting poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes composites: Investigation on their thermal, dynamic-mechanical, electrical and dielectric properties. *Composites Science and Technology*, 71(6), 854–862. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.01.029>

MERGEN, Ö. B.; ARDA, E.; & EVINGÜR, G. A. (2020). Electrical, mechanical, and optical changes in MWCNT-doped PMMA composite films. *Journal of Composite Materials*, 54(18), 2449–2459. <https://doi.org/10.1177/0021998319898507>

MIRMOHAMMADI, S. A.; SADIJADI, S.; & BAHRI-LALEH, N. (2018). Electrical and electromagnetic properties of CNT/polymer composites. In *Carbon Nanotube-Reinforced Polymers: From Nanoscale to Macroscale* (pp. 233–258). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-48221-9.00010-8>

MOISALA, A., LI, Q.; KINLOCH, I. A.; & WINDLE, A. H. (2006). Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 66(10), 1285–1288. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.10.016>

MOSNÁČKOVÁ, K.; ŠPITÁLSKÝ, Z.; KULIČEK, J.; PROKEŠ, J.; SKARMOUSOU, A.; CHARITIDIS, C. A.; & OMASTOVÁ, M. (2015). Influence of preparation methods on the electrical and nanomechanical properties of poly(methyl methacrylate)/multiwalled carbon nanotubes composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(13), 1–11. <https://doi.org/10.1002/app.41721>

MUTISO, R. M.; & WINEY, K. I. (2015). Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like nanofillers. *Progress in Polymer Science*, 40(1), 63–84. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.06.002>

OLIVEIRA, G. N. DE; SEERY, M.; & COLLERAN, J. (2017). Células Solares Sensibilizadas Com Corante Utilizando Hibisco E Suco De Framboesa Como Tinturas. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 3(4), 665–671. <https://doi.org/10.18540/24469416030420170665>

PANDEY, G.; & BISWAS, A. (2014). Estimating electrical conductivity of multi-scale composites with conductive nanoparticles using bidirectional time marching percolation network mapping. *Computational Materials Science*, 89, 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.03.032>

PÉCASTAINGS, G.; DELHAÈS, P.; DERRÉ, A.; SAADAOUI, H.; CARMONA, F.; & CUI, S. (2004). Role of Interfacial Effects in Carbon Nanotube/Epoxy Nanocomposite Behavior. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 4(7), 838–843. <https://doi.org/10.1166/jnn.2004.114>

PINTO JR, J. V. Simulação do limiar de percolação elétrico de células orgânicas de polímero/nanotubos de carbono para aplicação em células fotovoltaicas. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Mestrado em Energia e Ambiente da Universidade Federal do Maranhão. São Luís-MA. 2020. 68 f.

PÖTSCHKE, P.; ABDEL-GOAD, M.; ALIG, I., DUDKIN, S.; & LELLINGER, D. (2004). Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, 45(26), 8863–8870. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.040>

ROWELL, M. W.; TOPINKA, M. A.; MCGEHEE, M. D.; PRALL, H. J.; DENNLER, G.; SARICIFTCI, N. S.; HU, L.; & GRUNER, G. (2006). Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *Applied Physics Letters*, 88(23), 6–9. <https://doi.org/10.1063/1.2209887>

SANDLER, J. K. W.; KIRK, J. E.; KINLOCH, I. A.; SHAFFER, M. S. P.; & WINDLE, A. H. (2003). Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer*, 44(19), 5893–5899. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00539-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00539-1)

SLUZARENKO, N.; HEURTEFEU, B.; MAUGEY, M.; ZAKRI, C.; POULIN, P.; & LECOMMANDOUX, S. (2006). Diblock copolymer stabilization of multi-wall carbon nanotubes in organic solvents and their use in composites. *Carbon*, 44(15), 3207–3212. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.034>

IIJIMA, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(354), 56–58.

WANG, K. S.; TIAHJONO, B. S.; WONG, J.; UDDIN, A.; & WENHAM, S. R. (2011). Sheet resistance characterization of laser-doped lines on crystalline silicon wafers for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(3), 974–980. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.12.002>

YANG, S.; WANG, S.; LIAO, H.; XU, X.; LI, X.; WANG, T.; LI, X.; & LIU, D. (2020). Improving the performance of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell by engineering the ITO film thickness. *Physica B: Condensed Matter*, 589(November 2019), 412196. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412196>