



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E DE PRODUÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ANTONIO PAULO SANTOS SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES FOTOELETROQUÍMICAS
UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ E NANOTUBOS DE TITANATOS
FOTOSENSIBILIZADOS PELA MESOPORFIRINA**

FORTALEZA

2014

ANTONIO PAULO SANTOS SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES FOTOELETROQUÍMICAS
UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ E NANOTUBOS DE TITANATOS
FOTOSENSIBILIZADOS PELA MESOPORFIRINA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos, equipamentos e sistemas para energias renováveis.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Fabiola Leite Almeida.

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

FORTALEZA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- S713d Souza, Antonio Paulo Santos.
Desenvolvimento de células solares fotoeletroquímicas utilizando nanopartículas de TiO₂ e Nanotubos de Titanatos fotosensibilizados pela Mesoporfirina / Antonio Paulo Santos Souza. – 2014. 101 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2014.
Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.
Orientação: Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida.
Coorientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

1. Engenharia Mecânica. 2. Geração de energia fotovoltaica. 3. Nanotecnologia. I. Título.

ANTONIO PAULO SANTOS SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES FOTOELETROQUÍMICAS
UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ E NANOTUBOS DE TITANATOS
FOTOSENSIBILIZADOS PELA MESOPORFIRINA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em ____ / ____ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Ana Fabiola Leite Almeida (orientadora)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire (co-orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira

Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha Mãe, Lúcia Ferreira Santos Souza e a meu Pai, pelo apoio, dedicação e carinho ao longo de minha vida.

A minha esposa Anne pelo apoio, carinho e compreensão.

A meus irmãos, pelo apoio, amizade e auxílio durante nosso cotidiano.

Aos professores Ana Fabíola Leite Almeida, Francisco Nivaldo, Odair Pastor Ferreira e sua esposa Leila Conegero pelo apoio e orientação durante o período de mestrado.

A CAPES, pela concessão da bolsa que contribuiu para realização deste trabalho.

A todos os professores do programa de pós-graduação em engenharia mecânica, pela contribuição no meu aperfeiçoamento profissional e acadêmico.

Aos auxiliares administrativos do programa de pós-graduação, Valdi e Juliana, pela amizade e ajuda nas demais atividades.

Aos colegas membros do Laboratório de Filmes Finos em Energia Renováveis (LAFER), em especial, Felipe Esmeraldo e Francisco Marcone pela parceria e contribuição em várias etapas de realização da pesquisa.

Aos profissionais dos laboratórios da Universidade Federal do Ceará (UFC) em especial do Departamento de Física e do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) responsáveis pela realização de diversas medidas de microscopia.

Ao big-brother (“Reginaldo do Coffe”) da UFC pelos cafés fiados.

“A mente que se abre a novas ideias
jamais retornará ao seu tamanho
original”

Albert Einstein

RESUMO

Desde o desenvolvimento da primeira célula solar sensibilizada por corante em 1991, este campo de pesquisa vem crescendo consideravelmente. As nanopartículas de TiO_2 têm sido o principal semicondutor aplicado neste tipo de célula. Porém com o advento da nanociência e nanotecnologia, novas estruturas semicondutoras com características morfológicas variadas têm sido bastante investigadas para este tipo de aplicação. Nesse trabalho foi obtido nanotubos de titanato de sódio (NTT- Na^+) com composição $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, a partir do TiO_2 comercial, pelo método hidrotémico em meio altamente alcalino e nanotubos de titanato protonados (NTT- H^+) com composição $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a partir da lavagem dos $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ em solução de HCl 0,1 mol/L para realização da troca iônica Na^+ por H^+ . Utilizou-se, tanto os produtos $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ quanto o material de partida TiO_2 em fotoeletrodos de células solares sensibilizadas por mesoporfirina. Para isso, algumas lâminas de vidro para microscopia receberam a aplicação de filmes finos de $\text{SnO}_2\text{-F}$ por meio da técnica de spray pirólise, adquirindo propriedades condutoras. Após isso, as camadas de TiO_2 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ foram depositadas com auxílio de um bastão de vidro sobre os substratos condutores para servirem como suportes durante a aplicação do corante. Após a adsorção do corante pelas camadas as células foram fechadas por meio de um eletrólito com par redox ($\text{I}_3^-/\text{3I}^-$) utilizando como contra eletrodos, vidros condutores com camadas contendo carbono em suas superfícies. As diferentes amostras de vidros condutores apresentaram resistências elétricas de 4,66 – 8,66 Ω/\square . As camadas de TiO_2 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sobre as lâminas condutores foram analisadas por diversas técnicas de microscopias e apresentaram, entre outras, características porosas com superfícies bastantes irregulares. Por fim, ao expor as três células fotovoltaicas à radiação solar de 1258 W/m^2 foram verificados corrente elétrica de 13 μA e tensão de 370 mV para a célula com eletrodo de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, corrente de 7,6 μA e tensão de 256 mV para a célula com eletrodo de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, corrente de 1,1 μA e tensão de 1,6 mV para a célula com eletrodo de TiO_2 .

Palavras-chave: Nanotubos de titanato. Troca iônica. Mesoporfirina. Célula solar sensibilizada.

ABSTRACT

Since the development of the first dye sensitized solar cell in 1991, this field of research has grown considerably. TiO₂ nanoparticles have been the main semiconductor on this kind of cell. With the advance in nanoscience and nanotechnology, new semiconductor structures with various morphological characteristics have been deeply studied for this sort of application. In this work, it was chosen to synthesize sodium titanate nanotubes (NTT-Na⁺) composed of Na₂Ti₃O₇, by using anatase TiO₂ associated with the hydrothermal method in high alkaline medium and titanate protonated nanotubes (NTT-H⁺) composed of H₂Ti₃O₇ obtained by the washing of Na₂Ti₃O₇ in 0,1mol/L HCl solution to perform the ionic trade, Na⁺ by H⁺. Both Na₂Ti₃O₇ and H₂Ti₃O₇ were used, as well as TiO₂, on solar cell electrodes sensitized by mesoporphirin. In order to do that, some microscopy glass blades received the application of SnO₂-F thin films by the use of the spray pyrolyse technique, acquiring conductive properties. After that, layers of TiO₂, Na₂Ti₃O₇ and H₂Ti₃O₇ were deposited by using a glass stick over the conductive substrates, to work as support during the dye application. After the dye is adsorbed, the cells were closed using an electrolyte as redox pair (I₃⁻/3I⁻) and conductive glass with layers of carbon in its surface, as counter electrode. The different samples of conductive glass showed electric resistance of 4,66 – 8,66 Ω/□. The layers of TiO₂, Na₂Ti₃O₇ and H₂Ti₃O₇ over the conductive blades were analyzed through several microscopic techniques and presented, amongst others, porous characteristics with very irregular surfaces. While exposing the three photovoltaic devices to solar radiation of 1258 W/m², the following values of current and tension were verified: 13 μA and 370 mV for the cell with Na₂Ti₃O₇ electrode; 7,6 μA and 256 mV for the cell with H₂Ti₃O₇ electrode; 1,1 μA and 1,6 mV for the cell with TiO₂ electrode.

Key-words: Titanate Nanotubes. Ionic Trade. Mesoporphirin. Sensitized Solar Cell.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Geração total de eletricidade cenário revolução energética 2050.....	18
Figura 2	Ilustração das bandas de energias de um semiconductor.....	23
Figura 3	Ocupação dos estados eletrônicos para um semiconductor (a) antes e (b) depois de uma excitação da banda de valência para a banda de condução.....	24
Figura 4	(a) Ilustração da banda de energia eletrônica para um nível de impureza doadora localizado dentro da <i>band gap</i> . (b) Excitação de um estado doador em que o elétron livre é gerado na banda de condução.....	25
Figura 5	(a) Ilustração da banda de energia para um nível de impureza receptora dentro da <i>Band Gap</i> , logo acima da parte superior da banda de valência. (b) Excitação do elétron para o nível receptor, gerando uma lacuna na banda de valência.....	27
Figura 6	Ilustração do efeito fotovoltaico e das bandas de energia de uma junção p-n dos semicondutores.....	28
Figura 7	Efeito fotovoltaico em uma célula convencional de silício	30
Figura 8	Desenho esquemático do funcionamento do dispositivo CSSC	37
Figura 9	Diagrama de energia de uma CSSC.....	39
Figura 10	LNLS mostrando o Anel de Armazenamento.....	42
Figura 11	Esquema do transporte eletrônico em (a) nanopartículas de TiO ₂ e (b) nanobastões de TiO ₂	48
Figura 12	Esquema de uma CSSC com nanofitas de ZnO no fotoeletrodo	49
Figura 13	Esquema de funcionamento do eletrodo de nanotubo de titanato.....	50
Figura 14	Esquema Ilustrativo da síntese de nanotubos de titanato.....	53
Figura 15	Agitação magnética para reação de troca iônica Na ⁺ →H ⁺	54
Figura 16	Sistema de aquecimento montado (mufla e resistência infravermelha)....	57
Figura 17	Spray atomizador usado no crescimento dos filmes finos de FTO.....	58
Figura 18	Imagem do Processo de deposição por spray pirólise	58
Figura 19	Preparação e mistura dos componentes para a pasta de NTTs-Na ⁺	60
Figura 20	(a) Substratos condutores de FTO e (b) Camadas de NTT-Na ⁺ , NTT-H ⁺ e TiO ₂ depositadas sobre FTO.....	61

Figura 21	Solução de mesoporfirina dissolvida em clorofórmio	62
Figura 22	Imagem de (a) camada antes da aplicação da solução (clorofórmio e mesoporfirina) e (b) camada após a volatilização do clorofórmio	63
Figura 23	Solução de eletrólito (par I/I_3^-).....	64
Figura 24	Contraeletrodo (vidro condutor com camada de carbono na superfície), (a)- Vidro condutor de FTO e (b)- Vidro condutor de FTO após aplicação da camada de carbono por atrito.....	64
Figura 25	Célula solar esquematizada: (1) - Lâminas de vidros; (2) - Filme condutor de FTO; (3) - Nanotubos de titanato banhado em corante orgânico e eletrólito; (4) - Camada com carbono e (5) - Contatos elétricos.....	67
Figura 26	Difratogramas de Raio X das amostras de TiO_2 e $NTT-Na^+$	68
Figura 27	(a) - padrão experimental de nanotubos de titanato obtidos via síntese hidrotérmica em meio alcalino e (b) - padrão simulado da estrutura trititanato.....	70
Figura 28	Espectros Raman de diferentes regiões da amostra de $NTT-Na^+$	71
Figura 29	Espectros Raman das amostras de $NTT-Na^+$, $NTT-H^+$ e TiO_2	72
Figura 30	Imagem MET das nanopartículas do TiO_2	73
Figura 31	Imagens MET dos $NTT-Na^+$	74
Figura 32	Modelo adaptado do nanotubo de TiO_2 tratado termicamente em meio alcalino.....	75
Figura 33	Imagens de MEV dos $NTT-Na^+$	75
Figura 34	Imagens de MEV dos $NTT-H^+$	76
Figura 35	Imagens contendo (a) Lâmina de vidro após deposição da camada de FTO; (b) Vidros de FTO após os cortes e (c) método de duas pontas adaptadas para medida da resistência (Ω).....	78
Figura 36	Refletância do vidro condutor.....	79
Figura 37	Imagem de MEV do filme fino de FTO.....	80
Figura 38	Imagem de MEV do vidro condutor com ampliação de 2000x.....	81
Figura 39	Imagens de MEV de (A) - Camada de $NTTNa^+$ com 100x de ampliação, (B) - Camada com 8000x de ampliação e (C) - Espessura da camada de $NTT-Na^+$	83
Figura 40	Imagens de MEV de (A) - Camada de TiO_2 com 500x de ampliação, (B) - Camada com 5000x de ampliação e (C) - Espessura da camada de TiO_2	84

Figura 41	Processo e resultado da aplicação do corante por gotejamento sobre as camadas de NTT-Na ⁺ , NTT-H ⁺ e dióxido de titânio, (A) - sem corante (B) - durante a aplicação do corante e (C) com corante.....	84
Figura 42	Refletância da camada de NTT-Na ⁺ com e sem mesoporfirina.....	86
Figura 43	Refletância da camada de TiO ₂ com e sem mesoporfirina	87
Figura 44	Refletância das camadas de NTT-Na ⁺ , NTT-H ⁺ e TiO ₂ com mesoporfirina.....	87
Figura 45	Células fotoeletroquímica	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Solução de cloreto de estanho em ácido clorídrico..	55
Tabela 2	Solução de fluoreto de amônia em água destilada.....	55
Tabela 3	Esquema de aplicação da solução sobre as lâminas de vidro	58
Tabela 4	Composição da pasta de NTT-Na ⁺	60
Tabela 5	Composição da pasta de NTT-H ⁺	60
Tabela 6	Composição da pasta de TiO ₂	60
Tabela 7	Preparo da solução com mesoporfirina.....	62
Tabela 8	Propriedades importantes para o TiO ₂ de partida.	68
Tabela 9	Resistência elétrica dos vidros condutores.....	78
Tabela 10	Características elétricas das células	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

KPMG	Klynveld, Peat, Marwick e Goerdeler
LCC	Líquido da casca da castanha de caju
J	Joule
ITO	Indium tin oxide
ZnO	Oxido de Zinco
SnO ₂	Dióxido de estanho
TiO ₂	Dióxido de titânio
SnO ₂ -F	Dióxido de estanho dopado com flúor
FTO	Dióxido de estanho dopado com flúor
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
Ga	Gálio
In	Índio
P	Fósforo
As	Arsênio
Ge	Germânio
Cu	Cobre
S	Enxofre
Se	Selênio
Cd	Cádmio
Te	Telúrio
CSSCs	Células Solares Sensibilizadas por Corantes
CSNS	Célula solar nanocristalina sensibilizada
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
BG	<i>Band gap</i>

SC	SemiCondutor
eV	eletrovolt
Si	Silício
cm	Centímetro
mm	Milímetro
E	Energia
E_v	Energia da frequência
E_g	Energia de gap
k_B	Constante de Boltzman
T	Temperatura absoluta
F	Energia de Fermi
K	Kelvin
MEB	Molecular Beam Epitaxy
Al	Alumínio
MOCVD	Molecular Organical Chemical Vapour Deposition
CVD	Chemical Vapor Deposition
NH_4F	Fluoreto de Amônio
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	Cloreto de Estanho dihidratado
HCl	Ácido Clorídrico
g	Gramas
mL	Mililitro
C	Celsius
W	Watts
V	Volts
LPT	Laboratório de Produtos e Tecnologia em processos
M	Molar
KI	Iodeto de potássio

I_2	Iodo molecular
I	Iodeto
I_3^-	Tri-iodeto
NTT- Na^+	Nanotubos de titanato de sódio
NTT- H^+	Nanotubos de titanato protonados
NTTs	Nanotubos de titanatos (NTT- Na^+ e NTT- H^+)
TNT	Titanate nanotubes
LACAM	Laboratório de Caracterização de Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração por Raio-X
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
nm	Nanômetro
u.a.	Unidade arbitrária
Sn	Estanho
UV-vis	Ultravioleta – visível
μA	Micro ampère
mV	Milivolt
Icc	Corrente de curto circuito
Vca	Voltagem de circuito aberto

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Por cento
Ω	Ohm
°	Graus
λ	Comprimento de onda
n_0	Número de elétrons
n_p	Número de buracos
e	Carga do elétron
Ω/\square	Resistência por área
x	Ampliação (x vezes)
N_v	Densidade de estados na banda de valência
N_c	Densidade de estados na banda de condução

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	21
2.1 Objetivos específicos	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 Semicondutores e o efeito fotovoltaico em junções p-n	22
3.1.1 <i>Bandas de energia nos semicondutores</i>	22
3.1.2 <i>Semicondutor tipo-n</i>	25
3.1.3 <i>Semicondutor tipo-p</i>	26
3.2 O efeito fotovoltaico	27
3.3 Tipos de células solares e funcionamento	29
3.4 Filmes finos	32
3.5 Células solares de TiO ₂ /corante	33
3.5.1 <i>Corantes / Porfirinas</i>	33
3.5.2 <i>O eletrólito</i>	35
3.5.3 <i>O contraeletrodo</i>	36
3.5.4 <i>Princípio de funcionamento da célula de TiO₂/Corante</i>	37
3.5.5 <i>Separação de cargas</i>	38
3.5.6 <i>Recombinação de cargas</i>	39
3.6 Nanociências e nanotecnologia	40
3.6.1 <i>Nanotecnologia no Brasil</i>	42
3.7 Nanoestruturas	43
3.7.1 <i>Nanoestruturas de titanatos</i>	44
3.7.2 <i>Formação dos nanotubos de titanatos pela síntese hidrotérmica</i>	45
3.7.3 <i>Fotoeletrodos nanoestruturados para células solares sensibilizadas por corante</i>	47
4 MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1 Síntese dos NTT-Na ⁺ e NTT-H ⁺ a partir do TiO ₂ anatase	51

4.2 Deposição pela técnica spray pirólise da camada de óxido de estanho dopada com flúor (FTO)	55
4.2.1 Preparo da solução de cloreto de estanho com fluoreto de amônio	55
4.2.2 Sistema de aquecimento para fabricação do substrato de FTO	56
4.2.3 Processo de deposição do filme condutor por spray pirólise	57
4.3 Deposição das camadas de NTT-Na⁺, NTT-H⁺ e óxido de titânio (TiO₂ anatase) sobre substrato condutor de FTO	59
4.3.1 Preparo das misturas de NTT-Na⁺, NTT-H⁺ e TiO₂	59
4.3.2 Aplicação das misturas de NTT-Na⁺, NTT-H⁺ e TiO₂ sobre vidro condutor	61
4.4 Preparo e aplicação da solução (mesoporfirina e clorofórmio)	62
4.4.1 Aplicação da solução de mesoporfirina nas camadas de NTT-Na⁺, NTT-H⁺ e TiO₂	63
4.5 O eletrólito	63
4.6 O contraeletrodo	64
4.7 Caracterização do material	65
4.7.1 Características do vidro condutor e das camadas de NTT-Na⁺, NTT-H⁺ e TiO₂	65
4.7.2 Propriedades elétricas das células solares com NTT-Na⁺, NTT-H⁺ e TiO₂	66
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1 Síntese dos NTT-Na⁺ e NTT-H⁺ a partir do TiO₂ anatase	67
5.1.1 Análise por Difração de Raio X (DRX)	68
5.1.2 Análise por espectroscopia Raman	70
5.1.3 Morfologia	73
5.2 Sistema de aquecimento para fabricação do substrato de FTO	76
5.3 Sistema de aplicação em spray	76
5.3.1 Resistências elétricas do filme de FTO	77
5.3.2 Análises dos resultados de espectrofotometria e MEV do filme de FTO	78
5.4 Análises das camadas de TiO₂, NTT-Na⁺ e NTT-H⁺	81

5.4.1 <i>Aplicação da solução púrpura nas camadas de NTT-Na⁺, NTT-H⁺ e TiO₂</i>	84
5.4.2 <i>Análise das medidas por Refletância das camadas de NTT-Na⁺, NTT-H⁺ e TiO₂ com mesoporfirina e sem mesoporfirina dissolvida</i>	85
5.5 Células fotoeletroquímica	88
6 CONCLUSÃO	91
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

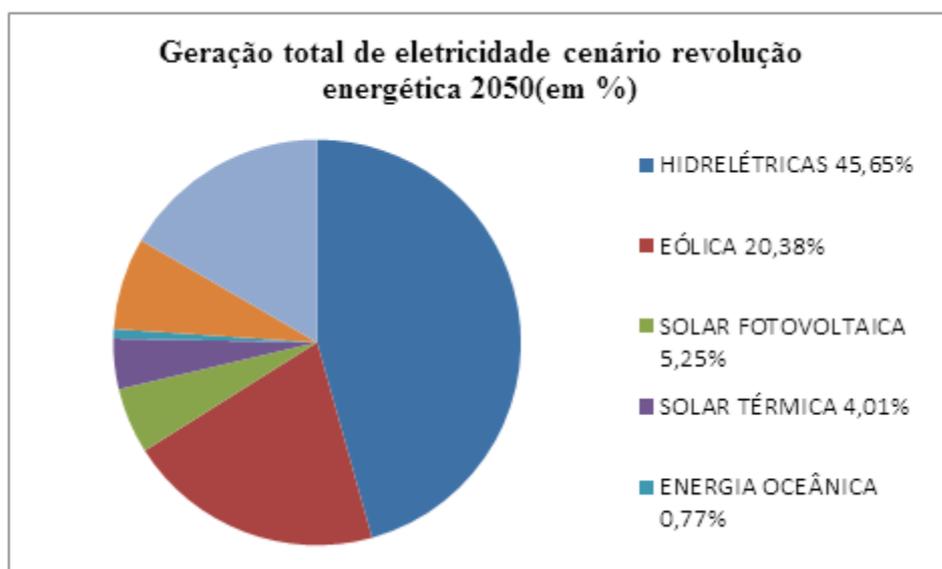
1 INTRODUÇÃO

A crise dos combustíveis fósseis na década de 1970 e os trágicos efeitos decorrentes das mudanças climáticas fizeram com que as principais potências econômicas do mundo passassem a investir fortemente em fontes de energias renováveis, pois, além destas formas de energias serem consideradas limpas, contribuindo na redução dos impactos ambientais, os custos de produção neste setor poderá ser bastante reduzido quando comparado às formas convencionais de produção, como os combustíveis fósseis e as grandes hidrelétricas.¹

As energias renováveis estão dispostas como fontes inesgotáveis tendo como suas principais fontes a energia solar, energia eólica, biomassa, energia hídrica, energia geotérmica e células de combustível. E na busca por fontes renováveis, o Brasil está em vantagem em relação ao resto do mundo pelas altas taxas de luminosidade e pelas grandes dimensões territoriais, além disso, tem um programa de biomassa bem estruturado e viável, no que se refere aos outros países.²

Em 2011, o mercado de energias renováveis representava cerca de 47,3% da matriz energética brasileira que combinado ao uso racional e eficiente de energia poderia suprir metade da demanda energética mundial em 2050 e reduzir as emissões globais de gases de efeito estufa do setor energético em até 50%.³ A Figura 1 mostra a projeção energética para 2050 conforme análise feita pelo Greenpeace.

Figura 1 – Geração total de eletricidade cenário revolução energética 2050



Fonte: O Mundo Sustentável das Energias Renováveis (2011).³

Atualmente, com 43,9% da oferta interna de energia proveniente de fontes renováveis, o Brasil conquistou o posto de sexto investidor mundial na área. Os dados são de um estudo da KPMG (Klynveld, Peat, Marwick e Goerdeler) Internacional e revelam, no entanto, que houve uma queda de 5% em novos investimentos.³

Para aumentar os investimentos no setor de energias renováveis o Brasil tem desenvolvido, através de parcerias, projetos de instalações em Energia Solar e Eólica devido a alta incidência de insolação e vento ao longo do ano.⁴ Várias empresas como a CJR Wind, DYA Energia Solar, APV Solar, A.G.A., IZI Solar, MPX, Sarens do Brasil, Ecology Brasil, ANY Wind, têm instalações ou projetos de instalações futuras em várias regiões do Brasil, contribuindo para preservação ambiental e o equilíbrio da matriz energética brasileira.^{5,6} Com a copa de 2014 se aproximando, algumas cidades-sede estão agregando soluções sustentáveis às obras de preparação para o evento. Uma destas soluções é a geração de energia solar para atender a demanda das arenas esportivas.⁷

A energia solar possui características únicas como a disponibilidade, $3,9 \times 10^{24} \text{ J} = 1,08 \times 10^{18} \text{ kWh}$ por ano o que supera o consumo mundial atual de $4,1 \times 10^{20} \text{ J}$, abundância e custo zero na fonte primária. Além disso, sua conversão é considerada limpa, contribuindo para minimizar os atuais problemas do meio ambiente. Esta forma de geração de energia utiliza células fotovoltaicas para converter energia solar em energia elétrica, e as células convencionais utilizadas para tal fim, são as células de silício. Porém, o alto custo de fabricação dos módulos fotovoltaicos com estes tipos de células e a baixa eficiência, ainda tornam as formas de geração de energias oriundas de combustíveis fósseis, hidrelétricas e termelétricas, as mais úteis para geração de energia em larga escala de consumo.⁸

No entanto, para tentar superar tais desvantagens, células solares sensibilizadas por corantes têm sido estudadas como fonte promissora de energia, capaz de substituir as células convencionais de silício e contribuir na redução do impacto ambiental. Essas células são bastante complexas, sendo constituídas por uma camada nano porosa de material semicondutor de alto *gap*, em geral o n-TiO₂, um contra-eletrodo de material catalítico (platina ou carvão ativado), um eletrólito com um par oxi-redutor (em geral o $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$) e um corante foto-excitável, que pode ser natural ou artificial.^{9,10}

O fenômeno de transporte de elétrons em filmes de óxidos nano particulados ainda não é bem entendido. Estudos teóricos indicam que o transporte de elétrons ocorre por um processo de difusão limitado pelas armadilhas, onde os elétrons gerados

interagem repetidamente enquanto fazem um caminho randômico pelo filme. Se o filme semicondutor apresentar uma estrutura mais organizada, estima-se que a eficiência do transporte eletrônico através da rede orientada seja aumentada em várias ordens de grandeza em relação à obtida em uma rede policristalina não orientada.^{11,12}

Neste sentido, vários materiais semicondutores são investigados para tal aplicação onde, destacam-se os óxidos semicondutores TiO_2 , ZnO_2 e SnO_2 . Além destes materiais, os titanatos também têm recebido muita atenção nos últimos anos, pois, apresentam, além de propriedades fotocatalíticas, aplicações como trocadores de íons em sensores, dispositivos luminescentes e em células solares.^{13,14}

Os titanatos são sólidos que podem se apresentarem na forma de tubos, fios, bastões e folhas e devido à sua estrutura organizada, o transporte de elétrons pode ser favorecido contribuindo para o aumento da eficiência de vários dispositivos como, por exemplo, as células solares.¹²

Em vista das grandes vantagens que a nanotecnologia pode trazer para nosso país, por meio da síntese de novos materiais, optou-se por obter nanotubos de titanato, com e sem troca iônica a partir do TiO_2 anatase, pelo método hidrotémico alcalino, e utilizá-los, junto com seu precursor, como eletrodos de trabalho de células solares sensibilizadas por corante. As nanoestruturas de titanatos a serem empregadas nessas células visam uma saída economicamente viável, devido ao método simples de obtenção.

2 OBJETIVOS

Desenvolvimento e caracterização de células fotoeletroquímicas utilizando nanoestruturas de titanatos obtidas a partir da síntese hidrotérmica alcalina, e TiO_2 comercial, nos eletrodos de trabalho.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1 – Preparar nanotubos de titanato através do tratamento hidrotérmico de TiO_2 em meio alcalino e modificá-los quimicamente através de troca iônica com H^+ ;
- 2 – Aplicar estas nanoestruturas de forma a reduzir significativamente o problema de adsorção e recombinação da camada semicondutora da célula de Grätzel;
- 3 – Aplicar a mesoporfirina como fotosensibilizador dos dispositivos em questão e verificar a fotoconversão;
- 4 – Caracterizar as camadas de titanatos e substrato condutor de $\text{SnO}_2\text{-F}$ constituintes do dispositivo fotovoltaico por meio de técnicas físico-químicas de caracterizações: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difractometria por Raios X (XRD), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectrofotometria na região UV-Vis, Espectroscopia Raman e propriedades elétricas;
- 5 – Realizar a caracterização elétrica dos protótipos fotovoltaicos verificando os potenciais e correntes produzidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Semicondutores e o efeito fotovoltaico em junções p-n

Um material é classificado como semicondutor quando apresenta uma resistividade elétrica à temperatura ambiente na faixa de 10^{-2} a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, que varia acentuadamente com a temperatura. Entre os dispositivos baseados em semicondutores estão os transistores, os comutadores, os diodos, os detectores, os termistores e as células fotovoltaicas.¹⁵

O efeito fotovoltaico dá-se em materiais de característica semicondutora que podem ser definidos como sólidos cristalinos de condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes. Os elementos semicondutores podem ser tratados quimicamente para transmitir e controlar uma corrente elétrica.¹⁶

3.1.1 Bandas de energia nos semicondutores

Todo sólido contém elétrons; a questão importante para condutividade elétrica é como os elétrons respondem a um campo aplicado.¹⁶ Se vários elétrons forem colocados em um cristal neutro, eles vão se mover pelo cristal à baixa pressão. Se então forem colocados em um campo elétrico através do cristal, os elétrons começarão a se mover e uma corrente elétrica fluirá. Da mesma maneira, muitos buracos postos em um cristal vagariam de forma desordenada a menos que haja um campo elétrico. Com um campo eles fluiriam em direção ao terminal negativo e seriam neutralizados.¹⁷

É possível ter tanto lacunas quanto elétrons em conjunto no cristal. Com um campo elétrico, eles contribuirão todos para a corrente. Os elétrons são chamados de *portadores negativos* e as lacunas são chamadas de *portadores positivos* e todos, elétron, lacuna e elétron-lacuna, seguirão seus caminhos independentes, pelo cristal, se não houver um número demasiado deles.^{16,17}

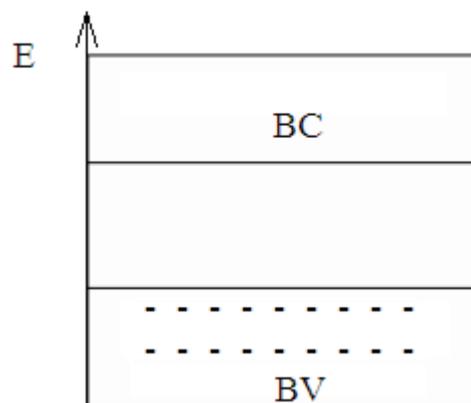
Os elétrons nos cristais estão dispostos em **bandas de energias**: BV (Banda de Valência), banda de energia mais alta de um cristal, na qual todos os níveis de energia estão ocupados por elétrons de valência a $T = 0\text{K}$; BC (Banda de Condução), região que possui valores de energia característicos de elétrons livres e **bandas proibidas**, ou simplesmente BG (*Band Gap*), isto é, energias que os elétrons não podem

assumir. As bandas proibidas resultam da interação das ondas associadas aos elétrons de condução com os íons da rede cristalina.^{16,18}

O cristal se comporta como um isolante se todas as bandas de energia permitidas estão totalmente preenchidas (estados ocupados por elétrons) ou totalmente vazias, porque nesse caso nenhum elétron pode se mover em resposta à aplicação de um campo elétrico. O cristal se comporta como um metal se uma ou mais bandas está parcialmente preenchidas, com 10% a 90% da capacidade. Já o cristal se comporta como semicondutor ou semimetal se uma ou mais bandas está quase preenchidas ou quase vazia.^{15,16,17}

A distância, (em termos de energia) entre a BV e BC, ou seja, a banda proibida é determinada pela mínima energia que um elétron de valência deve receber para se libertar de uma ligação covalente da estrutura.¹⁸

Figura 2 – Ilustração das bandas de energias de um semicondutor

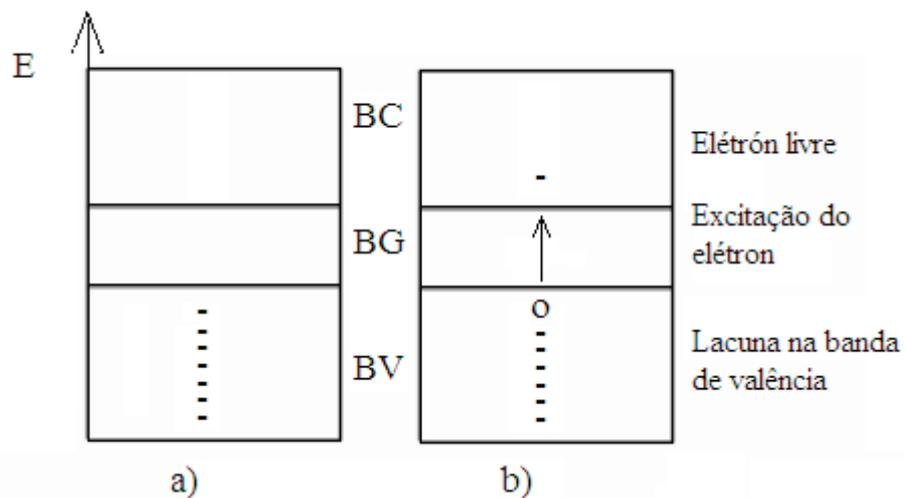


Fonte: Adaptado de Célula solar de SnO₂/TiO₂ preparada por “spray” – pirólise ativada com corante orgânico (2006).¹⁸

A Figura 2 ilustra a situação descrita anteriormente, mostrando a BV contendo elétrons, a banda proibida onde não há elétrons e a BC que é apta para receber elétrons. A quantidade de energia E necessária para tirar um elétron da banda de valência e inseri-lo na banda de condução, também, é capaz de determinar se um sólido será um condutor, semicondutor ou isolante. Para um semicondutor esta energia é próximo de 1 eV, para isolantes esta energia é várias vezes maior. A grande diferença de condutividade entre semicondutores e condutores metálicos reflete predominantemente na concentração dos transportadores de cargas livres. Ao contrário dos condutores metálicos, onde a concentração dos portadores de carga elétrica é elevada, os semicondutores apresentam uma reduzida concentração de portadores com capacidade de locomoção, e sua acumulação no interior do semicondutor corresponde a

uma distribuição de carga espacial, diferente, portanto, dos metais, os quais apresentam uma distribuição de cargas superficial. O processo de condução nos sólidos requer o movimento de elétrons, o qual por sua vez é dependente da estrutura eletrônica do material. No caso dos semicondutores, os portadores móveis são os elétrons da BC e os buracos da BV.¹⁸

Figura 3 – Ocupação dos estados eletrônicos para um semicondutor (a) antes e (b) depois de uma excitação da banda de valência para a banda de condução



Fonte: Adaptado de Célula solar de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ preparada por “spray” – pirólise ativada com corante orgânico (2006).¹⁸

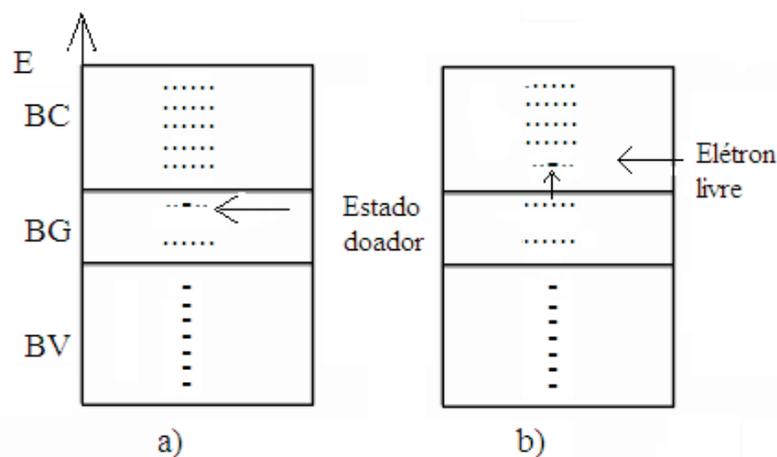
Quando um fóton, com energia igual ou superior a energia da BG, atinge um semicondutor, esse pode ser absorvido por um elétron encontrado na banda de valência, que desta forma será excitado até a banda de condução. Em seu lugar teremos uma lacuna ou buraco. Através deste processo ótico é formado um par elétron-lacuna de acordo com a Figura 3.

Os semicondutores classificam-se em dois grupos: Os **intrínsecos** e os **extrínsecos**. Os intrínsecos, são semicondutores de alta pureza caracterizados por apresentar o nível de energia de Fermi no meio da BG (*Band Gap*), são semicondutores com formação cristalina natural, teoricamente sem imperfeições. Enquanto os extrínsecos são dopados por impurezas adicionadas em sua rede cristalina possibilitando um acréscimo no número de elétrons ou buracos, que lhe conferirá a nomenclatura de n ou p. O funcionamento de uma célula solar convencional baseia-se no efeito fotovoltaico que ocorre principalmente em semicondutores dopados.^{16,19}

3.1.2 Semicondutor tipo-n

No caso mais comum de semicondutores como o silício, os átomos deste, caracterizam-se por possuir quatro elétrons de valência, que se ligam aos átomos vizinhos formando uma rede cristalina. Quando átomos que possuem cinco elétrons na camada de valência, como o fósforo ou o arsênio, são adicionados ao sistema, haverá um elétron em excesso que não será emparelhado, tornando sua ligação bastante fraca com o átomo de origem. Este elétron, tendo uma energia de ligação tão pequena, poderá ser facilmente ionizado e ir para a banda de condução a temperaturas muito mais baixas do que as necessárias para os elétrons da banda de valência. Em síntese, quando substituirmos alguns átomos do material, por impurezas que possuem um ou mais elétrons de ligação a mais que os átomos do cristal, aparecem níveis discretos de energia (níveis de impureza) situados logo abaixo da banda de condução que constituem novos estados de energias permitidos para elétrons. Por estarem estes níveis próximos da banda de condução, é preciso pouca energia para que elétrons sejam promovidos para esta. Isto faz com que a probabilidade de ocupação dos estados na banda de condução aumente. As impurezas que fornecem elétrons são denominadas impurezas doadoras e o semiconductor resultante é chamado de tipo n (negativo) por ter um excesso de elétrons livres.^{18,20} A Figura 4 mostra um nível introduzido entre banda de valência e banda de condução, devido a dopagem do material.

Figura 4 – (a) Ilustração da banda de energia eletrônica para um nível de impureza doadora localizado dentro da *band gap*. (b) Excitação de um estado doador em que o elétron livre é gerado na banda de condução



Fonte: Adaptado de Célula solar de SnO₂/TiO₂ preparada por “spray” – pirólise ativada com corante orgânico (2006).¹⁸

Os elétrons da banda de condução podem, então, ter vindo da banda de valência, onde deixaram uma lacuna, ou ter vindo de um nível de impureza sem a criação de uma lacuna, mas deixando o átomo de impureza ionizado positivamente, que se distingue de uma lacuna, por não poder se movimentar livremente pelo material (carga positiva localizada ou impureza doadora ionizada).^{18,21} Neste caso, o número de elétrons é maior que o de lacunas, fazendo com que a condução do material, seja predominante através de elétrons que são portadores negativos. Neste caso o material é dito tipo n e o número de elétrons n_0 é expresso de acordo com a Equação 1 da seguinte forma:

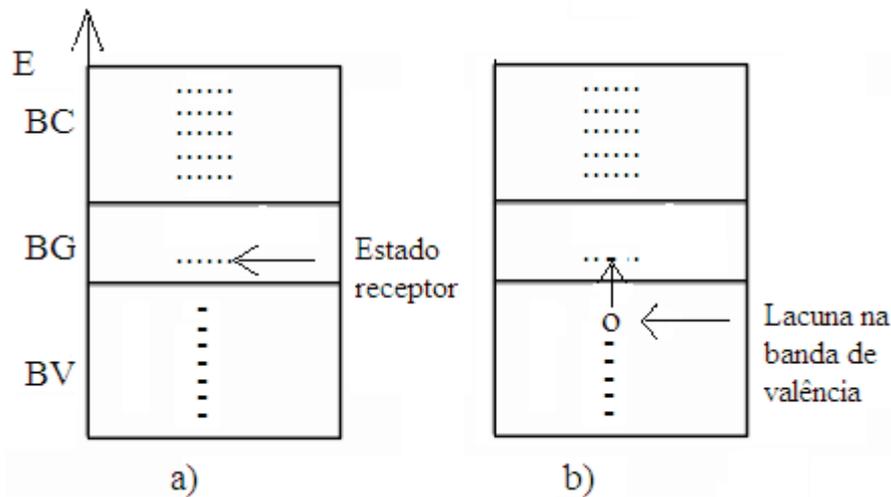
$$n_0 = N_c e^{-\frac{E_b - F}{k_B T}} \quad (1)$$

Onde N_c é a densidade de estados na banda de condução; e é a carga do elétron; E_b é a energia da banda proibida; k_B é constante de Boltzmann; T é a temperatura absoluta e F é a energia de Fermi. A energia de Fermi é a energia que separa estados ocupados dos desocupados.

3.1.3 Semicondutor tipo-p

Tendo como exemplo ainda o silício, que possui quatro elétrons na camada de valência, se a impureza a ser introduzida possuir apenas três elétrons na camada de valência, como o boro ou o índio, ocorrerá um déficit de um elétron por átomo na formação das ligações covalentes. O resultado é a formação de uma lacuna, que pode se deslocar através do cristal, comportando-se como uma carga positiva à medida que elétrons sucessivos preenchem uma lacuna e criam outra. Do ponto de vista da energia, essa impureza introduz níveis discretos vazios ligeiramente acima do topo da banda de valência. Com pouca energia térmica, um elétron de um sítio vizinho pode passar para essa posição, fazendo com que a lacuna se desloque. As impurezas deficientes em elétrons são denominadas impurezas *aceitadoras* e o semicondutor resultante é denominado do tipo p (positivo).^{18,20}

Figura 5 – (a) Ilustração da banda de energia para um nível de impureza receptora dentro da *Band Gap*, logo acima da parte superior da banda de valência. (b) Excitação do elétron para o nível receptor, gerando uma lacuna na banda de valência



Fonte: Adaptado de Célula solar de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ preparada por “spray” – pirólise ativada com corante orgânico (2006).¹⁸

Portanto, se a impureza tiver um elétron a menos que o átomo que substituiu no cristal, será chamado aceitador e terá certa energia perto da banda de valência, com isto, facilmente um elétron pode saltar para um nível receptor, criando na banda de valência, uma lacuna, como mostra a Figura 5. Neste caso, o número de lacunas será maior que o de elétrons e, portanto, a condução será predominantemente através de portadores positivos. O material é então do tipo p, e terá o nível de Fermi mais próximo da banda de valência e, o número de lacunas p_0 pode ser determinado pela Equação 2:

$$p_0 = N_v e^{\frac{E_b - F}{K_B T}} \quad (2)$$

sendo N_v a densidade de estados na banda de valência. e é a carga do elétron; E_b é a energia da banda proibida; K_B é constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta e F é a energia de Fermi.

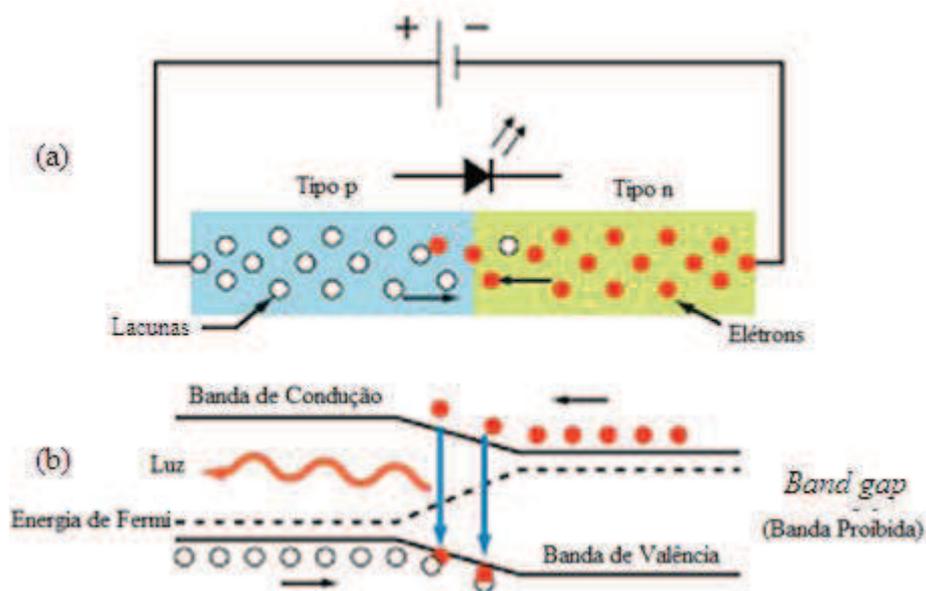
3.2 O efeito fotovoltaico

O efeito fotovoltaico consiste na formação do par elétron–lacuna livres, gerados pela absorção da radiação eletromagnética, seguido da separação física destes portadores em excesso através de um campo elétrico presente no dispositivo. Na região

do cristal onde o semiconductor (SC) do tipo p e o SC do tipo n se encontram, ou seja, na junção p-n existe uma descontinuidade na concentração eletrônica, pois o SC do tipo n tem uma concentração maior de elétrons comparado ao SC tipo p. Para igualar este gradiente, elétrons migram para o SC-p, produzindo uma carga positiva no SC-n e uma carga negativa no SC-p. O campo elétrico resultante faz com que o elétron mova-se na direção oposta (para o SC-n) até atingir o equilíbrio como ilustra a Figura 6(a).^{18,19}

Esta é a situação de uma célula solar no escuro que permite a passagem da corrente elétrica (ordem de μA) em uma única direção, funcionando como uma junção diodo ou retificador. Incidindo luz sobre uma célula, fótons com energia maior que a da banda proibida, E_g , são absorvidos pela junção, ocorrendo a formação de portadores, pares elétron-lacuna, onde os elétrons são promovidos para a banda de condução (BC) deixando uma lacuna na banda de valência (BV). Devido à variação de energia nas bandas (ver Figura 6(b)) na zona de depleção formada, os portadores movem-se em direções opostas, quebrando assim a neutralidade elétrica do dispositivo e obtendo uma diferença de potencial entre os terminais do circuito, ligando uma carga entre estes terminais, e teremos um fluxo de corrente percorrendo o circuito.^{19,22}

Figura 6 – Ilustração do efeito fotovoltaico (a) e das bandas de energia de uma junção p-n dos semicondutores (b)



Fonte: Esmeraldo, F.S. (2013).¹⁹

3.3 Tipos de células solares e funcionamento

Uma célula solar é um dispositivo que tem seu funcionamento fundamentado no efeito fotovoltaico que consiste, essencialmente, na conversão de energia luminosa incidente sobre certos materiais semicondutores, em eletricidade.

As células solares podem ser produzidas de diferentes materiais semicondutores, orgânicos ou inorgânicos, cada qual com suas próprias vantagens e desvantagens e de acordo com a forma em que os átomos dos semicondutores estão estruturados.²³

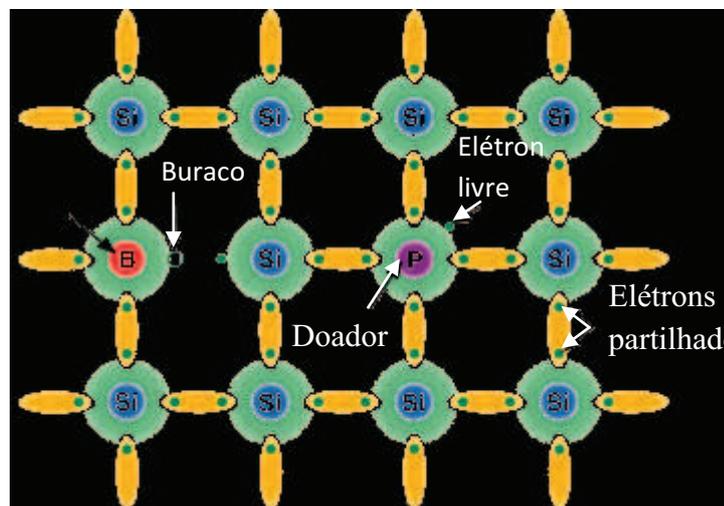
De um modo geral as células fotovoltaicas podem ser classificadas como: células solares de *Primeira Geração*, também conhecida como células solares de silício; células solares de *Segunda Geração*, também denominadas de células solares de filmes finos, como as de heterojunção e multijunção; células solares de *Terceira Geração*, também conhecida como células solares orgânicas e Células Solares Sensibilizadas por Corante (CSSCs) e as células solares de *Quarta Geração*, que são as células solares híbridas.²⁴

Nas células solares de primeira geração o semicondutor mais utilizado é o silício, um elemento tetravalente em rede cristalina. Como já descrito, ao se adicionar átomos dopantes com três elétrons de valência como, o boro, aparecem lacunas (ou a falta de elétrons) para equilibrar os átomos da rede. A presença de lacunas caracteriza o silício semicondutor tipo p, onde a BV não é completamente preenchida. Se por outro lado se adicionar átomos dopantes com cinco elétrons de valência, como o fósforo, haverá elétrons em excessos que vão para a BC. A presença de elétron na BC caracteriza o silício semicondutor tipo n. A energia de Fermi do semicondutor tipo n é maior do que a do semicondutor tipo p. Na construção de uma célula solar de silício são empregados ambos os tipos de semicondutores, formando uma junção p-n. Nesta junção os elétrons livres do lado n passam ao lado p, onde encontram lacunas do lado p que os aniquilam, ocorre então um acúmulo de elétrons no lado p que passa a ficar negativamente carregado. O processo inverso ocorre no lado n, que se torna positivo. Este acúmulo de cargas aprisionadas na interface de contato cria um campo elétrico que eventualmente leva a um equilíbrio da passagem de cargas de um lado para o outro. Ocorre, portanto, um nivelamento das energias de Fermi do lado n com o lado p, na região da junção. Se a junção for exposta à luz, com energia maior que a BG, ocorrerá a formação de pares elétrons-lacunas, havendo aceleração e separação de cargas onde o campo é diferente de zero, produzindo uma corrente através da junção. Surge então uma

diferença de potencial, que é o efeito fotovoltaico. Fechando-se o circuito externo para circulação de corrente, temos assim uma célula solar de silício em operação. O silício pode estar na forma monocristalina ou policristalina. Como o processo de junção p-n ocorre apenas com a utilização de dopantes no mesmo material, estas células são denominadas de homojunção.^{16,24,25}

A Figura 7 demonstra uma célula convencional de silício que ao ser dopado com boro forma o semiconductor tipo p e, dopado com fósforo forma o semiconductor tipo n.

Figura 7 – Efeito fotovoltaico em uma célula convencional de silício



Fonte: Adaptado Alves, J. (2007).²⁶

A segunda geração de células solares é baseada na tecnologia de filmes finos. Esta tecnologia baseia-se no uso de camadas muito finas de materiais semicondutores dos quais o silício amorfo é o mais conhecido, as células solares denominadas de heterojunção (células p-i-n e n-i-p) ou denominadas multijunção, quando as camadas p e n não são do mesmo material. Nas células p-i-n e n-i-p é criado um “sanduíche” de 3 camadas, com uma camada tipo p e uma tipo n separadas por uma região intrínseca (tipo i ou não dopado). A luz gera elétrons livres e lacunas na região intrínseca que são separados por um campo elétrico. Nestas células a corrente flui porque os elétrons livres e lacunas são gerados na influência de um campo elétrico e não pelo deslocamento em direção ao campo.²⁴

As células de heterojunção são células de filmes finos de materiais que absorvem a luz melhor do que o silício. As camadas superior e inferior em um dispositivo de heterojunção têm papéis diferentes. Dispositivos heterojunção têm

vantagens sobre os dispositivos homojunção, pois exigem materiais que podem ser ambos dopados, tipo p ou tipo n.²⁴

Células multijunção podem alcançar uma maior eficiência da conversão total, pois podem capturar uma parcela maior dos fótons do espectro solar. Na célula multijunção, as células individuais com *band gap* diferentes são empilhadas de tal forma que a luz solar atinge primeiramente a célula com o maior *band gap*. Os fótons não absorvidos na primeira célula são transmitidos para a segunda célula, que então absorve a maior parcela de energia da radiação solar restante, permanecendo transparente para os fótons de baixa energia. Este processo de absorção seletiva continua até a célula final, que tem o menor *band gap*.

Células solares de silício monocristalino com rendimento de 24,7% e células solares com até 40% de eficiência já foram obtidas usando multijunções de GaInP/GaInAs/Ge. Além destas, pode-se citar o exemplo das células de disseleneto de cobre-índio-gálio (CuInGaS₂), CuInSe₂ e telureto de cádmio (CdTe) com eficiências práticas de 16% e 18%, respectivamente.^{19,24,27,28,29}

A terceira geração de células é formada por células orgânicas e células solares sensibilizadas por corante.

As células solares orgânicas utilizam polímeros orgânicos semicondutores ou pequenas moléculas orgânicas como ftalocianinas, fulereno, poli(p-fenilenovinileno) (PPV), e têm a vantagem de serem flexíveis e de baixo custo. Estas células têm sido montadas com polímeros conjugados possibilitando muitos tipos de junções; heterojunções entre polímeros e semicondutores inorgânicos ou entre polímeros (dopado tipo p e dopado tipo n). O emprego de heteroestruturas tipo multicamadas envolvendo polímeros condutores tem gerado dispositivos com eficiências de aproximadamente 3%. Nestes, o princípio fotovoltaico é baseado na transferência de carga foto-ionizada de uma espécie doadora para uma espécie receptora.^{19,24}

Outra forma de converter energia solar em energia elétrica é através de uma célula que usa nano partículas em sua fabricação, conhecida na literatura como célula de Grätzel, célula solar fotoeletroquímica, ou ainda, célula solar nano cristalina sensibilizada por corante (CSSC). Este dispositivo de conversão de energia utiliza nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂), de baixo custo em comparação com o silício, que é usado em células convencionais. Diferentemente dos sistemas convencionais, em que o semicondutor assume tanto a tarefa de absorver a luz quanto de transportar a carga, nesta célula, estas funções são separadas. A luz é absorvida por

um corante que está ancorado à superfície de um semicondutor e a separação de cargas é realizada na interface semicondutor/eletrólito.^{19,24}

As células solares híbridas surgiram na tentativa de reduzir ainda mais os custos e facilidade de processamento. Células solares híbridas (em inglês: *Hybrid Solar Cell* - HSC) são montadas pela combinação de semicondutores orgânicos e semicondutores inorgânicos formando uma camada “ativa” (nanoestruturadas ou *bulk*) que atua como doador e receptor de elétrons durante o transporte de carga.²⁴

3.4 Filmes finos

Filmes finos são películas extremamente finas da ordem de alguns nanômetros e que tem grande destaque nos campos emergentes da tecnologia. Foi o desenvolvimento de técnicas aplicado à ciência dos materiais, na fabricação desses filmes que, sem dúvida, ocorreu o grande avanço tecnológico que se experimenta atualmente. Dependendo da aplicação desejada, eles podem ser feitos de metais isolantes, semicondutores ou supercondutores.³⁰ Entre as inúmeras aplicações tecnológicas que utilizam filmes finos estão os dispositivos fotoluminescentes, dispositivos optoeletrônicos e sensores.

Técnicas como epitaxia de feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy* – MBE), deposição química por vapores organometálicos (*Molecular Organical Chemical Vapour Deposition* – MOCVD)³⁰, *Silk Screen*¹⁹, *Painting*³¹, *Spray Pirólise*¹⁸, CVD³², Evaporação, *Sputtering*³¹, Eletrodeposição Catódica e Anodização³³ são descritas na preparação de filmes, todas elas envolvem uma fonte de material chamado substrato, que pode ser o próprio material a ser depositado ou um precursor que será posteriormente convertido no material de interesse. As propriedades superficiais do substrato tais como tipo de superfície, composição, condutividade térmica, estabilidade térmica e porosidade são de grande importância no resultado final do processo, pois é onde se cria uma interface com o filme que terá um papel fundamental em sua adesão. Os filmes são crescidos em temperaturas relativamente baixas no interior de câmaras a vácuo.^{19,30}

Vários pesquisadores estão utilizando os mais diferentes métodos de obtenção de SnO₂, TiO₂, ZnO nanocristalinos, principalmente com o intuito de melhorar as propriedades físico-químicas desses materiais. Entre as várias técnicas de deposição de filmes, a técnica de spray pirólise se destaca como técnica de preparação de filmes finos de óxidos semicondutores. Esta apresenta a vantagem de ser experimentalmente

simples e de baixo custo, fácil adição de material dopante, reprodutibilidade, alta taxa de crescimento e capacidade para produção em larga escala, o que é desejável para as aplicações da indústria de células solares.³⁴

A técnica spray pirólise consiste na deposição de uma solução líquida no substrato através de um dispositivo de spray, sob aquecimento.¹⁸ A solução líquida no caso dos semicondutores, pode ser obtida da mesma forma que nas técnicas cerâmicas, o diferencial é que geralmente os filmes depositados dessa forma necessitam de tratamento térmico ou de uma forma rápida para a evaporação do solvente.^{18,19,35}

3.5 Células solares de TiO₂/ corante

Tendo em vista, que o desenvolvimento deste trabalho toma por base a célula solar sensibilizada por corante, nesta secção será feita uma breve análise dos principais processos internos envolvidos, a separação e a recombinação de cargas.

Originalmente esta célula foi desenvolvida pelo grupo de Gratzel em Lausanne, Suíça, trazendo expectativas de superar os problemas experimentais da tecnologia de células solares convencionais. As células solares sensibilizadas por corantes são, em grande maioria, compostas por substratos de vidro condutor, corantes naturais ou a base de rutênio, óxido semiconductor (dióxido de titânio-TiO₂), camada catalisadora e um eletrólito²⁴. Como a grande maioria destes componentes são produtos importados, o alto custo de aquisição dos mesmos impossibilita sua comercialização em larga escala. No entanto, a primeira vantagem deste tipo de célula é que o principal componente é o TiO₂, o qual é de baixo custo e fácil de ser obtido.¹⁸ O TiO₂, absorve a luz ultravioleta entre 350-380 nm. Tipicamente a luz solar contem 5% da saída espectral na região de UV enquanto que 45% é luz visível. Com a finalidade de aumentar a absorção espectral do TiO₂ na região visível, o mesmo deve ser coberto com um corante que absorva luz visível.^{18,19,24,35}

3.5.1 Corantes / Porfirinas

Vários trabalhos têm relatado a importância dada aos estudos de corantes naturais e artificiais, considerando que o corante exerce um papel fundamental na absorção da luz e na conversão da energia solar em energia elétrica. A literatura mostra não serem recentes os estudos atribuídos a fotoreceptores. A descoberta do efeito

fotovoltaico atribuída a Becquerel detectou a corrente elétrica quando eletrodos de platina cobertos com brometo de prata ou cloreto de prata foram iluminados em solução aquosa (efeito foto-eletroquímico).^{15,17,20,36} Em 1873 e 1896, respectivamente, Smith e Adams fizeram os primeiros relatórios em fotocondutividade, trabalhando com o selênio.³⁶ Em 1906 Pochettino observou pela primeira vez a fotocondutividade em um composto orgânico, o Antraceno.³⁶ Na década de 50, o potencial de uso de materiais orgânicos como fotorreceptores em sistemas de imagem foi reconhecido tendo suas pesquisas intensificadas nas décadas seguintes, devido à possibilidade de comercialização.³⁷ No início dos anos 60, foi descoberto que muitos corantes, como azul de metileno, possuíam propriedades semicondutoras sendo verificado efeito fotovoltaico.³⁶

O efeito fotovoltaico é observado em várias moléculas biológicas importantes como carotenos, clorofilas e outras porfirinas, assim como em algumas estruturas de ftalocianinas.^{37,38} Para que o corante alcance vida útil próxima de 20 anos, ele deve apresentar estabilidade de modo a realizar aproximadamente 108 ciclos de oxidação–redução. O corante deve apresentar um potencial redox adequado em relação ao nível de Fermi do semicondutor e em relação ao mediador de cargas redox presente no eletrólito para garantir a eficiência dos processos de injeção de cargas e regeneração. Os corantes que apresentam melhores resultados em termos de conversão e longa estabilidade são os compostos contendo complexos polipiridínicos de Rutênio(II). Estes complexos apresentam uma intensa banda de transferência de carga metal-ligante, onde os grupos carboxílicos têm a capacidade de ligar-se eletronicamente entre o sensibilizador e a superfície do TiO₂. Entretanto, estes compostos possuem alto custo devido o rutênio ser um metal raro e o complexo ser de difícil preparação.^{25,39}

Uma alternativa para a substituição dos corantes sintéticos é a utilização de corantes naturais que possuem cromóforos, que são pigmentos que absorvem na região ultravioleta e visível. Esses pigmentos são facilmente extraídos e podem ser empregados neste tipo de células.³⁸ Várias classes de moléculas já foram investigadas como sensibilizadores para CSSC, em particular, as porfirinas tem recebido bastante atenção devido a sua capacidade de formar complexos com íons metálicos expandindo o espectro de absorção na região do visível.^{38,40} A palavra Porfirina teve origem na Grécia antiga, e designa pigmentos de colorido intenso. Este termo por sua vez, deriva da palavra grega *porphura*, usada para descrever sua cor púrpura.⁴⁰ As porfirinas têm em comum a subestrutura macrocíclica, denominada anel porfirínico, que consiste de quatro anéis pirrólicos unidos por ligações metálicas, é constituída por 20 átomos de carbono e

4 átomos de nitrogênio, como mostra em destaque, na Figura 8. As diferenças estruturais na série de porfirinas decorrem do grau de insaturação dos anéis, na composição das cadeias laterais anexadas aos anéis pirrólicos e nas posições axiais do macrociclo.^{40,41,42} A diferenciação estrutural e química se deve aos substituintes nas posições meso e/ou β -pirrólica dependendo da posição dos grupos incorporados a molécula.⁴⁰ Quando se produz a substituição dos dois átomos de hidrogênio centrais por um átomo metálico obtém-se uma porfirina metalada. Este tipo de modificação do anel porfirínico leva a alterações radicais do comportamento da porfirina a todos os níveis, alterações essas que por sua vez são fortemente dependentes do próprio metal introduzido.⁴²

A presença de um metal no centro porfirínico, afeta as suas características, devido ao fato de haver um rearranjo de orbitais moleculares, o que provoca uma mudança de simetria do anel da porfirina. Esta classe de compostos possui um sistema eletrônico altamente conjugado, formado por 22 elétrons π . Devido a esta alta conjugação, as transições eletrônicas encontram-se na faixa do visível e UV próximo, apresentando propriedades ópticas não lineares, tais como a absorção de dois fótons e refração não linear.⁴⁰ As porfirinas e seus derivados apresentam propriedades fotoquímicas, eletroquímicas e catalíticas de grande interesse devido principalmente a forte absorção de luz na região do visível, assim como as suas propriedades ópticas dos estados excitados, permitindo sua aplicação em dispositivos que envolvem a captação da luz solar.^{40,41,42,43}

3.5.2 O eletrólito

Ao absorver luz o corante passa do estado fundamental para o estado excitado, isso permite a injeção de elétrons, proveniente do estado excitado, no semicondutor. O corante oxidado, após a injeção de elétrons no semicondutor, é reduzido ao seu estado fundamental pelo par redox presente no eletrólito.³⁵ Portanto, para a escolha de um bom eletrólito, leva-se em consideração a concentração dos pares $I_3^-/3I^-$ presentes, que devem ser adequado para o processo de regeneração do corante.^{44,45,46} O par redox presente no eletrólito comumente usado nas células de Grätzel, consiste no iodeto/tri-iodeto (I^-/I_3^-) dissolvido em solvente orgânico.^{47,48}

Além de ser adequado para a regeneração do corante, o par redox ideal deve ser totalmente reversível e não absorver significativamente a luz visível. Relata-se na

literatura que o par redox I/I_3^- apresenta resultados adequados no processo de regeneração da célula, sendo que íons iodeto (I^-) reagem com o corante oxidado, no eletrodo de TiO_2 , sendo oxidado a tri-iodeto (I_3^-).³⁵ Outra característica importante é em relação ao solvente utilizado no eletrólito, que deve permitir uma rápida difusão das espécies sem dessorção do corante da superfície do óxido e deve ser quimicamente inerte na faixa de potenciais em que a célula opera.^{49,50,51}

Um dos problemas encontrados na vida útil das células de Grätzel é a presença de vazamentos ocasionados pela expansão do eletrólito na célula, com o aumento de sua temperatura ao ser exposta ao sol e também há dificuldade na vedação da célula por causa da pressão de vapor do solvente.³⁵ Para tentar solucionar estes problemas, há pesquisas que buscam de substituir os eletrólitos líquidos por outros materiais, tais como: eletrólito gel ou eletrólito quase-sólido. Na prática, o desafio ao fazer a substituição é manter a eficiência no desempenho obtido com dispositivos que contêm a junção sólido-líquido.⁵²

3.5.3 O contraeletrodo

O contraeletrodo é um semicondutor do tipo p, porém geralmente ele é formado a partir das nanopartículas de um catalisador sobre superfície de filme fino de SnO_2-F ou substrato metálico. O catalisador desempenha duas funções, fazer o substrato SnO_2-F ter condução do tipo p e aumentar o desempenho da interação contraeletrodo-eletrólito. A Platina e o Carbono (grafite comercial) são os dois catalisadores comumente relatados na literatura.⁵³

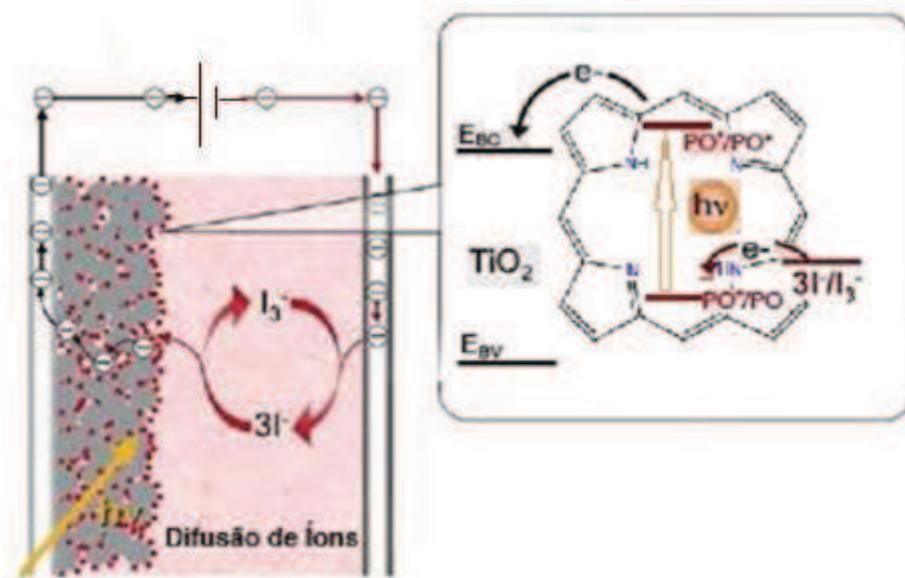
A função do contraeletrodo é a transferência de elétrons, provenientes do eletrodo condutor a partir de um circuito externo ligado a ele e ao contraeletrodo, de volta para o eletrólito e também catalisar a redução do eletrólito. Por isso, a exigência para um material ser utilizado como contraeletrodo em uma célula de Grätzel é a baixa resistência à transferência de carga e a alta densidade de corrente para a redução do eletrólito na forma oxidada. Além disso, o contraeletrodo deve apresentar estabilidade química e eletroquímica no meio do eletrólito utilizado na célula.^{54,55} Materiais como a grafite, lâminas metálicas, carvão ativado, carbono negro e os nanotubos de carbono reportados na literatura podem ser utilizados em contraeletrodos.^{18,56}

A deposição de um catalisador sobre a superfície de SnO₂-F pode ser feito por métodos eletroquímicos ou deposição física.^{19,35}

3.5.4 Princípio de funcionamento da célula de TiO₂/Corante

Em uma das faces do vidro condutor, tal como óxido de estanho dopado com flúor ou com índio (FTO ou ITO), pode ser depositada uma camada de um filme poroso de um óxido semiconductor TiO₂, ZnO ou Titanatos lamelares⁵⁷ como será visto posteriormente. Esta camada de óxido é sensibilizada por um corante que pode ser natural (classe: Porfirinas, Carotenóides, Flavonóides, etc.) ou artificiais como os complexos polipiridínicos de Rutênio(II).⁵⁸ Sobre a outra face do vidro condutor é depositada uma fina camada catalisadora de platina ou grafite comercial, que atuará como contraeletrodo da célula junto com o par I₃⁻/3I⁻ que possui função regenerativa. Um esquema deste tipo de célula e o seu processo de funcionamento está representado na Figura 8.^{18,24}

Figura 8 – Desenho esquemático do funcionamento do dispositivo CSSC



Fonte: Adaptado GRÄTZEL, M (2005).⁵⁹

O princípio de funcionamento deste sistema é iniciado no filme poroso de um óxido semiconductor o TiO₂, que irá estabelecer a condução eletrônica. Quando a luz

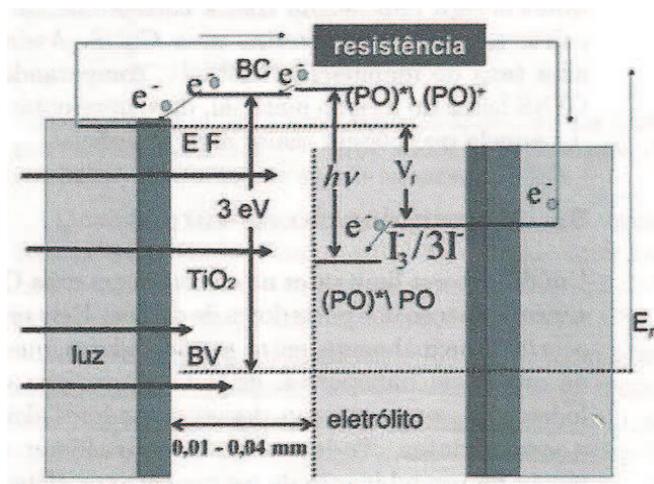
solar atinge a superfície nanoporosa de uma CSSC, ela encontra uma boa área de absorção. A área das nanopartículas de TiO_2 é da ordem de $68\text{m}^2/\text{cm}^3$.^{19,59}

Na superfície do filme tem-se uma monocamada do corante que irá realizar a transferência de carga. A fotoexcitação do corante (PO-PO*) provocada pela absorção de fótons, permite a injeção do elétron na banda de condução do óxido. Se não houver recombinação neste processo, o elétron é subsequentemente transferido para o eletrodo e em seguida para o circuito externo. A quantidade de energia necessária para injetar um elétron diretamente da BV do TiO_2 para a sua BC é de 3 eV, valor aproximado que diferencia um semiconductor de um isolante.⁶⁰ O estado original do corante é restaurado pela doação de elétrons, pelo eletrólito (sistema redox $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$). O iodeto é regenerado pela redução do tri-iodeto ($\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$), no contraeletrodo.^{19,35} O circuito se completa quando ocorre a difusão do I^- para o eletrodo negativo (semiconductor sensibilizado).⁵⁹

3.5.5 Separação de cargas

O sistema de transporte de elétrons descrito no funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante consiste basicamente de dois processos: **separação de cargas e recombinação de cargas**. Assim como descrito anteriormente, na separação de cargas, o pigmento orgânico (PO) absorve fótons visíveis. Dessa forma, um elétron do pigmento orgânico PO pode ser injetado na banda de condução (BC) do óxido semiconductor com uma quantidade de energia menor que o *band gap* do semiconductor. Após esta injeção eletrônica na BC do óxido semiconductor, ocorre a geração do cátion do corante que é oxidado. O corante oxidado é então reduzido por íons iodeto no eletrólito. No contraeletrodo ocorre o processo inverso, os elétrons após percorrerem o circuito externo onde liberaram energia, induzem a redução de I_3^- para 3I^- , fechando o ciclo de oxi-redução do eletrólito e o ciclo do elétron na CSSC^{18,24,60,61} como mostra a Figura 9, também observado na Figura 8.

Figura 9 – Diagrama de energia de uma CSSC



Fonte: Agnaldo, J.S. e Col. (2006).⁶⁰

3.5.6 Recombinação de cargas

Recombinação de cargas é o processo que ocorre durante o funcionamento da célula e que está sendo muito pesquisado, pois quanto maior a recombinação de cargas menor a eficiência da célula. A recombinação determina tanto a corrente quanto a tensão de circuito aberto que são geradas em uma CSSC.^{18,24,59,60,61} A recombinação nas CSSCs é um processo interfacial nos filmes nanocristalinos e mesoporosos dos semicondutores. A velocidade de difusão do elétron é lenta nos semicondutores nanoestruturados, o que favorece os processos de recombinação de cargas.^{13,24} Existem basicamente dois processos de recombinação eletrônica na interface eletrodo/eletrolito:

- via semicondutor TiO_2 , envolvendo a transferência de cargas entre os elétrons na banda de condução do semicondutor e a espécie oxidada do eletrólito (íons tri-iodeto I_3^-) ou o cátion do corante;
- via substrato de $\text{SnO}_2\text{-F}$ (FTO), envolvendo o retorno dos elétrons do substrato para o eletrólito.

Esses dois processos proporcionam uma perda dos elétrons foto-injetados, devendo ser evitados para minimizar as perdas por processos de recombinação.

A fim de reduzir as recombinações e aumentar o processo de difusão eletrônica nas camadas constituintes das células sensibilizadas por corantes, novos materiais nanoestruturados são desenvolvidos por diversas técnicas. Materiais com maior área superficial e características unidimensionais orientadas podem adquirir um aumento significativo no transporte eletrônico em células fotoeletroquímicas. As áreas

responsáveis pelo o estudo e desenvolvimento desses materiais são a nanociência e a nanotecnologia que será concisamente apresentado nas secções seguintes.

3.6 Nanociências e nanotecnologia

Nanociência e nanotecnologia podem ser definidas como a pesquisa e desenvolvimento tecnológico no nível atômico, molecular e macromolecular, na escala de 0,1 a 100 nanômetros, que tem como objetivo proporcionar a compreensão de fenômenos e materiais na escala nano, criar e utilizar estruturas, dispositivos e sistemas que tenham propriedades e funções únicas devido ao seu tamanho reduzido.⁶²

A palavra “nanotecnologia” está associada com tecnologias que possibilitam a construção de materiais ou estruturas, a partir dos próprios átomos e numa escala extremamente reduzida aos nossos sentidos. As primeiras idéias acerca do tema miniaturização foram apresentadas no final de 1959 por Richard Feynman¹⁷. Porém, a criação e utilização da palavra “nanotecnologia” foi feita em 1974 por Norio Taniguchi.

Para Ferreira⁶³ o significado da palavra nanotecnologia não é entendido apenas como o somatório das definições de nano e tecnologia, mas, como um conjunto de ações em pesquisas, desenvolvimento e inovação de forma que o conhecimento científico adquirido para sistemas em nanoescala seja aplicados em bens, produtos e serviços. Por outro lado, os estudos de sistemas/matérias em nanoescala do ponto de vista da preparação, da caracterização, das propriedades, da manipulação dos impactos ambientais e sociais estão dentro do campo da nanociência. Ressaltando, então, que o binômio nanotecnologia e nanociência caminham juntos.

Um significativo desenvolvimento da nanociência ocorreu nos anos 80 com a invenção do microscópio de tunelamento (STM) e posteriormente do Microscópio de Força Atômica (AFM) que possibilitaram observar e analisar estruturas e compostos na escala nanométrica, bem como colaboraram para o desenvolvimento dos nanotubos de carbono e de nanocristais semicondutores.^{62,64}

Nesses microscópios, uma ponta de dimensões ínfimas (constituída de poucos átomos) pode ser aproximada e “varrer” uma superfície de modo a “sentir imperfeições” de até 0,1 Angstrom, possibilitando “ver os átomos”. Além disso, quando são aplicados valores apropriados de tensão nessas pontas, um único átomo pode ser arrancado de um ponto e depositado em outro. Trata-se de uma ferramenta que permite manipular e mover átomos e construir protótipos de nano objetos, como se os átomos fossem os tijolos usados na construção de uma casa.^{15,64}

A nanotecnologia se fundamenta no desenvolvimento de técnicas e de ferramentas adequadas para posicionar átomos e moléculas em locais previamente estabelecidos, de maneira a obter estruturas e materiais de interesse. Para tanto, estão sendo constantemente desenvolvidos instrumentos adequados para trabalhar nessa escala microscópica.⁶⁴ As partículas nano embora sendo do mesmo elemento químico se comportam de forma distinta, em relação às partículas maiores, em termos de cores, propriedades termodinâmicas, condutividade elétrica, etc. Portanto, o tamanho da partícula é de suma importância porque muda a natureza das interações das forças entre as moléculas do material e assim, muda os impactos que estes processos ou produtos nanotecnológicos tem junto ao meio ambiente, a saúde humana e a sociedade como um todo.^{15,64}

Pesquisas e desenvolvimento em nanotecnologia estão presentes em várias áreas, tais como a Física, a Química, a Biologia, a Engenharia de Materiais, a Eletrônica e a Medicina. Materiais nano-estruturados como o nano-aço poderão ser mais fortes e resistentes, enquanto ainda mais leves que o aço de hoje. Com os novos nano-materiais baseados na revolucionária aglomeração de nanotubos de carbono será possível construir aeronaves, navios, submarinos e veículos terrestres de elevado tamanho e potência, de ultra-alta resistência e extrema leveza, com ampla redução de custos de construção e operação, além de potencial velocidade na construção e reparação. Com estes novos nano-materiais serão possíveis criar nano-baterias elétricas, com muito mais energia. A nanotecnologia representará uma rara e gigantesca oportunidade para os Países que a desenvolverem dar um salto tecnológico e avançarem diretamente para a nova fronteira do conhecimento.⁶⁴

Atualmente existem as três seguintes abordagens distintas para a nanotecnologia:

1. A abordagem “Top-down” (de cima para baixo) é relacionada com a construção de dispositivos por desgaste de materiais macroscópicos, que é utilizada em microeletrônica, para produção de “chips” de computadores;
2. A formação espontânea de dispositivos, a partir de seus componentes moleculares, utilizando técnicas tradicionais de Química e de Ciências dos Materiais;
3. “*Botton-up*” (de baixo para cima) que possibilita a construção de estruturas átomo por átomo ou molécula por molécula, só disponível com avanços e aperfeiçoamentos tecnológicos uma vez que necessita de controle muito rigoroso e fino da matéria.^{62,64}

3.6.1 Nanotecnologia no Brasil

Em 1997 o Brasil inaugurou um novo centro de pesquisas em nanotecnologia, o LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Figura 10)), situado na cidade de Campinas-SP. O LNLS é um complexo de laboratórios centrado em torno da fonte de luz síncrotron, e complementado por vários outros laboratórios, como o Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), o Laboratório de Microscopia de Tunelamento e Força Atômica (MTA), o Centro de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME) e o Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear.⁶²

Figura 10 – LNLS mostrando o Anel de Armazenamento



Fonte: ABDI (2010).⁶²

Nanociência e nanotecnologia são uns dos programas de pesquisa desenvolvidos, entre outros laboratórios, no LNLS. Com objetivos de proporcionar a compreensão de fenômenos e materiais na escala nano, criar e utilizar estruturas, dispositivos e sistemas que tenham propriedades e funções únicas devido ao seu tamanho reduzido, com isso, faz-se necessário dominar as seguintes etapas:

i) **Síntese dos materiais nano.** É necessário dominar a técnica de sintetizar novos materiais com as dimensões nanométricas (formados por centenas ou mesmo milhares de átomos), na forma desejada e, se para uma aplicação tecnológica viável, é necessário reproduzir o processo com alta precisão; ii) **Caracterização e análise dos nanomateriais.** É necessário conhecer com precisão as propriedades intrínsecas dos nanomateriais, como composição, estrutura, morfologia, e como isso pode ser utilizado

para gerar materiais com propriedades pré-estabelecidas; iii) **Manipulação de nanoobjetos**. Esta etapa é essencial para a formação de estruturas e sistemas que possam integrar-se para realizar funções complexas e também integrar-se com o mundo macroscópico.⁶⁴

A nanotecnologia, sem dúvidas, é uma das promessas para melhorar a qualidade de vida do ser humano. A expectativa é que ela possa gerar produtos e processos mais eficientes e econômicos, com menor gasto de energia e menos agressivos ao meio ambiente. Nas últimas décadas, um grande número de pesquisas envolvendo materiais nanoestruturados tem sido observado. Porém, não crescem com a mesma intensidade as pesquisas referentes aos efeitos que estes materiais podem causar a sociedade, sendo insuficientes os estudos e pesquisas sobre sua toxicidade e mobilidade dessas partículas no corpo humano, sobretudo na pele, no cérebro, na placenta humana, assim como no meio ambiente e seus diversos componentes, solo, ar e água.⁶⁵

Ainda não é adotado em nível governamental em um grande número de países, senão em sua maioria, um sistema de regulamentação jurídica específica referente ao Estatuto das Nanopartículas, seus impactos sobre a saúde e o meio ambiente. No entanto, já circula no mercado uma série de produtos que contêm nanopartículas.⁶⁵

3.7 Nanoestruturas

Como descrito anteriormente as nanoestruturas podem ser feitas, basicamente, de três modos: “de cima para baixo” (*top-down*), “de baixo para cima” (*bottom-up*) e técnicas tradicionais de química e das ciências dos materiais espontaneamente a partir de componentes moleculares.

Para Feynman¹⁷ "Os princípios da física não falam contra a possibilidade de manipular as coisas átomo por átomo. Não seria uma violação da lei; é algo que, teoricamente pode ser feito, mas, que na prática nunca foi levado a cabo porque somos grandes de mais".

Hoje, com o resultado de grandes esforços, vários tipos de nanomateriais e nanoestruturas artificiais têm sido produzidos com um grau de controle cada vez maior. O aprimoramento e aumento da acessibilidade de técnicas de caracterização como, por

exemplo, os microscópios eletrônicos, têm permitido um maior entendimento destas propriedades da matéria na escala nanométrica e proporcionado um grande auxílio no processo de síntese desses materiais.

As nanoestruturas podem apresentar-se em diversas morfologias incluindo estruturas aproximadamente esféricas (nanopartículas), estruturas filamentosas (nanofios, nanofitas, etc), e lamelares (nanofolhas).^{63,66,67} Em particular, As nanoestruturas (quase)unidimensionais (1D) como fios, bastões, fitas e tubos, podem ser consideradas como sistemas ideais para o estudo dos efeitos da redução de dimensionalidade e confinamento quântico em propriedades de transporte eletrônico e térmico.⁶⁸ Além disso, devido à tendência de redução contínua do tamanho dos dispositivos eletrônicos visando o aumento de seu desempenho e redução de custos, nanoestruturas 1D surgem como candidatas a unidades básicas para a fabricação dos mesmos.⁶⁹ Apresentam uma grande área superficial por grama de material, como por exemplo, 1 grama de TNT pode conter 434 m² de área.⁷⁰ A combinação de uma alta área superficial com um transporte elétrico (ou iônico) eficiente em uma direção, permite que as nanoestruturas 1D sejam utilizadas como sensores químicos e biológicos.⁷¹ Dentre as nanoestruturas 1D, sem dúvida, as mais conhecidas e estudadas são os nanotubos de carbono.^{72,73} Além destes, nanofios e nanotubos de óxidos semicondutores como titanatos, ZnO, SnO₂ e TiO₂ também têm sido bastante estudados.^{63,66,67,70}

3.7.1 Nanoestruturas de titanatos

Uma das grandes contribuições da nanotecnologia está sendo a pesquisa de nanotubos de titanatos. Devido as suas propriedades elétricas, fotocatalíticas e de sensoriamento estes nanotubos apresentam diversas aplicações como em dispositivos fotovoltaicos, sensores de hidrogênio, dispositivos eletrônicos, tratamento de efluentes, dispositivos ópticos, e outras aplicações.^{63,66}

As nanoestruturas, de um modo geral, podem ser sintetizadas por vários métodos tais como o método sol-gel⁷⁴, síntese por combustão⁷⁵, deposição eletroquímica⁷⁶, deposição química de vapor (CVD), deposição física de vapor (PVD), anodização, tratamento hidrotérmico^{57,63,66,68} entre outros. Alguns destes métodos de síntese geralmente conduzem à formação de nanocristais esféricos ou similares. Depois da descoberta dos nanotubos de carbono em 1990, as nanoestruturas unidimensionais

passaram a ter maior relevância, por representarem uma nova classe de materiais com propriedades diferenciadas.⁷³ Logo, vários grupos de pesquisa empenharam-se em preparar não apenas nanotubos a base de carbono, mas também baseados em outros materiais como os óxidos de titânio. Em 1996, foi demonstrada uma técnica de síntese de nanoestruturas de TiO₂ utilizando nanoporos de alumina para formação de moldes que serviriam como guias na deposição eletroquímica de TiO₂, resultando em nanotubos de 70-100 nm de diâmetro interno.⁷⁷ Porém, o método de síntese por moldes é muito complexo e dispendioso, pois estes moldes necessitam ser destruídos ao final do processo de formação dos nanotubos, tornando-se inviável economicamente. Já em 1998, Kasuga e colaboradores⁷⁸ demonstraram uma alternativa simples e eficiente para a produção de nanoestruturas 1D baseadas em TiO₂. O método proposto baseia-se no tratamento hidrotérmico do dióxido de titânio em uma solução altamente alcalina (NaOH), assim são submetidos a um aquecimento sob pressão por um longo período de tempo. O material resultante possuía morfologia bastante regular, consistindo de tubos com diâmetro de 7 a 10 nm e comprimentos da ordem de 100 nm. Tal trabalho pioneiro abriu as portas para muitos outros que têm investigado tanto a caracterização das nanoestruturas produzidas e os mecanismos envolvidos na síntese quanto a aplicação das mesmas.

3.7.2 Formação dos nanotubos de titanatos pela síntese hidrotérmica

A descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima⁷³ despertou o interesse para uma nova classe de materiais, cuja morfologia, estrutura cristalina e efeitos de tamanho, como elevada área superficial, poderiam acarretar em novas e excelentes propriedades físicas. Desde então, nanotubos vem sendo obtidos a partir de diversos óxidos, como por exemplo, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, MoO₃ por variadas rotas de síntese sendo algumas bastante simples e de baixo custo como a síntese hidrotérmica alcalina. Este método consiste basicamente no tratamento hidrotérmico de óxido de titânio convencional em meio aquoso alcalino seguido de lavagem com água e ácido diluído. Vários autores^{63,66,67,79} sugerem que o produto desta síntese possui características de titanatos lamelares com fórmula geral Na_{2-x}H_xTi₃O₇.nH₂O com (0 ≤ x ≤ 2) e podem se apresentar na forma de tubos, fios, bastões e folhas e devido à sua estrutura organizada, o transporte de elétrons pode ser favorecido contribuindo para o aumento da eficiência de vários dispositivos. Apesar da simplicidade do processo em uma única etapa

reacional, o mecanismo de formação dos nanotubos de titanato por este método não está completamente elucidado. Por se tratar de um método de síntese utilizando autoclave, realizar medidas durante o processo hidrotermal é algo complicado. Por esse motivo, o mecanismo de formação dos nanotubos de titanato é algo ainda bastante controverso. Apesar das dificuldades, muitos modelos têm sido elaborados para explicar essa formação, sendo boa parte deles embasados em medidas realizadas em etapas intermediárias do processo, como por exemplo, submetendo o dióxido de titânio precursor ao tratamento hidrotérmico por pequenos intervalos de tempo até chegar a um bom rendimento na produção dos tubos.

O grande problema desse método é que, ao que tudo indica, um bom rendimento na produção dos nanotubos depende de um considerável número de variáveis, parâmetros que muitas vezes são negligenciados, ou apenas não informados na literatura pelos autores. Boa parte desses modelos de formação tem em comum a quebra das ligações Ti-O-Ti, produzida pela reação com a solução alcalina dos cristalitos precursores e a formação de uma fase bidimensional intermediária, que depois se enrolaria para a formação dos nanotubos.^{63,66,80} Segundo Ferreira⁶³ o uso do reator influencia diretamente no produto pós-tratamento. Além disso, o processo de lavagem não é uma etapa fundamental na formação dos nanotubos o que diverge do que falavam Kasuga e col.⁷⁸ Já Morgado e col.⁶⁶ afirmam que a formação de nanoestruturas bidimensionais à base de dióxido de titânio se dá pela gradativa dissolução do TiO₂ precursor, formando então uma espécie de titanato que recristaliza em nanofolhas intermediárias. Estas nanofolhas estão sujeitas a dois fenômenos, que competem durante a reação, o crescimento e empilhamento em nanoestruturas multilamelares e o encurvamento e/ou enrolamento em nanotubos com múltiplas paredes. Segundo o autor, óxidos de titânio com maior reatividade com o ambiente de síntese se dissolvem mais prontamente, aumentando a disponibilidade das unidades de construção, privilegiando mais o crescimento e empilhamento em nanoestruturas multilamelares do que o enrolamento e encurvamento, formando então nanofitas e bastões ao invés de nanotubos. A dissolução mais lenta permite que as nanoestruturas lamelares tenham tempo de se curvar antes que cresçam demasiadamente, formando então nanotubos.

De acordo com Ferreira⁶³, do ponto de vista estrutural, a obtenção de sistemas unidimensionais a partir de sistemas bidimensionais (lamelares), tem características de um mecanismo geral e, desta forma, poderia ser expandido para outros compostos bidimensionais. Para este autor, nanotubos podem ser formados a partir de estruturas bidimensionais através do enrolamento das unidades lamelares, formando

tubos do tipo *scroll* (“rocambole”), ou então, através da eliminação de ligações erráticas de unidades lamelares com tamanho de poucos nanômetros. Dita também que o meio reacional no qual o composto lamelar está inserido seria o responsável por fornecer a “força gradiente” para o enrolamento das unidades lamelares, levando à formação de nanotubos, ou para a ruptura em direções preferenciais, levando à formação de nanobastões. Em seu trabalho, Ferreira⁶³ detalha de maneira específica que nanotubos de dióxido de titânio (titanato) também podem ser obtidos a partir de um precursor lamelar ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), formado *in situ*, pela reação de TiO_2 com NaOH , em condições de tratamento hidrotérmico, através de um mecanismo no qual as lamelas são enroladas formando nanotubos do tipo *scroll* com estruturas de paredes isoestrutural às lamelas do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ bulk com composição para os nanotubos, como preparados, próxima de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Defende, porém, que dependendo das condições de lavagens (solução ácida, por exemplo), o teor de sódio na região interparedes dos nanotubos pode ser reduzido devido à troca iônica Na^+ por H^+ , sendo proposta a seguinte fórmula geral para o nanotubo de titanato: $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $0 \leq x \leq 2$, sendo x dependente das condições de lavagens.

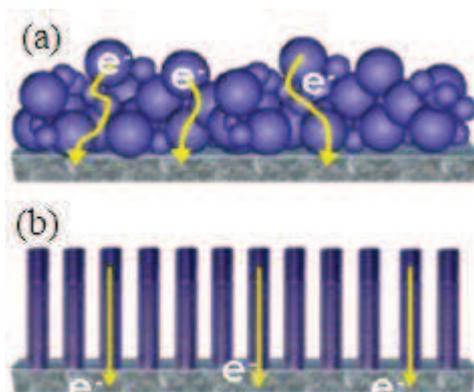
3.7.3 Fotoeletrodos nanoestruturados para células solares sensibilizadas por corante

A nanotecnologia tem aberto várias portas na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, fazendo aumentar a quantidade de nanoestruturas para o uso em células solares sensibilizadas por corante. Como já citado, as nanopartículas de TiO_2 com grande área superficial têm sido o principal material utilizado como camada de adsorção de corantes destes dispositivos. No entanto, reduzir os processos de recombinações nas camadas que compõem estes dispositivos é que vem sendo o grande desafio dos pesquisadores da área. E uma das formas de reduzir as recombinações está o uso de nanoestruturas unidimensionais com morfologias de tubos, fitas, fios e bastões que por possuírem grandes áreas superficiais são capazes de melhorar o processo de adsorção e transporte eletrônico nas camadas destas células.

Nos últimos anos tem crescido exponencialmente o número de trabalhos que relatam o uso de materiais com diferentes morfologias nas CSSCs. Dentre estes materiais as nanoestruturas unidimensionais têm recebido bastante atenção por serem capazes de criar atalhos no caminho dos elétrons e contribuir para o processo de difusão eletrônica que ocorre frequentemente nestas células.

Para aumentar a eficiência de conversão, é necessário aumentar a espessura da camada de TiO_2 . Porém devido à falta de uma camada de depleção na superfície nanocrystalina de TiO_2 , um aumento maior na espessura da camada de TiO_2 resulta em maior recombinação durante o processo de transporte de carga.^{81,82} Shalan e col.⁸³ demonstraram que para aumentar as propriedades de transporte de elétrons no fotoeletrodo, um aparato altamente ordenado de nanobastões de TiO_2 verticalmente orientado e bem distribuído pode dar melhor resposta na substituição de filmes de nanopartículas de TiO_2 usados em CSSCs. A Figura 11a e 11b mostra o deslocamento dos elétrons em eletrodos com nanopartículas e nanobastões de TiO_2 .

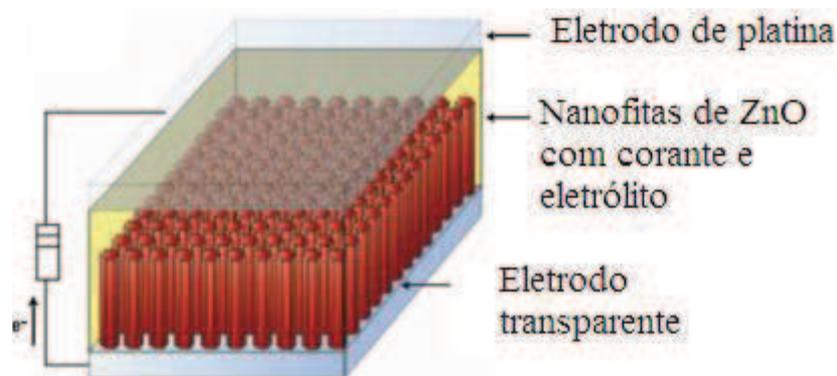
Figura 11 – Esquema do transporte eletrônico em (a) nanopartículas de TiO_2 e (b) nanobastões de TiO_2



Fonte: Controlling the microstructure and properties of titania nanopowders for high efficiency dye sensitized solar cells (2012).⁸³

Em seus trabalhos Law e col.⁸⁴ demonstraram que nanofitas de ZnO com diâmetro de aproximadamente 130 nm utilizado em fotoeletrodo de CSSCs (Figura 12) apresentou quase três ordens de grandeza maior para o coeficiente de difusão eletrônica que as nanopartículas de TiO_2 nestas células. Devido ao filme com maior área de adsorção do corante e uma maior organização das nanofitas obteve-se para o coeficiente de difusão eletrônica de $0.05\text{-}0.5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ quando para o filme de TiO_2 este valor é de aproximadamente $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.^{84,85}

Figura 12 – Esquema de uma CSSC com nanofitas de ZnO no fotoeletrodo

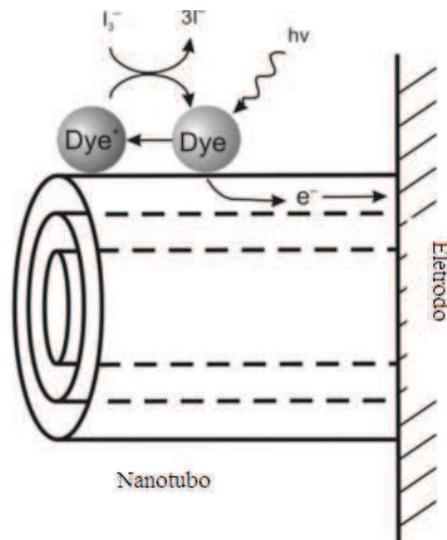


Fonte: Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells (2010).⁸⁴

Além dessas nanoestruturas os nanotubos de titanato têm sido bastante relatado na literatura. A morfologia alongada e a estrutura mesoporosa dos nanotubos de titanato, aliadas à elevada área superficial específica, às eficientes propriedades de troca iônica e à relativa boa condutividade protônica e eletrônica fazem dessas nanoestruturas materiais promissores para várias aplicações.^{86,87} As potenciais aplicações abrangem diversas áreas como a catálise e a fotocatálise, células de combustível, eletrodos para baterias de lítio (baterias recarregáveis), condensadores de elevada capacidade elétrica, armazenamento de hidrogênio, sensores e biosensores e em células solares sensibilizadas por corantes (CSSC, células de Grätzell).^{32,35,60,87}

A vantagem da utilização dos nanotubos de titanato face a outros materiais na construção de eletrodos em células solares sensibilizadas por corantes reside essencialmente na sua maior capacidade de absorção dos íons (positivos) dos corantes na sua superfície (negativa). Estima-se que seja possível formar uma camada de corante com cerca de 1000 moléculas ao longo da superfície de um nanotubo de titanato. Esta monocamada de corante melhora a eficácia da absorção da radiação o que, combinada com a morfologia alongada dos TNTs, permite uma maior eficiência no transporte e armazenamento de elétrons nas CSSCs.⁷⁹ A Figura 13 mostra o esquema de funcionamento de um eletrodo de nanotubo de titanato com a fotosensibilização do corante em sua superfície e o caminho do elétron fotogerado.

Figura 13 – Esquema de funcionamento do eletrodo de nanotubo de titanato



Fonte: Titanate and Titania Nanotubes Synthesis, Properties and Applications (2010).⁶⁷

Porém, a limitação atual dos nanotubos de titanatos como materiais fotoativos reside na fraca capacidade de absorção de radiação na região do visível. Contudo, esses materiais parecem apresentar uma taxa de recombinação dos pares elétrons/lacunas fotogerados menores do que a do dióxido de titânio (TiO_2) e são, por isso, considerados nanoestruturas que poderão vir a ter um impacto significativo no desenvolvimento de novos materiais fotoativos de elevada eficiência. Os titanatos podem sofrer alterações estruturais induzidas por trocas iônicas ou dopagem, ou o caso da combinação de TNTs com um material semicondutor ou com um elemento que absorva radiação visível ($\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$) e/ou que promova a redução da taxa de recombinação de carga, de que pode resultar num material nanocompósito funcional com propriedades ópticas distintas e performances fotoquímicas melhoradas relativamente às dos materiais que lhe deram origem.^{88,89,90}

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo destina-se a descrição dos métodos e do procedimento experimental necessário para a configuração das células solares nanoestruturadas sensibilizada por corante, desde as sínteses dos nanotubos de titanatos com e sem troca iônica, preparação da solução de cloreto de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2\text{-F}$), ou simplesmente, FTO e deposição por spray pirólise sobre lâminas para microscopia óptica, preparação das misturas pastosas contendo os nanotubos de titanato de sódio, titanato protonados e TiO_2 anatase depositando-as sobre filmes finos de FTO com auxílio de um bastão de vidro, preparação dos corantes e eletrólito até o fechamento da célula utilizando como contraeletrodo uma camada de carbono grafite depositada sobre o FTO.

4.1 Síntese dos NTT-Na^+ e NTT-H^+ a partir do TiO_2 anatase

Nesta seção serão nomeados de NTT-Na^+ os materiais constituídos de Nanotubos de titanato de sódio com composição $(\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O})^{63}$ e NTT-H^+ os materiais constituídos de Nanotubos de titanato protonados com composição $(\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O})^{63}$.

Dentre as técnicas de síntese conhecidas para produção dos NTTs, a síntese hidrotérmica alcalina, ou simplesmente, método de Kasuga é a mais utilizada. Na síntese realizada nesta Dissertação teve-se como base o método descrito por Ferreira⁶³ onde o processo de preparação dos NTTs difere do método de Kasuga por alguns parâmetros como tempo, temperatura, massa do precursor e processo de lavagem tendo as seguintes etapas:

- i. Uma determinada quantidade de TiO_2 anatase (1,5 g) é suspensa em uma solução concentrada de NaOH (10 M) e agitada durante 30 minutos;
- ii. A suspensão é transferida para uma autoclave de aço com copo de teflon e bem selada, representado na Figura 14;
- iii. A autoclave é em seguida aquecida em um forno durante 24 horas, a uma temperatura de $160 \pm 5^\circ\text{C}$. Em seguida o forno é desligado e deixado arrefecer até à temperatura ambiente;

- iv. O sólido resultante (NTT- Na^+) na forma de pó é separado por centrifugação e lavado em seguida com água deionizada até pH (11-12), secado e macerado;
- v. Para a preparação dos nanotubos protonados, a amostra NTT- Na^+ foi suspensa em solução de HCl 0,1 mol/L e agitada magneticamente, para promover a reação de troca iônica $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$. Este produto é, então, separado por centrifugação, lavado com água deionizada até atingir para o sobrenadante, pH 7 e seco em estufa a $60 \pm 10^\circ\text{C}$.

De forma menos concisa temos:

➤ **Preparação de 50 mL de uma solução de NaOH 10 mol/L:**

Para tal, utilizando o (NaOH Lentilhas P.A.-Sigma Aldrich, Vetec) , foram pesados 20,62 g do reagente que foi dissolvido em 25mL de água deionizada, aos poucos, sob agitação magnética e um banho de gelo. Após dissolução total das lentilhas de NaOH, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL, onde o volume total do balão é aferido com água deionizada. A solução final foi homogeneizada manualmente. Da solução padrão foi retirado 35 mL e misturado, sob agitação magnética em um recipiente de teflon, com 1,5 g de TiO_2 (Titanium(IV) oxide, anatase), durante 30 minutos. Após a agitação, a mistura é fechada em uma camisa de aço inox (autoclave) que é levada ao forno. A autoclave é posta em um forno (EDG, 7000) a uma temperatura de $160^\circ\text{C} \pm 5^\circ$ por 24 h.

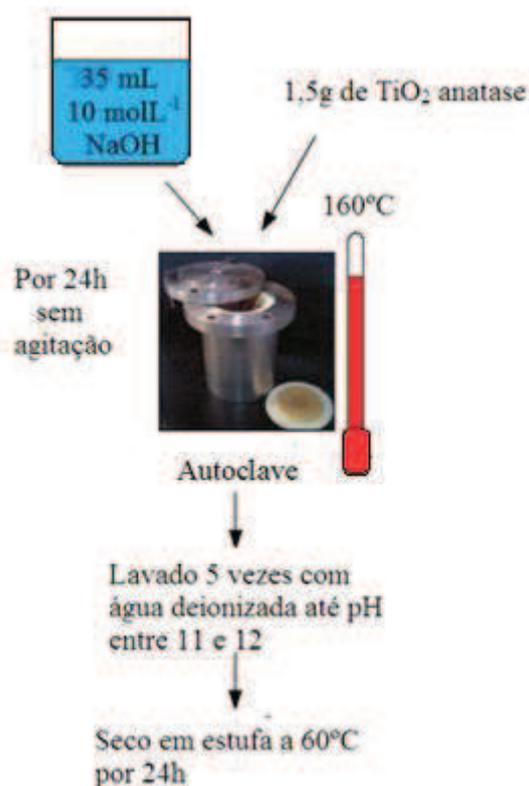
➤ **Lavagem:**

Após a retirada da autoclave do forno e o resfriamento do mesmo até a temperatura ambiente, realizou-se a separação e lavagem do material. Verificou-se que no reator o material encontrava-se depositado no fundo do recipiente de teflon. Para a separação primeiramente realizou-se uma homogeneização deste material. A separação foi realizada na centrifugação por 10 minutos a 3000 rpm. Terminado os dez minutos, houve a verificação do pH da mistura seguido da pesagem da mesma, enquanto o pH do sobrenadante não encontrava-se entre 11 e 12 o processo era repetido por mais vezes. Para cada processo realizou-se a pesagem do tubo de ensaio junto com a solução, verificando-se o valor de 95,5 g. Nesta síntese o processo foi repetido por 5 vezes para

atingir o pH esperado. Ao fim do processo os tubos foram levados à estufa (Med Clave modelo 3) a 60 °C por 24 horas.

Após a secagem, o material foi retirado dos tubos, macerado, novamente pesado e novamente levado à estufa até que estivesse totalmente seco. E isto se constatava pela mínima variação de uma pesagem para outra. A massa final do produto como sintetizado (NTT-Na⁺) foi de 2 g. Nesta Dissertação foram realizadas duas sínteses de nanotubos de trititanato de sódio com processos idênticos onde em uma delas foi realizada a troca iônica Na⁺ → H⁺ resultando no produto NTT-H⁺. A Figura 14 ilustra o processo de síntese dos NTT-Na⁺.

Figura 14 – Esquema Ilustrativo da síntese de nanotubos de titanato



Fonte: Próprio autor (2014).

➤ Troca iônica Na⁺→H⁺

Para a preparação do NTT-H⁺ 1,8 g dos NTT-Na⁺ foi suspensa em solução de HCl 0,1 mol/L sob agitação magnética por 24 h em temperatura ambiente para reação de troca iônica, como mostra a Figura 15.

Figura 15 – Agitação magnética para reação de troca iônica $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$



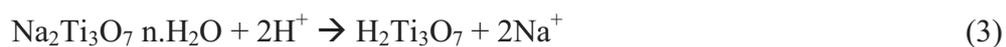
Fonte: Próprio autor (2013).

Em seguida a solução foi separada em dois tubos de ensaio e levada para centrifugação a 3600 rpm por 20 minutos seguida de lavagem com água destilada. Separou-se a “água de lavagem” e a “água mãe”. O processo foi repetido até que se obtivesse pH 7 para a água de lavagem. Por fim, secou-se o produto deste processo em estufa à 60° C por 24 h obtendo-se ao final, massa de 1,4 g.

Segundo Ferreira⁶³, levar o pH de básico à ácido depois à neutro favorece a substituição total de Na^+ por H^+ .

Para o método de síntese descrito nesta reação de troca iônica foram utilizados os seguintes processos:

Reação de troca iônica $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$



Reação utilizada que deu início aos cálculos estequiométricos que originaram a razão proporção $4,1885\text{H}^+/\text{Na}^+$ para que houvesse a substituição total de $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$.



Onde,

- Reagente- HCl
 - Titanato de sódio- $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- } Titanato protonado $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
+ Cloreto de sódio.

A diferença entre as massas dos produtos NTT- Na^+ (1,8 g) e NTT- H^+ (1,4 g) podem em parte ser atribuída às etapas de lavagem que são maiores para a síntese com troca iônica acarretando em maior perda de massa. Também se deve a massa dos elementos: enquanto a massa do H^+ é 1,0079 g/mol a do Na^+ é 22,990 g/mol.

4.2 Deposição pela técnica spray pirólise da camada de óxido de estanho dopada com flúor (FTO)

4.2.1 Preparo da solução de cloreto de estanho com fluoreto de amônio

Para a fabricação dos filmes finos de FTO, foram usadas duas soluções:

Tabela 1 – Solução de cloreto de estanho em ácido clorídrico

Solução 1	
Componentes	Composição
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10 g
HCl	25 mL

Fonte: Próprio autor (2013).

Tabela 2 – Solução de fluoreto de amônia em água destilada

Solução 2	
Componentes	Composição
Água destilada	25 mL
NH_4F	1,65 g

Fonte: Próprio autor (2013).

A solução de cloreto de estanho (marca Dinâmica) em ácido clorídrico P.A. (marca Vetec) solução 1, apresenta uma coloração amarelada quando são misturadas,

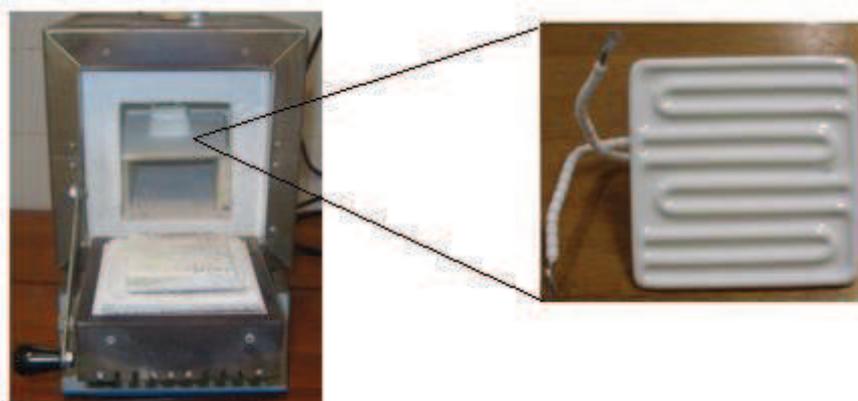
assim, a mistura é levada para aquecimento (150°C) sob agitação magnética nível 4 até que haja a completa dissolução, o que leva cerca de 20 minutos. Paralelamente, 1,65g de fluoreto de amônio são dissolvidos em 25 mL de água deionizada, solução 2. A solução 1, é então, misturada cuidadosamente com a solução 2. A solução final (Solução 1 + Solução 2) é posta no recipiente destinado à pistola de spray pirólise Figura 17.

4.2.2 Sistema de aquecimento para fabricação do substrato de FTO

Em vista dos componentes de alto grau corrosivo e grande poder de oxidação, fez-se necessário a montagem de um aparato que preservasse tanto quem manuseava os equipamentos laboratoriais como os próprios equipamentos. Para isso, foi fundamental para o processo o uso de materiais de proteção como máscaras de vapor químico, luvas, óculos de proteção, jalecos, etc.

Para o sistema de aquecimento, foi necessário o arranjo de um sistema que fosse capaz de resistir à atmosfera corrosiva e oxidante gerada pelos reagentes utilizados nas soluções, mas que fosse capaz de chegar e manter a temperatura de operação requerida para a deposição dos filmes de SnO₂-F. Para isso foi utilizado um forno tipo mufla (EDG 1800) adaptado por meio da conexão de um dispositivo baseado em aquecimento infravermelho cuja resistência encapsulada em massa cerâmica (marca Higher, 500W, 220V) como mostra a Figura 16, tornando possível manter as características essenciais para o funcionamento do sistema de aquecimento em temperaturas elevadas, capacidade de manter a temperatura do sistema (material isolante de revestimento da mufla), controle da temperatura pelo sistema da própria mufla e proteção das resistências. Além disso, para proteger outros equipamentos também presentes neste ambiente altamente corrosivo foi fundamental que várias etapas do processo fossem realizadas no interior de uma capela interligada a um sistema de exaustão.

Figura 16 – Sistema de aquecimento montado (mufla e resistência infravermelha)



Fonte: Próprio autor (2014).

4.2.3 Processo de deposição do filme condutor por spray pirólise

Os substratos utilizados para o crescimento do filme fino de FTO foram lâminas de vidro para microscopia (marca Precision, dimensões 20 mm x 76 mm x 1.1 mm), com características não condutora. A limpeza do substrato é uma etapa fundamental no processo de fabricação de filmes finos. Se a limpeza não for eficiente o filme depositado poderá não ter uniformidade completa.

As lâminas passaram pelas seguintes etapas de limpeza:

- Lavagem com bastante água e detergente;
- Lavagem com bastante água deionizada;
- Repouso em acetona;
- Mergulho em álcool isopropílico.

Após o processo de limpeza, os vidros foram secados a temperatura ambiente e postos em suporte cerâmico para serem levados ao sistema de aquecimento quando este se encontrava a temperatura de 400°C a fim de que os vidros fossem pré-aquecidos. O suporte em cerâmica comportava dois vidros por processo. Quando a temperatura do forno se encontrava em 600°C iniciou-se o processo de aplicação da solução final contendo o FTO.

Alcançada a temperatura de 600°C, o suporte cerâmico contendo os vidros foi removido do interior do forno e levado para capela. Lá ocorreram quatro diferentes séries de aplicações da solução nos vidros através de um atomizador (marca Arprex, modelo alfa 4 com mistura interna e bico de 3 mm), operando com pressão de 7 bar. Em

cada série de aplicação havia um determinado número de ciclo (número de vezes em que o suporte é levado do forno a capela retornando ao mesmo), além de diferentes números de aplicações por ciclo. Em cada ciclo em que o suporte retornava ao forno, lá permanecia a temperatura de 600°C por aproximadamente 2 minutos. Ao final das quatro séries todo o volume da solução (50 mL) foi borrifado sobre os vidros. A Tabela 3 mostra as sequências de séries e ciclos de aplicações utilizados para o crescimento dos filmes finos de FTO sobre as lâminas de vidro.

Tabela 3 – Esquema de aplicação da solução sobre as lâminas de vidro

Série	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a
Nº de ciclos	1	2	8	5
Nº de aplicações/ciclo	3	6	9	12

Fonte: Próprio autor (2014).

Figura 17 – Spray atomizador usado no crescimento dos filmes finos de FTO



Fonte: Próprio autor (2014).

A Figura 18 mostra o esquema de deposição do filme de FTO por spray pirólise.

Figura 18 – Imagem do Processo de deposição por spray pirólise



Fonte: Próprio autor (2013).

Após o término das aplicações, o forno é desligado e deixado arrefecer-se a temperatura ambiente junto com o suporte cerâmico contendo os vidros.

4.3 Deposição das camadas de NTT- Na^+ , NTT- H^+ e óxido de titânio (TiO_2 anatase) sobre substrato condutor de FTO.

Os nanotubos de titanato de sódio (NTT- Na^+) e os nanotubos de titanato protonados (NTT- H^+) sintetizados na forma de pó, como descrito na seção 4.1, bem como o TiO_2 foram manipulados de forma que ficassem com aspectos pastosos e pudessem serem depositados sobre os vidros condutores com auxílio de um bastão de vidro.

Os métodos de preparação das misturas contendo as nanopartículas de óxido de titânio e os nanotubos de titanatos foram os mesmos. Também foram os mesmos os componentes utilizados para tornar as misturas consistentes o bastante para aderirem aos substratos FTO. A diferença na composição das misturas foram as quantidades de solventes utilizados em suas preparações e as quantidades de massa que variaram de um material para outro. Esta diferença foi necessária devido às diferenças verificadas no processo de adsorção para cada material de NTT- Na^+ , NTT- H^+ e TiO_2 .

4.3.1 Preparo das misturas de NTT- Na^+ , NTT- H^+ e TiO_2

Após as sínteses, os NTTs de sódio e protonados se apresentaram na forma de um pó branco bastante leve e, como já citado, grande área específica quando comparado a seu precursor TiO_2 anatase, que também possui coloração branca. Essas características para os NTTs são influências significativas tanto no preparo da mistura pastosa como na aderência, espessura e aspecto morfológico das camadas depositadas.

Na preparação das pastas de NTTs e TiO_2 foram testados diferentes quantidades dos componentes em suas constituições até que se encontrassem as quantidades ideais exigidas pelo método de deposição utilizado. As Tabelas 4, 5 e 6 mostram os dados favoráveis para a preparação das pastas de NTT- Na^+ , NTT- H^+ e TiO_2 respectivamente.

Tabela 4 – Composição da pasta de NTT- Na^+

Componentes	Quantidades
NTT- Na^+	0,1921 g
Ag (Prata)	0,01921 g
Ácido acético	0,623 mL
Triton-x	0,168 mL

Fonte: Próprio autor (2014).

Tabela 5 – Composição da pasta de NTT- H^+

Componentes	Quantidades
NTT- H^+	0,1416 g
Ag (Prata)	0,01416 g
Ácido acético	0,465 mL
Triton-x	0,168 mL

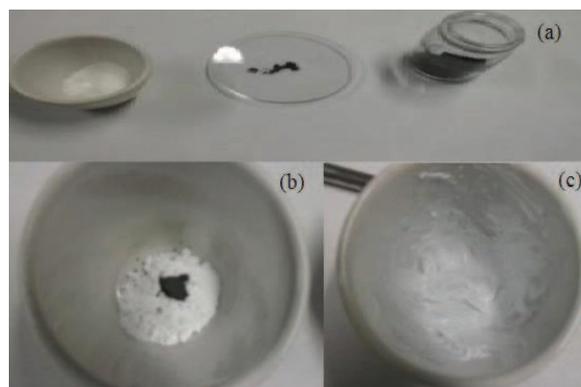
Fonte: Próprio autor (2014).

Tabela 6 – Composição da pasta de TiO_2

Componentes	Quantidades
TiO_2	0,3518 g
Ag (Prata)	0,03518 g
Ácido acético	0,357 mL
Triton-x	0,168 mL

Fonte: Próprio autor (2014).

De acordo com os dados da Tabela 4, inicialmente, em um cadinho, pesaram-se os NTTs- Na^+ . Paralelamente em um relógio de vidro pesou-se para prata o equivalente a 10% do valor pesado para os NTTs- Na^+ como mostra a Figura 19(a). A prata foi misturada com os NTTs- Na^+ (Figura 19(b)) seguido da adição do Ácido acético (P.A Glacial) e do Triton-x, e novamente misturados. A pasta resultante adquiriu uma consistência viscosa de coloração acinzentada como mostra a Figura 19(c).

Figura 19 – Preparação e mistura dos componentes para a pasta de NTTs- Na^+ 

Fonte: Próprio autor (2014).

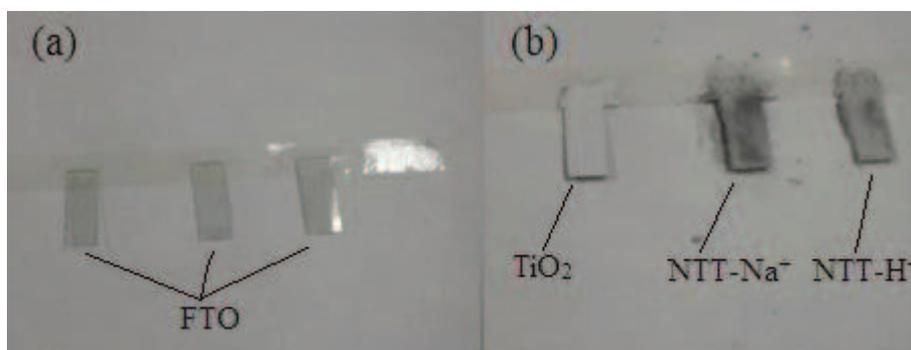
Procedimentos idênticos ao descrito para a preparação da pasta de NTT-Na^+ foram realizados para a preparação das pastas de NTT-H^+ e TiO_2 diferindo apenas nas quantidades dos componentes, exceto para o Triton-x, como mostram as Tabelas 4, 5 e 6.

Ao final dos procedimentos, as três amostras contendo as misturas pastosas de NTT-Na^+ , NTT-H^+ e TiO_2 possuíam características semelhantes, coloração acinzentada e aspecto viscoso. As amostras foram levadas para serem, imediatamente, depositadas sobre os substratos de FTO antes que o solvente evaporasse por completo.

4.3.2 Aplicação das misturas de NTT-Na^+ , NTT-H^+ e TiO_2 sobre vidro condutor

Uma vez que as três misturas encontravam-se preparadas foi necessário que a área de aplicação em três vidros condutores fosse demarcada. Para isso foi utilizada uma fita adesiva demarcando a região desejada e usado um bastão de vidro para espalhar a mistura sobre a superfície demarcada. Os vidros condutores utilizados para deposição das camadas possuíam dimensões de (5 mm x 20 mm x 1.1 mm) e foram obtidos pelo corte dos vidros com dimensões já citadas. Porém as dimensões em que foram depositadas as camadas se restringiam a (0.5 cm x 2 cm) desprezando a espessura do filme de FTO com grandeza micrométrica. A Figura 20(a) mostra os vidros condutores de FTO que receberam as camadas de NTT-Na^+ , NTT-H^+ e TiO_2 mostrados na Figura 20(b).

Figura 20 – (a) Substratos condutores de FTO e (b) Camadas de NTT-Na^+ , NTT-H^+ e TiO_2 depositadas sobre FTO



Fonte: Próprio autor (2014).

Após a deposição das camadas, as mesmas permaneceram em uma chapa aquecedora por 30 minutos a temperatura de 100°C , a fim de que o excesso de líquido

evaporasse e evitasse formações indesejáveis na superfície das camadas e contribuísse, ainda, na aderência aos substratos de FTO.

4.4 Preparo e aplicação da solução (mesoporfirina e clorofórmio)

A mesoporfirina extraída do LCC (Líquido da casca da castanha de caju) usada como fotosensibilizador foi cedida pelo Laboratório de Produtos e Tecnologia em processos (LPT) na forma de pó. Para que fosse possível dissolvê-la nas camadas de NTTs e TiO₂ por gotejamento, a mesma foi dissolvida em clorofórmio e mantida em frasco fechado, protegida de luz natural e artificial. A Tabela 7 mostra os componentes necessários para o preparo da solução púrpura.

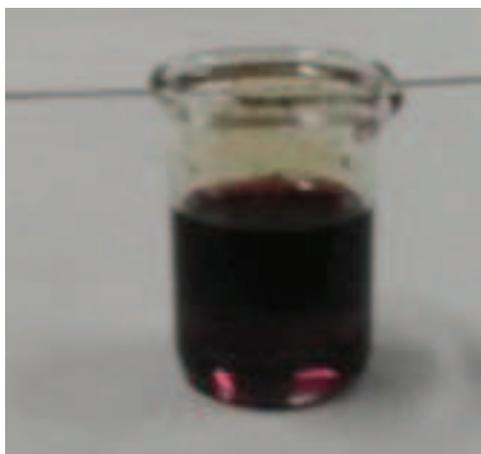
Tabela 7 – Preparo da solução com mesoporfirina

Solução com mesoporfirina	
Componentes	Quantidades
Clorofórmio	2,5 mL
Mesoporfirina	0,201 g

Fonte: Próprio autor (2014).

A solução de mesoporfirina está representada pela Figura 21, onde a quantidade em volume foi preparada visando o método de aplicação por gotejamento que necessitava de pouca quantidade para que houvesse a adsorção nas camadas previamente preparadas.

Figura 21 – Solução de mesoporfirina dissolvida em clorofórmio

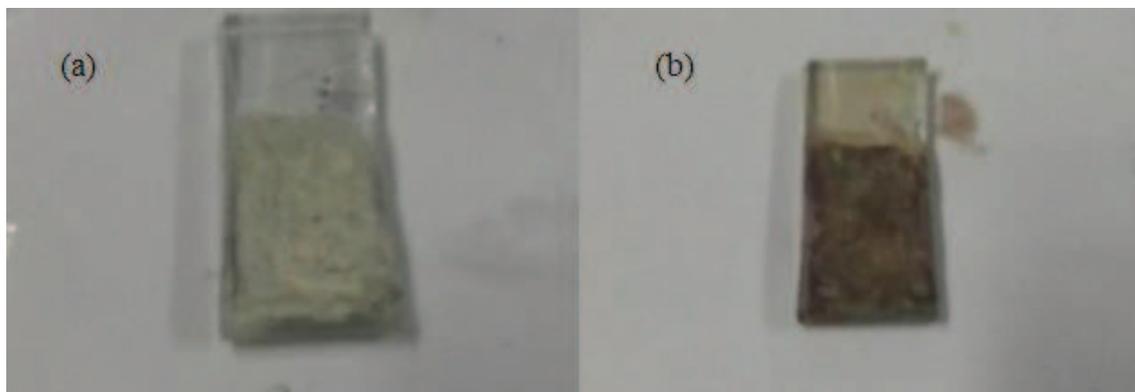


Fonte: Próprio autor (2014).

4.4.1 Aplicação da solução de mesoporfirina nas camadas de $NTT-Na^+$, $NTT-H^+$ e TiO_2

Para cada camada foram realizadas duas aplicações da solução de clorofórmio contendo mesoporfirina dissolvida. Em cada aplicação foram utilizadas dez gotas da solução, com o intervalo de tempo suficiente entre as aplicações para que a solução aplicada sobre as superfícies das camadas secassem. A Figura 22 mostra como ficaram as camadas antes e depois da aplicação da solução.

Figura 22 – Imagem de (a) camada antes da aplicação da solução (clorofórmio e mesoporfirina) e (b) camada após a volatilização do clorofórmio



Fonte: Próprio autor (2014).

Após aplicação do corante os vidros contendo as camadas foram separados e protegidos de luz natural ou artificial de forma a minimizar uma inconveniente fotodegradação do corante enquanto outras partes do dispositivo eram montadas.

4.5 O eletrólito

O eletrólito obtido foi preparado a partir da dissolução em água destilada de 0,5 M de KI (iodeto de potássio) e 0,05 M de I_2 (iodo). Para isso, foram pesadas as massas de 266,006 g KI e 3,17 g de I_2 , que foram adicionadas em um balão volumétrico de 250 ml. A solução foi guardada em ambiente escuro para evitar a fotodegradação por luz natural ou artificial, a Figura 23 ilustra o eletrólito preparado.

Figura 23 – Solução de eletrólito (par I/I_3^-)



Fonte: Próprio autor (2013).

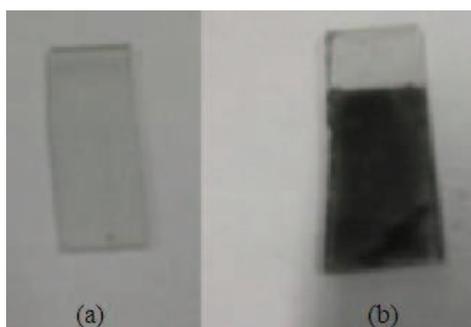
O eletrólito também foi aplicado por gotejamento e dissolvido nas camadas contendo os NTTs e TiO_2 momentos antes do fechamento das células.

4.6 O contraeletrodo

Como contra eletrodos foram utilizados vidros condutores (vidros com filmes finos de FTO depositados) com uma camada de carbono aplicada sobre suas superfícies. A aplicação da camada de carbono ocorreu pelo atrito de um grafite comercial. A técnica apesar de simples tem sido bastante reportada na literatura.

Tendo o óxido de estanho condução tipo n, com a aplicação do grafite ele passará a ter condução tipo p. Logo, na montagem do dispositivo final tem-se uma junção do tipo p-n. Na Figura 24 tem-se uma amostra do vidro condutor antes e após a aplicação da camada de carbono na sua superfície.

Figura 24 – Contraeletrodo (vidro condutor com camada de carbono na superfície), (a)- Vidro condutor de FTO e (b)- Vidro condutor de FTO após aplicação da camada de carbono por atrito



Fonte: Próprio autor (2014).

4.7 Caracterização do material

4.7.1 Características do vidro condutor e das camadas de NTT-Na^+ , NTT-H^+ e TiO_2

As três amostras contendo as camadas aplicadas sobre os vidros condutores, bem como os próprios vidros foram levadas para medidas por várias técnicas. A seguir temos as principais características de cada medida e as especificações dos aparelhos usados na realização dessas medidas.

- Resistência elétrica: As medidas de resistência elétrica foram feitas com multímetro digital, modelo VA-18B da PC Link, com adaptações de alumínio para a região de contato com o vidro.

- Refletância: As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro de marca Ocean optics USB 2000+ ajustado para medidas no modo reflexão. As medidas foram feitas pelo Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT). A medição no aparelho é realizada através do posicionamento do vidro na vertical e, perpendicularmente ao mesmo, um feixe de luz passa pelo compartimento contendo a amostra. As medidas são feitas nos eletrodos $\text{SnO}_2\text{-F/NTT-Na}^+$, $\text{SnO}_2\text{-F/NTT-H}^+$, $\text{SnO}_2\text{-F/TiO}_2$ com a solução (mesoporfirina + clorofórmio) e nos vidros com e sem FTO. A lâmina de vidro sem o FTO serviu como amostra padrão (branco).

- DRX: Para medidas nas amostras em pó dos NTT-Na^+ , NTT-H^+ e TiO_2 foi usado um difratômetro, modelo: D8 Advanced – Bruker com: Variação angular (2theta): 5° a 65° ; tamanho do passo: 0.02° ; tempo do passo: 10 s; Fendas (entrada e saída): 0.2 mm; corrente e voltagem: 40 mA e 40 kV (saída) a amostra é medida nesse ultimo padrão e Radiação: $\text{CuK}\alpha$, 0,15406 nm pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, para identificação das fases.

- Os Espectros Raman das amostras de NTT-Na^+ e TiO_2 foram obtidos utilizando o equipamento LabRAM HR da Horiba Scientific, usando uma geometria de retroespalhamento, sendo a linha 633 nm de um LASER He-Ne e a linha 785 nm de LASER de Diodo a fonte de excitação para a obtenção dos espectros. Já para as amostras de NTT-H^+ o laser usado para as medidas possuía comprimento de onda 532 nm. Os espectros Raman foram coletados usando uma grade de difração de 600 gr/mm. A resolução espectral do espectrômetro é 4 cm^{-1} . A radiação foi focalizada sobre a superfície da amostra usando um microscópio óptico com resolução espacial de 1 micrômetro em diâmetro e uma lente objetiva de 10x. As medidas foram realizadas a

temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) e a potência do feixe na saída da lente do microscópico foi mantida na faixa de 0,4-0,6 mW para evitar o superaquecimento ou mesmo a queima das amostras.

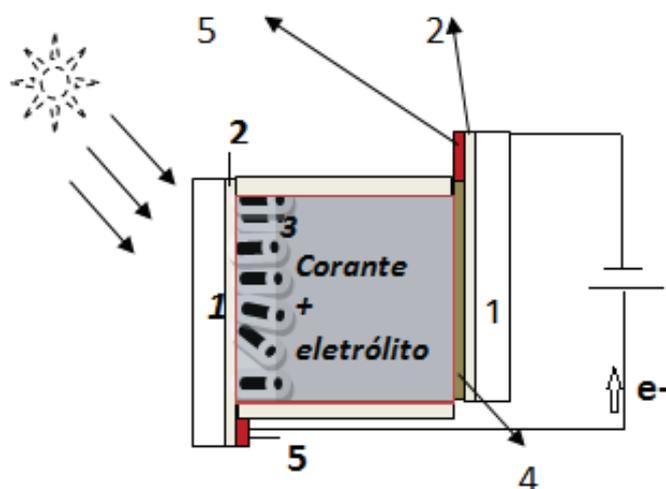
- MEV: Para a caracterização morfológica das amostras de NTT-Na⁺, NTT-H⁺ como sintetizadas na forma de pó foi usado um microscópio eletrônico de varredura, fita de carbono e metalização com ouro; Condições de medidas: WD 11,0 µm, voltagem de 20 kV com imagem de elétrons secundário pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. Já para a caracterização morfológica das camadas NTT-Na⁺, NTT-H⁺ e TiO₂ depositadas sobre vidro condutor de FTO foi usado um microscópio eletrônico de varredura, marca Phillips, pertencentes ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará.

- MET: A análise morfológica de maior resolução capaz de medir os diâmetros internos e externos dos tubos foi realizada na amostra NTT-Na⁺. Porém sua estrutura pouco difere da estrutura do NTT-H⁺. Essas análises foram realizadas no CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste) localizado na cidade de Recife em Pernambuco.

4.7.2 Propriedades elétricas das células solares com NTT-Na⁺, NTT-H⁺ e TiO₂

Após a montagem e união de todas as partes das células, as mesmas são fechadas com grampos de pressão e expostas a luz, natural, para realização das medidas de correntes e tensões geradas. Para tais medições foi usado um multímetro digital, modelo VA-18B da PC Link cujas precisões de Corrente de curto circuito (I_{cc}) e Voltagem de circuito aberto (V_{ca}) são de ± 0,5% e ± 1,0% respectivamente. A Figura 25 mostra um esquema ilustrativo da célula solar e suas camadas tendo como fotoeletrodo nanotubos de titanato.

Figura 25 – Célula solar esquematizada: (1) - Lâminas de vidros; (2) - Filme condutor de FTO; (3) - Nanotubos de titanato banhado em corante orgânico e eletrólito; (4) - Camada com carbono e (5) - Contatos elétricos



Fonte: Próprio autor (2013).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos NTT- Na^+ e NTT- H^+ a partir do TiO_2 anatase

O método utilizado nas sínteses dos nanotubos de titanatos baseado no método hidrotérmico alcalino ainda é bastante investigado. Contudo, como a reação é conduzida em ambiente fechado impossibilita um conhecimento detalhado do mecanismo de formação desses nanotubos. O tempo de encurvamento das paredes dos nanotubos e a velocidade em que se processa esta formação ainda são temas bastante discutidos na literatura.

Porém, com o advento das novas tecnologias e o avanço nas técnicas de medidas por microscopia já é possível obter resultados surpreendentes para o processo de formação e síntese dos nanotubos por várias rotas. Técnicas como as microscopias eletrônicas possibilitam avaliar e concluir se há ou não a formação de nanotubos e reação de troca iônica nessas nanoestruturas.

Neste sentido as amostras de NTT- Na^+ , NTT- H^+ e TiO_2 , após os processos de sínteses, foram caracterizadas por diversas técnicas físico-químicas a fim de que fossem analisadas suas características estruturais e morfológicas.

5.1.1 Análise por Difração de Raio X (DRX)

A identificação das fases cristalinas tanto do TiO_2 como dos NTT-Na^+ foram realizadas nas amostras secas na forma de pó através de medidas de Difração de Raio X. Devido à falta de dados cristalográficos do NTT-H^+ o mesmo foi analisado com base nos resultados encontrados na literatura.

A caracterização morfológica do material precursor foi importante para escolha do tempo e temperatura de síntese que para o método descrito nesta Dissertação ficaram fixados em 24 h a 160°C respectivamente. O tamanho dos grãos e a fase do material de partida são propriedades importantes na síntese hidrotérmica alcalina realizada em autoclave.⁶³ A Tabela 8 mostra algumas das propriedades do TiO_2 de partida.

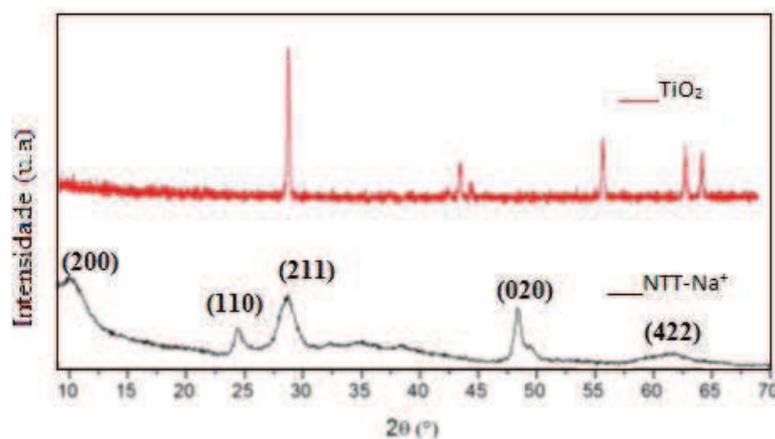
Tabela 8 – Propriedades importantes para o TiO_2 de partida

Propriedades	TiO_2
Fase cristalina (DRX)	Anatase
Tamanho médio dos grãos (peneira)	2 μm
Grau de Pureza	99,8%

Fonte: Próprio autor (2014).

Os resultados de DRX das amostras de NTT-Na^+ e TiO_2 apresentaram padrões similares aos encontrados na literatura tanto para os nanotubos de titanato sintetizados, via método hidrotérmico, quanto para o TiO_2 anatase. A Figura 26 mostra o resultado do DRX das amostras de NTT-Na^+ e TiO_2 , medidos na forma de pó.

Figura 26 – Difractogramas de Raio X das amostras de TiO_2 e NTT-Na^+



Fonte: Próprio autor (2014).

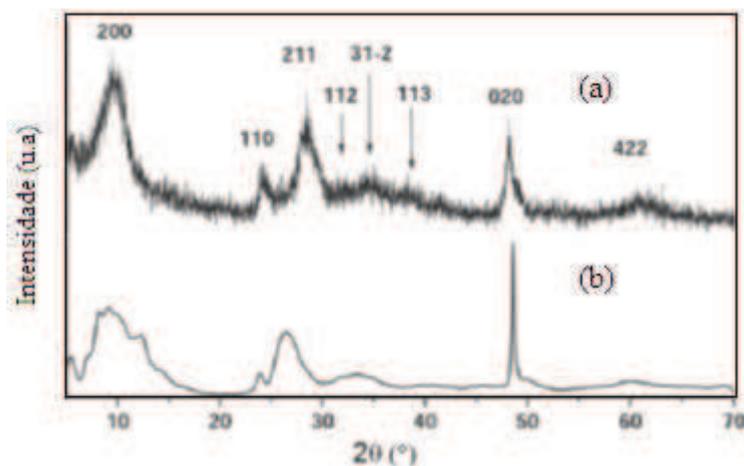
Os Difrátogramas de Raios X das amostras NTT-Na⁺ e TiO₂ da Figura 26 mostram uma completa diferença entre os padrões de difração do TiO₂ anatase e dos nanotubos de titanatos. Os picos largos e assimétricos observados no padrão de difração do NTT-Na⁺ podem ser atribuídos à curvatura de alguns planos atômicos devido à morfologia tubular.^{63,66} Para Ferreira⁶³ o padrão de difração é típico de um composto lamelar, sugerindo que os nanotubos são de paredes múltiplas constituídas de titanatos (Ti₃O₇)²⁻ carregadas negativamente. Os picos em torno de $2\theta = 10^\circ$, 24° , 28° e 50° dependem do processo de lavagem e são atribuídos à distância interparedes, a presença de H₂Ti₃O₇, Na₂Ti₃O₇ e a direção de crescimento, respectivamente.^{63,66} Para Ferreira⁶³ o deslocamento de pico em $2\theta = 10^\circ$ depende do processo de lavagem e observa-se uma significativa variação de intensidade nos picos em $2\theta = 10^\circ$ e 28° quando há a formação do NTT-H⁺. Pode-se entender que a redução no teor de sódio faz deslocar os picos nessas regiões e com a troca iônica completa, a intensa redução nesses picos se mostra bastante visível para os difratogramas. É possível observar também que os dois picos entre 25° e 35° sofrem pequenas alterações em suas intensidades, variações estas, atribuídas ao processo de troca iônica.

A indexação dos planos atômicos é realizado com base na proposta por Chen e col.⁹¹, na qual os nanotubos são formados a partir de uma estrutura monoclinica H₂Ti₃O₇. O padrão experimental de DRX obtido por este autor bem como o padrão simulado é mostrados na Figura 27.

O padrão experimental obtido para os NTT-Na⁺ está de acordo com Chen e col.⁹¹ e vários autores^{92,93,94} tendo-se para os picos em $2\theta = 10^\circ$, 24° , 28° , 50° e 62° indexação de planos (200), (110), (211), (020) e (422) respectivamente.

Alguns autores^{91,95,96} assumem que o raio dos nanotubos é paralelo à direção cristalográfica (0 0 1) e que o eixo dos nanotubos pode estar orientado em qualquer direção no plano formado pela direção (0 1 0), considerada como direção de crescimento dos nanotubos. O pico referente ao plano (0 1 0) não é bem detectado no padrão de difração, porém, este plano é paralelo ao plano (0 2 0).⁸⁰ Uma vez que o pico referente aos planos (0 2 0) é bem definido para todas as amostras de nanotubos como pode ser visto, também, na Figura 26 foi sugerido uma simetria translacional ao longo da direção (0 1 0).

Figura 27 – (a) padrão experimental de nanotubos de titanato obtidos via síntese hidrotérmica em meio alcalino e (b) padrão simulado da estrutura trititanato



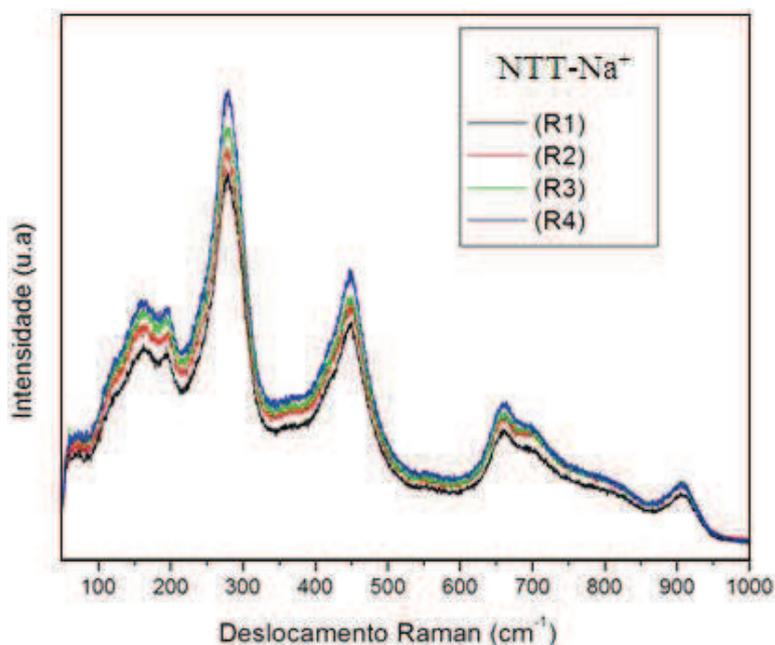
Fonte: (Chen e col. 2002).⁹¹

5.1.2 Análise por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman recebe este nome porque é baseada no efeito Raman que é o fenômeno inelástico de dispersão da luz, permitindo o estudo de rotações e vibrações moleculares.⁹⁷ Sua análise se baseia no exame da luz dispersada por um material ao incidir com um feixe de luz monocromática. Esta luz permite pequenas trocas de frequência específicas do material que está sendo analisado.⁹⁸ A técnica de espectroscopia Raman tem sido cada vez mais difundida e utilizada nas mais diversas áreas de pesquisa, inclusive nos estudos de nanomateriais. As vantagens da utilização desta técnica são a capacidade de se estudar sólidos, líquidos e gases, ser uma técnica não destrutiva, não ser necessário uma grande quantidade de amostra, que na maioria das vezes não precisam ser preparadas.⁸⁰

Neste trabalho a identificação dos modos vibracionais dos NTTs sintetizados a partir do TiO_2 anatase foi realizada por espectroscopia Raman. As medidas foram realizadas nas amostras secas na forma de pó, tanto antes da troca iônica quanto após a troca. A Figura 28 mostra os espectros vibracionais dos NTT- Na^+ medido em quatro regiões (R1, R2, R3 e R4) diferentes da amostra. Pode-se observar pela superposição dos espectros que o material sintetizado se encontra bastante homogêneo sugerindo, então, que houve a conversão total do TiO_2 de partida em NTT- Na^+ .

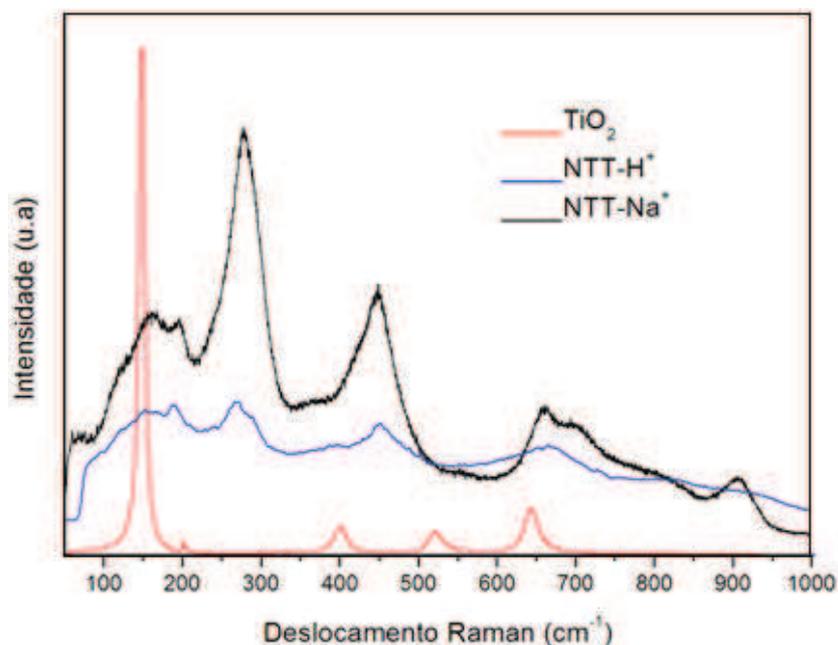
Figura 28 – Espectros Raman de diferentes regiões da amostra de NTT- Na^+



Fonte: Próprio autor (2014).

A Figura 29 mostra os espectros Raman para as amostras de NTT- Na^+ , NTT- H^+ e TiO_2 , onde pela diferença entre os espectros dos NTTs e o espectro do TiO_2 é possível sugerir que há uma enorme diferença estrutural entre os NTTs e seu precursor. Os estudos das propriedades vibracionais de nanotubos à base de dióxido de titânio, ajudaram vários autores^{63,66,67,80,99} a adotarem a forma de um trititanato como estrutura formadora desses materiais, porém com o acréscimo de água na região interlamelar, possuindo a forma $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Estes autores observaram bandas em 156, 193 e 276 cm^{-1} atribuídas aos modos referentes às ligações Na-O-Ti, 445, 656 e 781 cm^{-1} referentes às vibrações dos octaedros TiO_6 , e uma banda em aproximadamente 905 cm^{-1} que segundo Silva⁸⁰ foi relacionada às vibrações de estiramento das ligações Ti-O terminais.

Figura 29 – Espectros Raman das amostras de NTT- Na^+ , NTT- H^+ e TiO_2



Fonte: Próprio autor (2014).

As medidas de espectroscopia Raman do TiO_2 na fase anatásio, identificaram cinco modos vibracionais. É possível identificar a partir da Figura 29 as bandas em 148, 205, 401, 520 e 639 cm^{-1} . Medidas de espectroscopia Raman realizadas por Giarola e col.¹⁰⁰ em monocristais de TiO_2 na fase anatásio em diferentes polarizações, identificaram os seis modos ativos previstos em Raman. Eles identificaram bandas a 144, 197, 639, 399 e 516 cm^{-1} . Segundo os autores, medidas realizadas a 73K mostraram que a banda em 516 cm^{-1} se desdobra em duas, uma em 513 e outra em 519 cm^{-1} .

Em um típico espectro Raman para nanotubos de titanato, por exemplo, o NTT- Na^+ da Figura 29, há dois picos intensos em 290 e 448 cm^{-1} um pico múltiplo centrado em 668 cm^{-1} e picos de menor intensidade em 388, 827 e 917 cm^{-1} .⁹³ Dmitry e col.⁶⁷ afirmam que uma referência exata para esses picos de vibração, ainda é alvo de bastantes discussões, porém, alguns destes picos podem ser interpretados como Ti–O–Ti referentes aos picos em 448 cm^{-1} e 668 cm^{-1} ou vibrações Ti–O–Na associadas ao pico em 917 cm^{-1} . Já o espectro Raman da amostra de NTT- H^+ também está apresentado na Figura 29. Através da análise do mesmo, é possível perceber que o processo de troca protônica sódio-hidrogênio não provocou o aparecimento de nenhum modo Raman adicional, sugerindo, que este processo não provocou grandes mudanças estruturais nos nanotubos. A principal diferença entre os espectros é o aumento entre a

razão nas intensidades das bandas situadas a aproximadamente 190, 275 e 455 cm^{-1} , como pode ser observado na Figura 29. Segundo Silva⁸⁰ a relação entre estas intensidades pode ser usada como um parâmetro para determinar a quantidade de sódio nos nanotubos de titanato. De acordo com este autor a troca sódio-hidrogênio alterou a energia de alguns modos Raman dos nanotubos. Afirmar ainda que a banda com número de onda acima de 900 cm^{-1} , referente às vibrações das ligações Ti-O terminais, deslocasse para valores de maior energia. Explicando que este comportamento pode ser devido à diminuição da distância interlamelar provocada pela diminuição na quantidade de sódio no material.

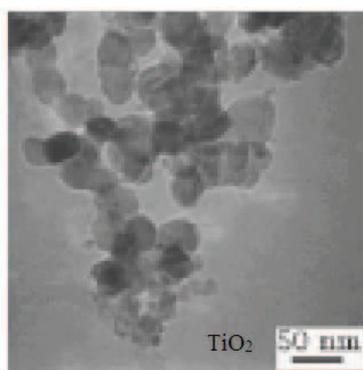
5.1.3 Morfologia

Tanto o MEV quanto o MET se apresentam como poderosas técnicas experimentais para análises morfológicas de diversas estruturas, sendo ambas realizadas por aparelhos de alta resolução e sensibilidade eletrônica. Estas duas técnicas vem sendo bastante usadas nas caracterizações morfológicas de nanomateriais.

As amostras de NTTs analisadas na forma de pó por MEV possibilitaram a detecção morfológica dos tubos com ampla nitidez como mostra as imagens nas Figuras 33 e 34. As medidas de MEV e MET foram realizadas visando obter informações sobre a morfologia das amostras de NTT- Na^+ e NTT- H^+ de forma a possibilitar a distinção com o material de partida TiO_2 .

Nesta dissertação não foi possível obter as imagens de MET das amostras de TiO_2 e NTT- H^+ . Porém a Figura 30 mostra uma imagem por MET do TiO_2 e a partir desta imagem é possível distinguir a morfologia de nanopartículas deste material com relação a morfologia mostrada na Figura 31 para os nanotubos NTT- Na^+ .

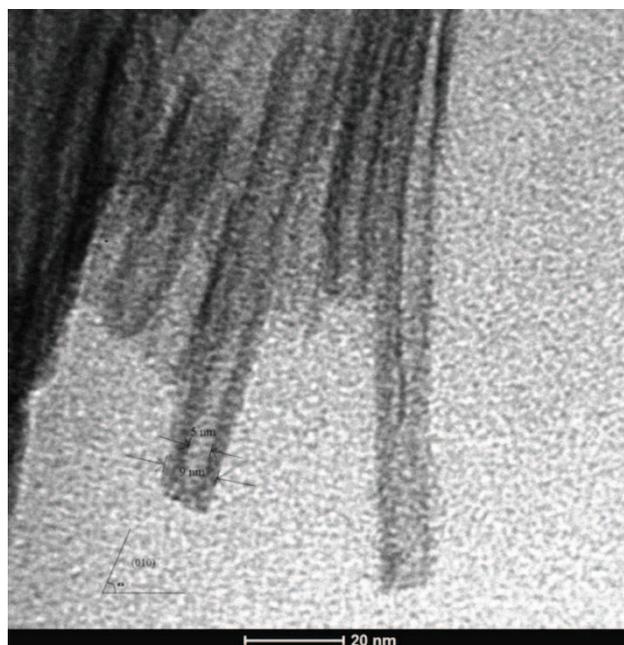
Figura 30 – Imagem MET das nanopartículas do TiO_2



Fonte: TEM Study on the Formation Process of TiO_2 Nanotubes (2003).⁹³

A Figura 31 mostra a imagem MET dos nanotubos de titanato de sódio NTT-Na^+ como sintetizados. Pelas imagens de MET é possível observar que essas nanoestruturas não são preenchidas, possuindo uma forma tubular. Da Figura 33, pode-se observar que os NTTs-Na^+ se apresentam em aglomerados com uma direção preferencial de formação que de acordo com os resultados de DRX, corroborando com os resultados de Chen e col.⁹¹ Entre estes aglomerados existem espaços vazios o que torna essas nanoestruturas bastante porosas, característica de grande relevância para aplicação em CSSCs.

Figura 31 – Imagens MET dos NTT-Na^+

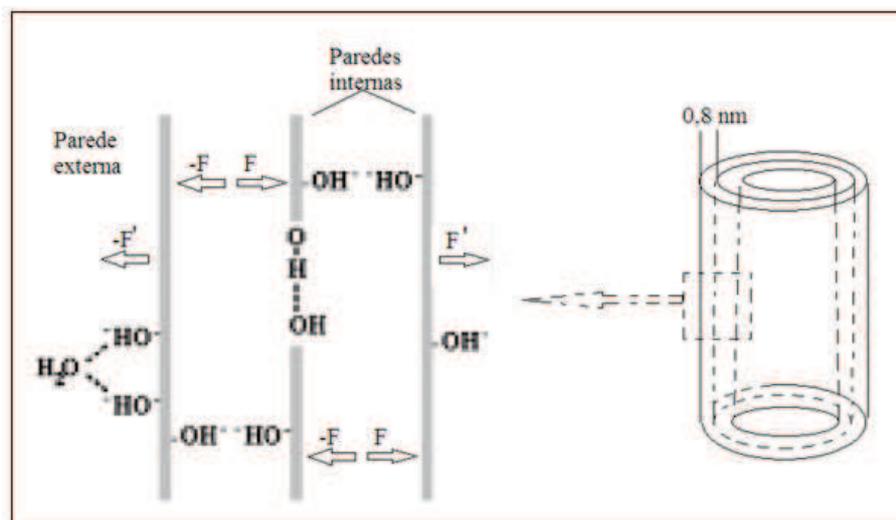


Fonte: Próprio autor (2014).

Tais nanoestruturas possuem diâmetro médio próximo de 9 nm.^{63,66,80,91} O diâmetro interno médio dos tubos é de aproximadamente 5 nm com comprimento superior a 100 nm. De acordo com Ferreira⁶³ como a diferença entre os diâmetros internos e externos é de aproximadamente 4 nm, há indicativos de que os nanotubos formados são de paredes múltiplas.

Zhang e col.⁹³ afirmam que os grupos OH^- existentes nas paredes dos nanotubos provocam forças repulsivas ($-F$, F , $-F'$, F') entre si de forma que a distância entre as paredes adjacentes passe a ser de 0,8 nm. A Figura 32 mostra um modelo proposto por este autor, adaptado, para os nanotubos de TiO_2 tratado termicamente com solução de NaOH e as forças que agem nas paredes.

Figura 32 – Modelo adaptado do nanotubo de TiO_2 tratado termicamente em meio alcalino

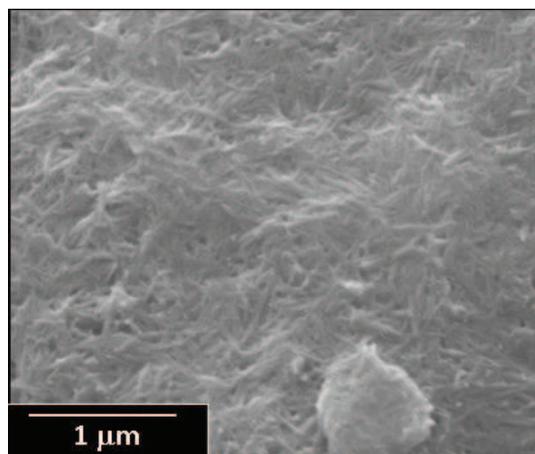


Fonte: Adaptado de TEM Study on the Formation Process of TiO_2 Nanotubes(2003).⁹³

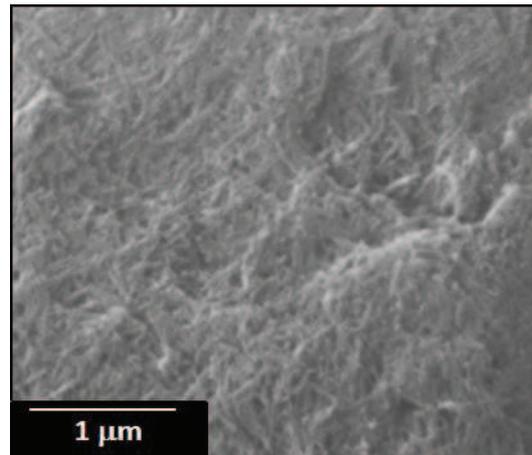
Para o modelo de Zhang⁹³, nanotubos com $9,3 \text{ nm}$ de diâmetro externo e $6,4 \text{ nm}$ de diâmetro interno possuíam 4 paredes com $0,8 \text{ nm}$ de distância entre as paredes. Com base no modelo proposto por este autor sugere-se que a distância entre as paredes adjacentes dos NTT-Na^+ seja de aproximadamente $0,8 \text{ nm}$.

As imagens de MEV das Figuras 33 e 34 mostram que as amostras lavadas com água deionizada e $\text{HCl } 0,1 \text{ mol/L}$, NTT-Na^+ e NTT-H^+ respectivamente formam aglomerados nos seus produtos finais, o que indica uma independência no processo de lavagem em questão. As imagens em questão se apresentam como um reforço nas análises obtidas por DRX e Raman quando se afirmou que há apenas variações estruturais insignificantes no processo de troca iônica.

Figura 33 – Imagens de MEV dos NTT-Na^+



Fonte: Próprio autor (2014).

Figura 34 – Imagens de MEV dos NTT-H⁺

Fonte: Próprio autor (2014).

5.2 Sistema de aquecimento para fabricação do substrato de FTO

A adaptação realizada no sistema de aquecimento para a fabricação dos vidros condutores foi realizada com êxito, pois, como esperado, a cerâmica que recobre a resistência a protegeu durante as sucessivas aplicações da solução de FTO realizada a temperatura de 600°C e ambiente altamente corrosivo. A resistência cerâmica é feita com os materiais que se usa para fazer as resistências convencionais (resistências expostas), porém o corpo metálico é encapsulado numa massa cerâmica. Isso fornece maior proteção à resistência cerâmica quando exposta ao ambiente químico corrosivo. Além disso, o fato da resistência metálica ser encapsulada em massa cerâmica, o aquecimento elétrico da resistência por corrente elétrica, efeito Joule, induz o aquecimento da massa cerâmica e está emite radiação eletromagnética na região do infravermelho.³⁵ Porém este forno adaptado teve sua atividade exclusiva na produção dos substratos de FTO obrigando as outras etapas de síntese, como por exemplo, a síntese dos nanotubos serem realizadas em outro Forno. Além do mais com a adaptação o rendimento do forno ficou limitado à apenas 2 horas e meia.

5.3 Sistema de aplicação em spray

Durante as aplicações realizadas para o crescimento do filme de FTO sobre a lâmina de vidro, observou-se que um melhor ângulo de inclinação do atomizador (Figura 18) era próximo de 45° graus com a horizontal, a uma distância das lâminas de

aproximadamente 50 cm. Da mesma forma havia uma inclinação do suporte dos vidros próximo de 45° graus.

O número de série e quantidades de aplicações por ciclos foram determinados por várias tentativas até que se obteve um padrão para produção dos vidros, como descrito na Tabela 3. O processo de pré-aquecimento das lâminas foi necessário para ocorrência da pirólise por spray. Para cada ciclo foi necessário o menor tempo possível para a sua realização, pois, as lâminas quando bastante aquecidas poderiam rachar ou envergar com o choque térmico.

5.3.1 Resistências elétricas do filme de FTO

Após a deposição e o resfriamento do vidro, ficou visivelmente notável a existência de um filme bastante fino crescido sobre as lâminas para microscopia. Foi observado também que após o tratamento térmico as lâminas perderam em transparência além de leve envergadura nas extremidades características indesejáveis para a montagem das células. Por outro lado a técnica de deposição do FTO, spray pirólise, se mostrou bastante eficaz no sentido de aderência as lâminas e homogeneidade. Os filmes ficaram bem distribuídos e o mais importante, com características condutoras e baixas resistências quando verificado com um multímetro suas propriedades elétricas. As lâminas de vidro para microscopia com características não condutora postas no suporte para o crescimentos dos filmes de FTO possuíam dimensões (20 mm x 76 mm x 1.1 mm), portanto o corte dessas lâminas após adquirir característica condutoras foram realizadas nas dimensões (5 mm x 20 mm x 1.1mm) pois, nestes vidros que seriam depositadas as camadas de NTTs e TiO₂. No entanto, havia para cada vidro com dimensões diferentes, resistências (Ω) diferentes. A Figura 35 mostra: (a) a lâmina de vidro antes dos cortes; (b) quatro amostras dos vidros com filmes condutores de FTO após os cortes e (c) modo em que foram medida as resistências. E a Tabela 9 mostra os valores das resistências medidas a partir de um multímetro com adaptação nas pontas por aumento com alumínio da sua área de contato e as resistências de filme. Estes valores tabelados são de seis amostras de vidros condutores utilizadas para receber as camadas semicondutoras das células objetivos deste trabalho.

Conhecendo-se as dimensões do material, a voltagem e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico aplicado ou a resistência elétrica R do material é possível estimar a resistência de filme do material. O valor da

resistência de filme ou resistência de folha (Rf) é comumente usado para a caracterização elétrica de superfície dos filmes condutores.³⁵

A resistência elétrica de um material pode ser definida por meio de dois pontos quaisquer, aplicando-se uma diferença de potencial V entre estes pontos e medindo a corrente elétrica I que flui entre eles.³⁵ Desta forma, a resistência elétrica R do material é dada pela Equação 5.

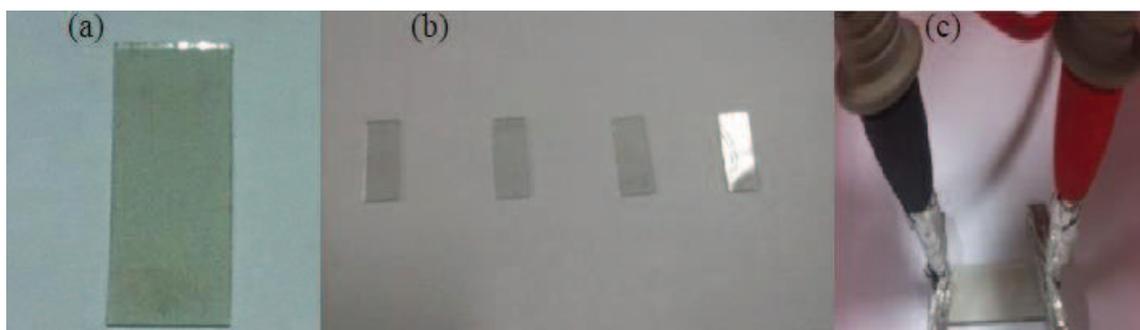
$$R = \frac{V}{I} \quad (5)$$

A resistência elétrica R também pode ser dada em função da resistividade elétrica (ρ), da área (A) e do comprimento do material (l). A Equação 6 define matematicamente a resistência elétrica:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (6)$$

Em medidas efetuadas em filmes finos, a área é função da largura (b) e da espessura (d) do filme. A resistência de filme (“sheet resistance”) é a razão entre a resistividade elétrica (ρ) e a espessura do filme (d), cuja unidade é Ω/\square (Ohm por quadrado). Ela está relacionada ao fenômeno de transporte de carga (elétrons) em filmes finos e pode ser estimada pelo uso do método das Duas Pontas. Através do método é possível estimar a resistência de filme (Rf) a partir da leitura da resistência elétrica (Ω) pelo multímetro e das dimensões do substrato que também correspondem às dimensões do filme.³⁵

Figura 35 – Imagens contendo (a) Lâmina de vidro após deposição da camada de FTO; (b) Vidros de FTO após os cortes e (c) método de duas pontas adaptadas para medida da resistência (Ω)



Fonte: próprio autor (2013).

Tabela 9 – Resistência elétrica dos vidros condutores

Amostra	Resistência (Ω)	Resistência (Ω/\square)
1	12,4	5,51
2	16,3	7,24
3	10,5	4,66
4	13,2	5,86
5	15,6	6,93
6	19,5	8,66

Fonte: próprio autor (2013).

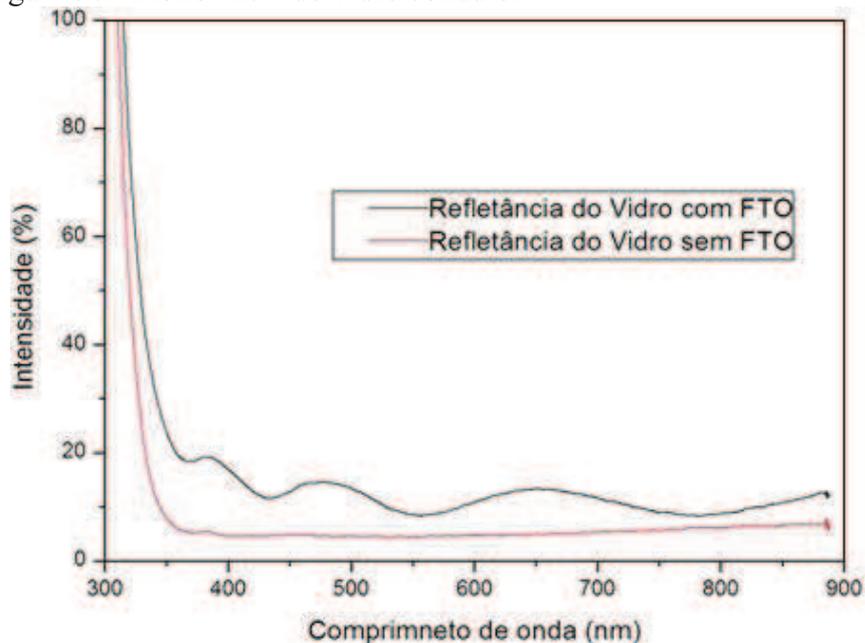
A variação nos valores das resistências pode ser justificada pelo fato da aplicação da solução de FTO ocorrer de forma manual ocasionando variação de um ciclo de aplicação para outro, da inclinação do atomizador, distância de aplicação e quantidade de solução borrifada, e com isso, pode ocorrer o aparecimento de regiões com maior ou menor homogeneidade na superfície do filme.

5.3.2 Análises dos resultados de espectrofotometria e MEV do filme de FTO

A técnica de medida de espectrofotometria permite analisar algumas amostras por Refletância, Transmitância e Absorbância. No presente trabalho foram realizadas as medidas por Refletância, pois, as medidas por Absorbância e Transmitância não foram possíveis devido à opacidade e baixa homogeneidade de alguns dos materiais analisados.

A Figura 36 mostra o resultado das medidas por refletância do vidro condutor na região do ultravioleta-visível (UV-vis) e infravermelho próximo (300 nm - 900 nm).

Figura 36 – Refletância do vidro condutor



Fonte: Próprio autor (2014).

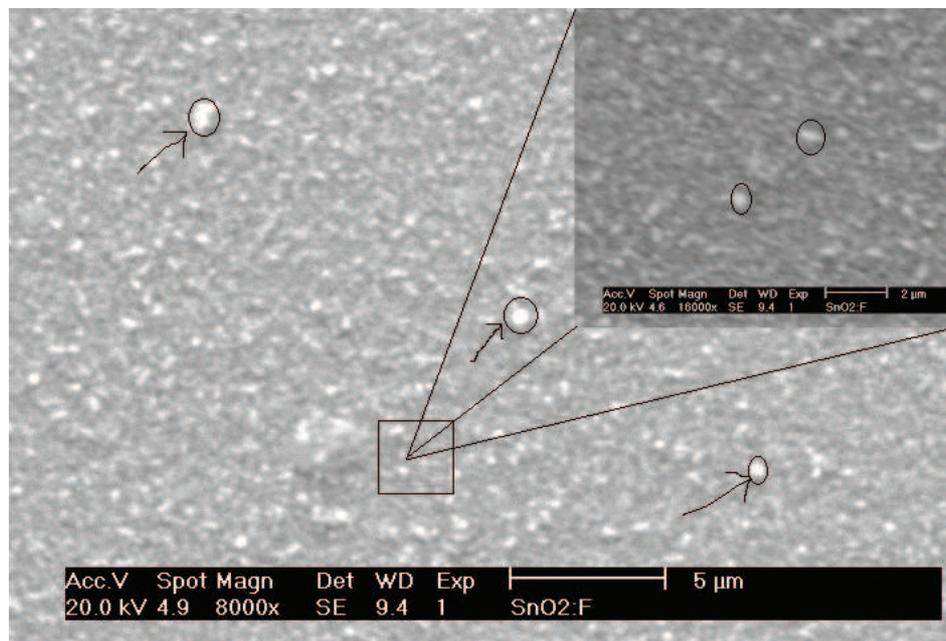
Através dos espectros da Figura 36 observa-se uma diferença significativa em relação à refletância dos vidros antes e após a aplicação do filme fino do FTO. Comparando a refletância nos dois casos, para comprimentos de ondas em torno de 430 nm e 560 nm, podem-se verificar refletâncias próximas de 12% e 10% para a lâmina de vidro condutor respectivamente e percentual de refletâncias próximo de 5% e 5,2% nos mesmos comprimentos de ondas para o vidro não condutor. Sugere-se que nesses pontos a transmitância no material é mais acentuada já que o substrato condutor em questão pouco absorve na região do visível. É possível observar que para os comprimentos de ondas entre 380 nm - 900 nm há variação na intensidade de refletância para o vidro condutor, isto se deve pela presença de estanho metálico (Sn), em diferentes concentrações, e até mesmo impurezas que surgem devido à deposição manual da solução de FTO.

Por outro lado, sabendo-se que as amostras pouco absorvem na região do visível, conclui-se que para as regiões com comprimentos de ondas de 430 nm e 560 nm, a transmitância é máxima estimada em 88% e 90% para estes dois comprimentos de ondas, respectivamente. Desta forma sugere-se o uso de sensibilizadores que absorvam próximo a essas regiões, de forma a tornar viável o uso desses substratos nas CSSCs. A Figura 37 mostra a imagem de MEV do substrato condutor de FTO com pontos claros destacados que podem estar relacionados à presença de estanho metálico. A camada do óxido depositada, em geral, tem um caráter homogêneo e rugoso, nela verifica-se (nos destaques) a presença de aglomerados de partículas com diferentes tamanhos em

algumas partes do filme, provavelmente estanho metálico, proveniente da aplicação manual empregada. O destaque ampliado na imagem consegue detectar poros na superfície do filme característica conveniente para a deposição das camadas de titanatos a serem depositadas. A medida em diferentes regiões da lateral do vidro contendo camada de FTO, realizada por MEV, forneceram espessuras de 15 μm , 9,6 μm , 12,3 μm e 1,34 μm . Estes valores de medidas, diferentes, para espessura do filme reforçam a ideia de que a deposição manual do FTO, apesar de produzir filmes aparentemente homogêneos, provoca acúmulos diferentes em diferentes regiões do vidro.

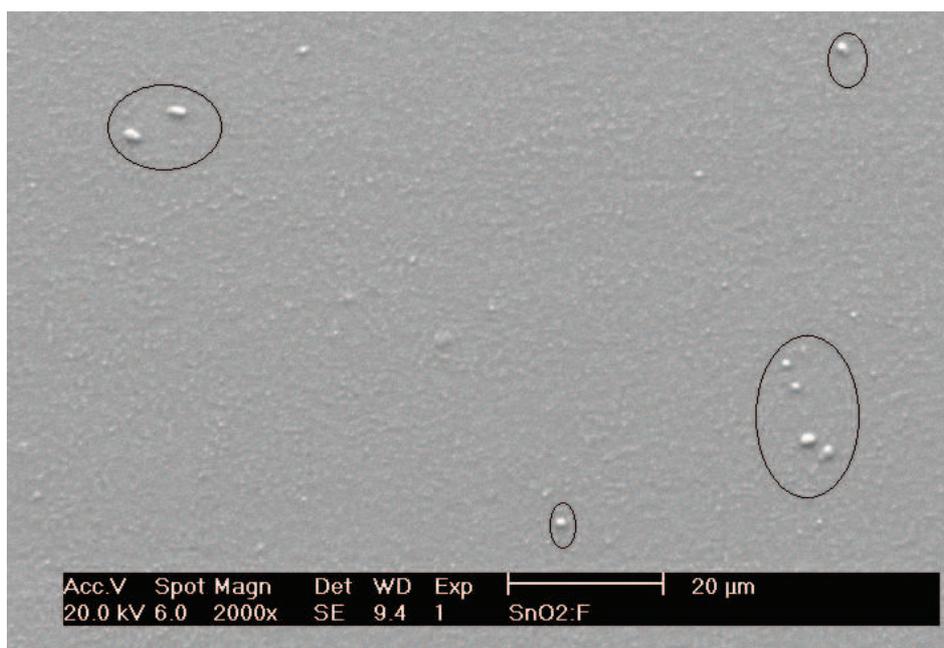
Já a Figura 38 mostra a mesma imagem de MEV do vidro condutor com ampliação de 2000x. Desta imagem pode-se observar que o filme parece está bem distribuído pelo vidro. Porém é possível ver, nos destaques, partículas maiores em diferentes regiões do filme ocasionado, possivelmente, pela técnica manual de deposição que durante os ciclos de aplicações atraía as impurezas do ambiente. Estas impurezas podem está relacionada com a variação na espessura ao longo do filme.

Figura 37 – Imagem de MEV do filme fino de FTO



Fonte: Próprio autor (2014).

Figura 38 – Imagem de MEV do vidro condutor com ampliação de 2000x



Fonte: Próprio autor (2014).

5.4 Análises das camadas de TiO_2 , NTT-Na^+ e NTT-H^+

Após o preparo das misturas contendo as amostras de TiO_2 , NTT-Na^+ e NTT-H^+ conforme as tabelas 4, 5 e 6, e as deposições das camadas nos vidros condutores como ilustrado na Figura 20, constatou-se para as três amostras contendo as camadas depositadas e secas em chapa aquecedora, como se esperava, camadas visivelmente secas e sem as formações indesejáveis sobre as superfícies. Apesar da rápida evaporação do solvente das misturas ter diminuído as inconvenientes formações nas superfícies dos filmes, a própria técnica de deposição usada foi a principal causadora da formação de camadas com superfícies heterogêneas e pouco aderentes aos substratos de FTO. Uma das características fundamentais para o desenvolvimento das CSSCs é a boa aderência para as suas camadas que contribuirá na resistência às fricções mecânicas que essas camadas gerarão entre si, após o fechamento da célula. Com isso, para a preparação das misturas contendo os nanotubos de titanatos e as nanopartículas de dióxido de titânio, de forma que estas tenham boa aderência aos substratos condutores, foram utilizadas as soluções de ácido acético e triton-x como descrito nas tabelas 4, 5 e 6. Além destes, um percentual de prata é adicionado às misturas com intuito de aumentar a condução elétrica e aderência das camadas nos vidros condutores. Como já descrito, as paredes dos nanotubos estão carregadas negativamente e o

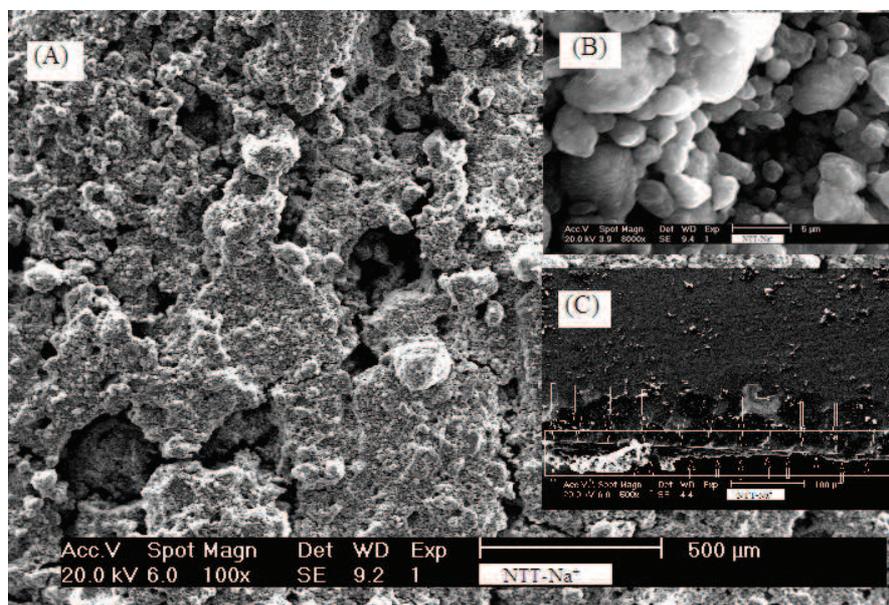
substrato de FTO possui característica de um semiconductor tipo n (carga negativa). Com isso há uma repulsão natural quando esses materiais entram em contato entre si. A adição da prata às misturas favoreceu a aderência, destas, ao vidro com FTO devido ao caráter positivo da prata que contribui para aderência das camadas com os vidros condutores que por sua vez têm caráter negativo. A prata utilizada nos experimentos foi extraída da tinta prata comercial, onde provavelmente outras poucas substâncias não analisadas neste trabalho poderão estar presentes.

Como observado na Figura 20 as três amostras com as camadas de TiO_2 , NTT-Na^+ e NTT-H^+ apresentam, visivelmente, superfícies rugosas, heterogêneas e irregulares. Estas características devem-se à técnica de deposição manual com baixo controle de aplicação. O modo manual em que se espalharam as misturas utilizando um bastão de vidro provocou uma distribuição desproporcional pela superfície dos vidros condutores. Esta distribuição irregular favoreceu o aparecimento de rachaduras e desníveis ao longo das camadas.

Dentre as três misturas depositadas, a mistura contendo o TiO_2 apresentou melhor distribuição sobre o vidro condutor. Além do caráter negativo dos nanotubos, a acredita-se que o tamanho maior dos grãos de óxido de titânio em relação aos nanotubos torna a camada de TiO_2 mais compacta e aderente ao substrato de FTO.

A Figura 39 mostra as imagens de MEV com diferentes ampliações das camadas de NTT-Na^+ depositadas pelo método de deposição manual. É possível observar na Figura 39 (A) que a camada apresenta um aspecto rugoso e irregular com alto grau de porosidade sustentando o que foi descrito anteriormente. Já a Figura 39 (B) mostra a imagem com ampliação de 8000 vezes da mesma camada com NTT-Na^+ . Com esse grau de ampliação é possível comprovar um aglomerado altamente poroso, característica conveniente para a aplicação nas CSSCs. Observa-se, também, que estas nanoestruturas se encontram menos compactas que as nanopartículas de TiO_2 o que favorece o contato com as moléculas do corante. Na Figura 39 (C) pode-se ver a imagem de MEV da espessura da camada de NTT-Na^+ que foi medida por este aparelho e apresentaram para diferentes regiões valores de 74 μm , 18,4 μm , 11 μm e 15 μm . Essas variações na espessura da camada sustentam a ideia de que a técnica de deposição manual desfavorece a produção dos filmes.

Figura 39 – Imagens de MEV de (A) - Camada de NTTNa^+ com 100x de ampliação, (B) - Camada com 8000x de ampliação e (C) - Espessura da camada de NTT-Na^+



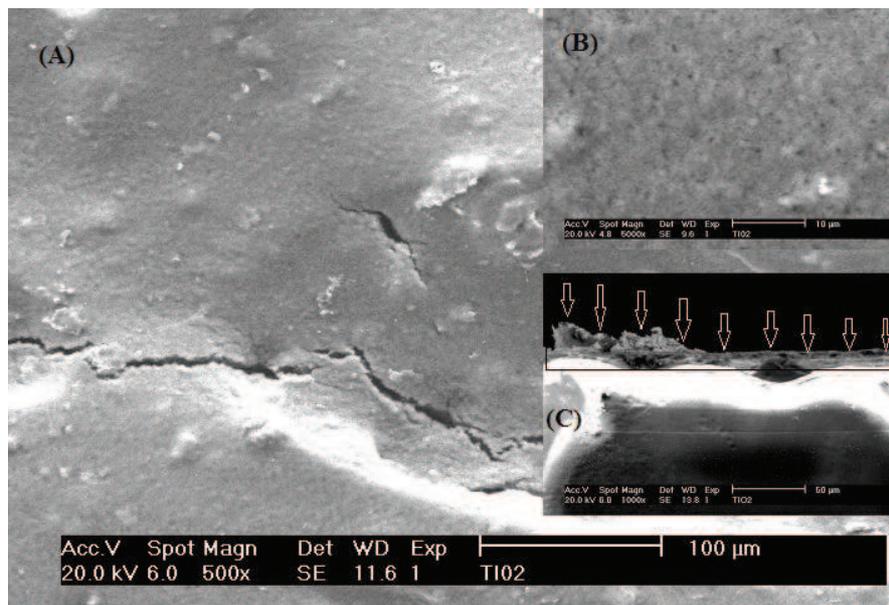
Fonte: Próprio autor (2013).

A Figura 40 mostra as imagens de MEV das camadas de TiO_2 com diferentes ampliações. Nesta figura é possível observar uma camada de TiO_2 compacta e pouco porosa quando comparada a camada com NTT-Na^+ .

Verifica-se claramente na Figura 40 (A) a presença de desníveis e grandes rachaduras ao longo da camada. Assim como nas outras camadas já mostradas, estas más formações são ocasionadas pela forma de deposição empregada. Por meio da Figura 40 (B) pode-se comprovar os aspectos compacto e pouco poroso da camada de TiO_2 já citados anteriormente. Em consequência disto esta camada pode ter menor capacidade de adsorção de corantes que as camadas com os titanatos nanotubulares. Neste sentido os nanotubos de titanato são melhores candidatos para a aplicação em células solares sensibilizadas por corantes.

Têm-se percebido que as características comuns a todas as camadas depositadas são a baixa homogeneidade, desníveis ao longo da camada e baixa aderência ao vidro condutor. A Figura 40 (C) mostra a imagem por MEV da espessura da camada de TiO_2 . Os valores de 10,4 μm , 13,8 μm , 11,5 μm e 9,98 μm foram medidos por este microscópio e por estas medidas é possível comprovar o que já foi descrito para as demais camadas, que há desníveis ao longo da camada de TiO_2 .

Figura 40 – Imagens de MEV de (A) - Camada de TiO_2 com 500x de ampliação, (B) - Camada com 5000x de ampliação e (C) - Espessura da camada de TiO_2



Fonte: Próprio autor (2014).

5.4.1 Aplicação da solução púrpura nas camadas de NTT-Na^+ , NTT-H^+ e TiO_2

A aplicação do corante sensibilizador nas camadas de NTT-Na^+ , NTT-H^+ e TiO_2 ocorreu por meio de gotejamento controlado. Controlado no sentido de que houve a contagem das gotas para as aplicações nas diferentes camadas e estimado suas quantidades em mL. Durante a aplicação foi observada a adsorção do corante através da superfície porosa de cada camada depositada. Foi observado que durante as aplicações, cada camada assumia uma coloração roxa. A Figura 41 mostra o resultado antes, durante e após a aplicação do corante por gotejamento.

Figura 41 – Processo e resultado da aplicação do corante por gotejamento sobre as camadas de NTT-Na^+ , NTT-H^+ e dióxido de titânio, (A) - sem corante (B) - durante a aplicação do corante e (C) - com corante



Fonte: Próprio autor (2014).

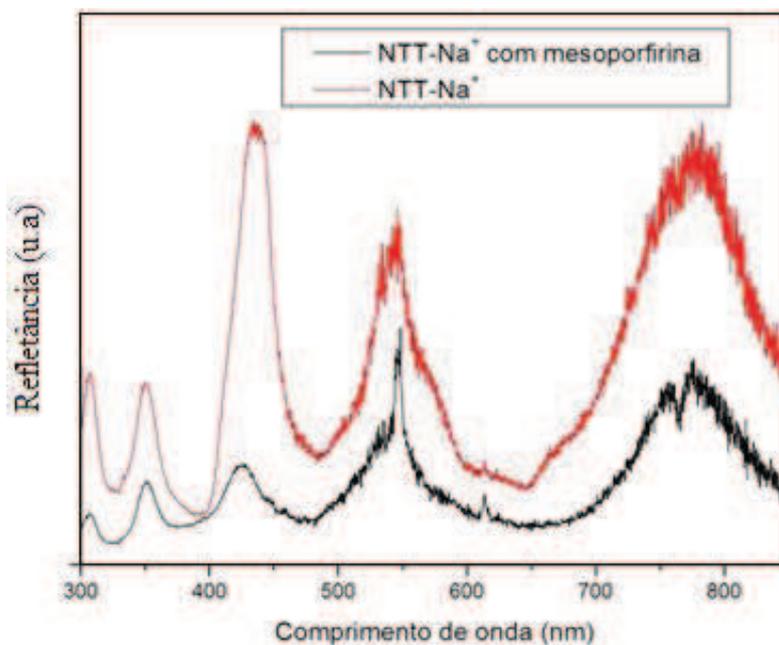
Pode-se observar pelas Figuras 41 (A) e 41 (C) que ocorreu uma mudança nítida na coloração das camadas após a adsorção da solução contendo mesoporfirina dissolvida. Durante as aplicações foi observado um processo de adsorção diferente para cada camada. Para cada camada foram utilizadas 20 gotas desta solução, sendo cada gota previamente estimada em 0,015 mL, portanto, estima-se que aproximadamente 0,3 mL da solução são dissolvidos em cada camada. A Figura 41 (B) mostra o processo de aplicação do corante, onde é possível visualizar a percolação do fluido por toda a camada. Observam-se na Figura 41 (C) algumas regiões mais claras na superfície das camadas e nas extremidades, regiões escuras de tonalidade púrpura. No momento da aplicação foi possível constatar que as camadas de nanotubos dissolvem a solução (mesoporfirina diluída em clorofórmio) de forma mais rápida que a camada de TiO_2 . Essas diferenças nos processos de adsorção creditam-se, principalmente, às diferentes estruturas e morfologias dos materiais que compõem as camadas depositadas. Como já citado nesta dissertação, as estruturas nanotubulares possuem áreas superficiais várias vezes maiores que as nanopartículas de TiO_2 .

5.4.2 Análise das medidas por Refletância das camadas de NTT- Na^+ , NTT- H^+ e TiO_2 com mesoporfirina e sem mesoporfirina dissolvida

As camadas de NTT- Na^+ , NTT- H^+ e TiO_2 , com corante e sem corante dissolvido, também foram analisadas por Refletância e verificados se após a adsorção do corante as camadas passaram a absorver mais na região do visível.

Vários autores^{35,60,63,66,67} têm relatado que os titanatos assim como o TiO_2 absorvem a luz, principalmente, na região do UV, porém, a região de absorção desses materiais pode ser ampliada com a adição de corantes que absorvam a luz na região do visível.

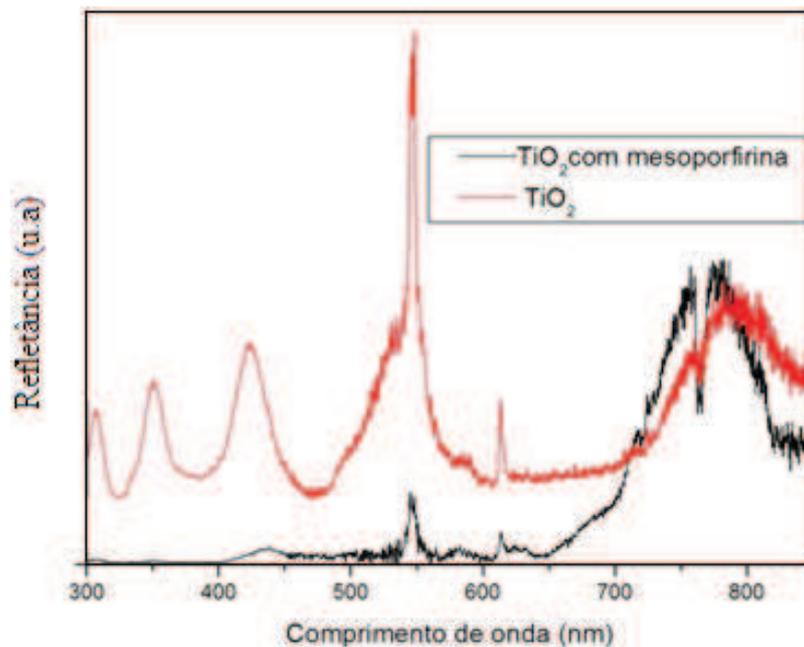
Nas Figuras 42 e 43 estão representadas as curvas de refletância das camadas de NTT- Na^+ e TiO_2 com e sem mesoporfirina e na Figura 44 estão as curvas de refletância das camadas de NTT- Na^+ , NTT- H^+ e TiO_2 com mesoporfirina. A partir da análise dos picos de reflexão é possível deduzir se as camadas passaram ou não a absorver melhor a luz visível após a adição da mesoporfirina como corante sensibilizador.

Figura 42 – Refletância da camada de NTT- Na^+ com e sem mesoporfirina

Fonte: Próprio autor (2014).

Da Figura 42 pode-se notar que todos os picos de refletância da camada de NTT- Na^+ com a mesoporfirina são menos intensos que os picos da camada de NTT- Na^+ sem a mesoporfirina. A mesoporfirina age como um corante sensibilizador fazendo com que a camada de NTT- Na^+ absorva melhor na região do visível. A literatura reporta que quanto menor a reflexão maior a transmissão ou absorção de um material. Como o NTT Na^+ são materiais que absorvem muito na região do UV sugere-se que a redução nos picos no intervalo de 400 nm - 650 nm para NTT Na^+ com mesoporfirina é devido a absorção nestas regiões, porém, uma análise por transmitância nos dará um novo parâmetro e conseqüentemente maior precisão nos resultados. Pode-se observar uma maior variação para refletância nos picos próximos a 435 nm e 550 nm o que sugere, também, que o corante pode está absorvendo mais nessas regiões.

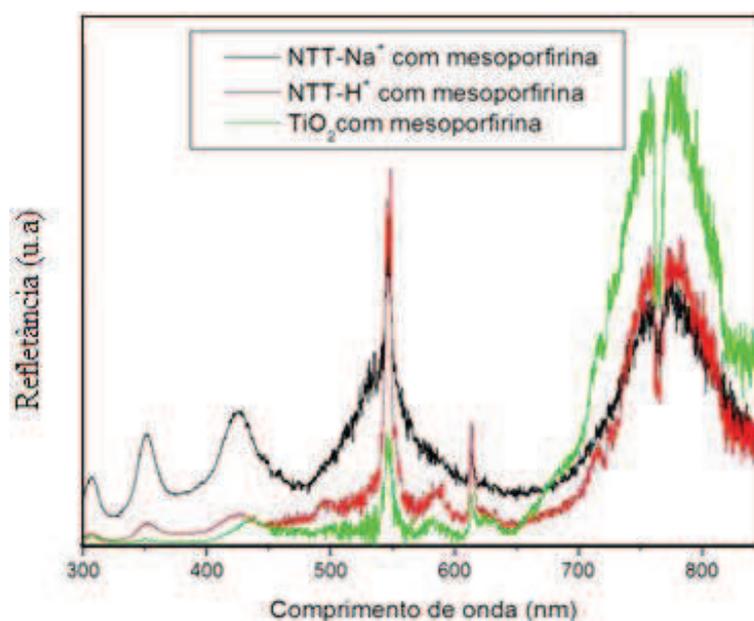
Figura 43 – Refletância da camada de TiO_2 com e sem mesoporfirina



Fonte: Próprio autor (2014).

Da Figura 43 Pode-se notar, também, que todos os picos de refletância da camada de TiO_2 com a mesoporfirina são menos intensos que os picos da camada de TiO_2 sem a mesoporfirina. As grandes reduções na refletância dos picos próximos a 430 nm, 550 nm e 620 nm pode significar uma maior absorção da luz nessas regiões.

Figura 44 – Refletância das camadas de NTT-Na^+ , NTT-H^+ e TiO_2 com mesoporfirina



Fonte: Próprio autor (2014).

Já na Figura 44 estão representadas as curvas de refletância das camadas de NTT-Na⁺, NTT-H⁺ e TiO₂ todas com mesoporfirina dissolvida. É possível analisar desta figura que os picos se sobrepõem com maiores variações de refletância da camada de NTT-Na⁺ nos picos próximos a 310 nm, 352 nm e 435 nm. É possível também observar três novos picos próximos a 575 nm e 635 nm para o TiO₂ e 580 nm para o NTT-H⁺ respectivamente. O surgimento destes novos picos pode estar associado à presença da prata nas camadas e até mesmo impurezas.

5.5 Células fotoeletroquímica

Finalmente, após o preparo de todas as partes que compõem as células, como descrito ao longo deste trabalho, os eletrodos (fotoeletrodos e contraeletrodos) foram fechados por meio de um eletrólito (Figura 23) e presos com grampos de pressão para reduzir o vazamento do mesmo. Para que houvesse o máximo possível de controle na avaliação das propriedades elétricas das três células confeccionadas, procurou-se utilizar a mesma quantidade de corante e eletrólito em cada célula já que estes dois formam parâmetros fundamentais no funcionamento das CSSCs. Como já citado, foram dissolvidos em cada camada de NTT-Na⁺, NTT-H⁺ e TiO₂ 0,3 mL do corante a base de mesoporfirina. Quanto ao eletrólito foram dissolvidos em cada uma destas camadas, 0,042 mL da solução. Além disso, procurou-se obter as mesmas dimensões para as camadas de carbono depositadas sobre os vidros de FTO. Obviamente, um controle detalhado se tornaria impossível, devido às técnicas manuais empregadas para obtenção de todas as partes das células.

A caracterização elétrica das células solares é sempre baseada em modelos de circuito elétrico que permitem estudar o comportamento elétrico das células iluminadas ou no escuro pelo uso de modelos matemáticos ou pela montagem de um circuito elétrico físico. Em ambos os casos, o circuito é montado da mesma forma que um circuito elétrico convencional, a diferença é que no lugar de uma bateria que fornece uma corrente elétrica constante tem-se uma célula solar, cuja corrente elétrica depende da intensidade de luz que incide sobre a célula. Numa condição ideal, quanto maior a intensidade da luz maior são V_{ca} (tensão de circuito aberto) e I_{cc} (corrente de curto circuito).³⁵

Com isso, depois de fechadas todas as células, as mesmas foram imediatamente levadas para realização das medidas de corrente de curto circuito (I_{cc}) e tensão de circuito aberto (V_{ca}) por meio de um multímetro digital. Estes dois

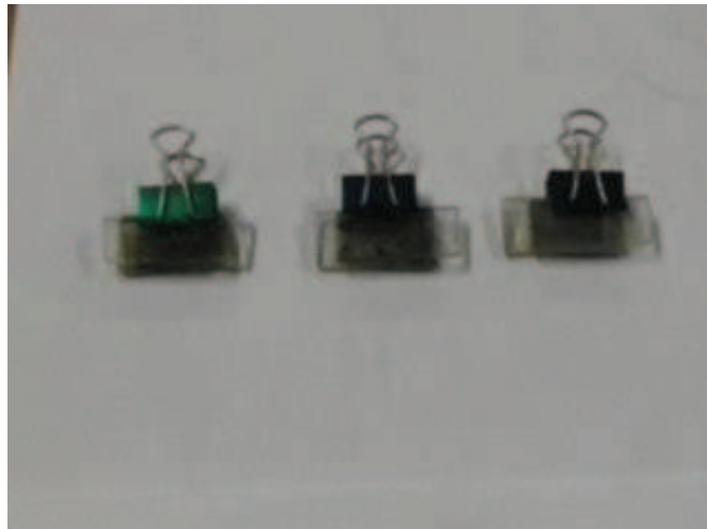
parâmetros são fundamentais, uma vez que a eficiência de fotoconversão depende diretamente destes valores como mostra a equação 12.

$$E = \frac{FF \times V_{ca} \times I_{cc}}{P_{inc}} \quad (12)$$

Onde, FF é encontrado pela razão entre a máxima potência de saída ($V_{máx.} \times I_{máx.}$) e o produto $V_{ca} \times I_{cc}$ e P_{inc} é o potencial de luz incidente.

As medidas foram realizadas tanto na presença quanto na ausência de luz natural. A corrente lida por um multímetro associada ao efeito fotovoltaico, devido à presença da luz, é denominada de fotocorrente. Porém, outra corrente associada ao processo eletroquímico da célula também pode ser lida mesmo na ausência da luz. Na Figura 45 estão mostradas as três células solares constituídas pelas camadas de NTT- Na^+ , NTT- H^+ e TiO_2 , todas seladas por meio de grampos de pressão.

Figura 45 – Células fotoeletroquímica



Fonte: Próprio autor (2014).

Mesmo os grampos que pressionavam as células não impediram o vazamento de corante e eletrólito pelas laterais dos vidros. O baixo isolamento das camadas das células contribuiu bastante para o baixo tempo de geração de corrente e tensão das mesmas que duraram poucas semanas. A rápida degradação e evaporação tanto do corante como do eletrólito são duas das causas que contribuem para o baixo rendimento destes dispositivos.

Para as três células foram medidas através do uso de um multímetro, algumas das principais propriedades elétricas que caracterizam essas células. Os valores de I_{cc} e V_{ca} para as três células foram coletadas considerando seus valores na presença de luz e seus valores no escuro. Para as medidas na presença de luz foi utilizada a radiação solar natural cujo potencial de radiação incidente (P_{inc}), em média, de 1258 W/m^2 foi medido por um solarímetro (Solar power meter ICEL Manaus SP-2000). Para as três células, as medidas foram realizadas no intervalo entre 14 h e 15 h. A Tabela 10 mostra as principais características elétricas das células de NTT- Na^+ , NTT- H^+ e TiO_2 após medidas por multímetro.

Tabela 10 – Características elétricas das células

Tipo de célula Caracte- rísticas elétrica	Célula com NTT- Na^+	Célula com NTT- H^+	Célula com TiO_2
Resistência elétrica	36 $\text{k}\Omega$	53 $\text{k}\Omega$	430 Ω
I_{cc} (Luz)	13 μA	7,6 μA	1,1 μA
I_{cc} (Escuro)	0,1 μA	0,0 μA	0,0 μA
V_{ca} (Luz)	370 mV	256 mV	1,6 mV
V_{ca} (Escuro)	0,2 mV	1,1 mV	0,3 mV
P_{inc}	1258 W/m^2	1258 W/m^2	1258 W/m^2

Fonte: Próprio autor (2014).

6 CONCLUSÃO

Tanto a síntese dos NTT- Na^+ a partir do TiO_2 anatase pelo método hidrotérmico alcalino quanto a reação de troca iônica originando os NTT- H^+ foram realizadas com êxito e isto foi comprovado pelos resultados de DRX e Raman das amostras medidas na forma de pó cuja morfologia tubular do NTT- Na^+ pôde ser mostrada na imagem por MET.

A adaptação realizada no sistema de aquecimento para a fabricação dos vidros condutores mostrou êxito, pois, como esperado, a cerâmica que recobre a resistência se manteve intacta protegendo as resistências das soluções altamente corrosivas e das altas temperaturas.

Na fabricação dos vidros condutores de FTO a técnica de spray pirólise mostrou-se capaz de produzir vidros condutores com baixa resistência elétrica (4,66-8,66 Ω/\square). Pelas imagens de MEV pôde se observar que o filme parecia está bem distribuído pelo vidro. Porém partículas maiores, possivelmente impurezas, em diferentes regiões do filme ocasionado pela técnica manual de deposição puderam ser responsáveis pela variação na espessura ao longo do filme. Os valores de refletância mostraram que os vidros produzidos têm boa aplicação no desenvolvimento de células solares, devido a sua boa transmitância e condutividade. Porém a técnica de deposição terá que ser aprimorada de forma a poder produzir filmes de FTO com maior condutividade e transparência.

Para deposição manual das camadas de NTT- Na^+ , NTT- H^+ e TiO_2 foi preciso preparar soluções pastosas a partir destes materiais e verificou-se que durante as preparações das pastas, quantidades diferentes do solvente ácido acético além de triton-X foram exigidos para obter uma solução viscosa o suficiente para aderir ao filme fino de FTO. Verificou-se baixa homogeneidade e adesão das camadas de NTT- Na^+ , NTT- H^+ e TiO_2 no substrato de FTO e isto pode ser justificado pela técnica de deposição e pelo fato dos NTTs possuírem cargas negativas, iguais às do substrato de FTO. A solução pastosa de TiO_2 mostrou melhor aderência ao vidro condutor que os NTTs (NTT- Na^+ e NTT- H^+), porém, ainda muito baixa. A adição da prata nos componentes das pastas foi necessária uma vez que a aderência e a condução das camadas foram melhoradas. A baixa homogeneidade das camadas também pôde ser comprovada pelas imagens de MEV, nelas é possível ver desníveis em diferentes regiões do filme o que justifica a variação na espessura do mesmo. Além disso, observou-se também um alto grau de porosidade o que tornam os nanotubos de titanatos fortes candidatos para

aplicação nas CSSCs (Células Solares Sensibilizadas por Corantes). Isto pôde ser comprovado em análise por refletância quando na presença da mesoporfirina como corante sensibilizador as camadas passaram a absorver melhor a luz na região do visível que as camadas sem o corante.

Como contraeletrodos para as três células foram utilizadas três camadas de carbono sobre os substratos de FTO por meio de atrito de um grafite comercial, técnica simples capaz de formar o semicondutor tipo p e realizar sua função catalizadora na célula solar sensibilizada.

Por fim com o fechamento das três células por meio de um eletrólito com par redox ($I_3^-/3I^-$) as mesmas foram levadas para caracterização elétrica que consistiu em medir com um multímetro, na presença e na ausência de luz natural, as correntes de curto circuito I_{cc} e voltagem de circuito aberto V_{ca} . A potência por unidade de área da radiação incidente nos testes foi, em média, de 1258 W/m^2 medido no intervalo entre 14 h e 15 h. Foi mostrado na Tabela 10 que a célula cujo fotoeletrodo composto de NTT- Na^+ sob luz natural de intensidade 1258 W/m^2 apresentou valores de corrente de curto circuito e tensão de circuito aberto maiores que os valores apresentados pelas células de NTT- H^+ que por sua vez teve estes valores maiores que os da célula de TiO_2 sob luz de mesma intensidade. Acredita-se que a alta resistência das células de NTT- H^+ e TiO_2 e uma menor adsorção do corante nestas camadas foram alguns dos fatores que contribuíram para suas menores eficiências de fotoconversão. Os resultados levam a acreditar que a camada mais porosa de NTT- Na^+ favoreceu uma melhor adsorção do corante e conseqüentemente um maior efeito fotoeletroquímico. Além do mais após a troca iônica o diâmetro do NTT- H^+ tende a reduzir o que diminui a capacidade de adsorção do corante nestes materiais quando comparado com seu precursor NTT- Na^+ . Já o TiO_2 por possuir menor capacidade de adsorção do corante na sua camada que os outros dois materiais, também, apresentou menores valores de corrente e tensão. Foi impossível acertar as causas das resistências das células uma vez que as mesmas são compostas por várias camadas e cada uma destas camadas merece uma investigação detalhada a cerca dos seus efeitos. Os resultados mostraram que os TiO_2 , NTT- Na^+ e NTT- H^+ passaram a absorver melhor a luz na região do visível na presença do corante o que leva a acreditar que a adição do corante favoreceu o alargamento do espectro de absorção destes materiais.

Em síntese, o método hidrotérmico alcalino se mostrou capaz de produzir nanotubos de titanato altamente homogêneo e a troca iônica do sódio pelo hidrogênio foi realizada com êxito por meio de lavagem em meio ácido. As três células solares

sensibilizadas pela mesoporfirina cujos fotoeletrodos continham os nanotubos sintetizados e o material precursor, apresentaram efeito fotovoltaico e produção de fotocorrente. A geração de maior corrente e tensão para as células contendo os nanotubos de titanato em relação à célula contendo o TiO_2 pode estar associada a uma menor recombinação nas camadas dessas células. Acredita-se que uma maior adsorção e um melhor caminho para os elétrons proporcionado pelos nanotubos, podem ser fatores significativos para o transporte dos elétrons.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimização do processo de síntese dos nanotubos de titanato de forma a produzir, em cada síntese, uma maior quantidade do produto sintetizado já que a pouca quantidade dos materiais sintetizados interfere na produção das células fabricadas;
- Controle do processo de aplicação da solução de FTO, minimizando os efeitos da aplicação manual, na tentativa de se melhorar a absorção da luz através do vidro condutor;
- Utilização de novos métodos de deposição das misturas contendo os NTT-Na^+ , NTT-H^+ e TiO_2 que façam com que estas nanoestruturas sejam depositadas de forma orientadas sobre o substrato de FTO melhorando o processo de adsorção e o transporte eletrônico;
- Produção de camadas com menor resistência elétrica por meio de dopagem das mesmas com metais de transição para promover a redução do *gap* ou deslocar a banda de absorção para a região do espectro solar, e diminuir a recombinação elétron-lacuna;
- Utilização de diferentes corantes verificando o mais adequado para a fotoconversão dos dispositivos em questão através da interação da molécula com a superfície do tubo (fisiosorção) e verificar se com a redução do *gap* poderá ser dispensado o uso de corantes;
- Substituir a forma de aplicação da camada com carbono no contraeletrodo por uma técnica mais apropriada;
- Testar os dispositivos fotovoltaicos por meio de equipamentos específicos para encontrar os parâmetros necessários para o cálculo da eficiência final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Júnior, A.S.; Filho, G.L.T. Série Energias Renováveis-Matriz energética brasileira. 1ª edição, p. 8, Itajubá, MG:FAPEPE, 2007.
- 2- Pacheco, F. Economia em Destaque-Energias Renováveis: breves conceitos. SEI, p.6-7, Salvador, 2006.
- 3- White P. O Mundo Sustentável das Energias Renováveis. Ed.001, p.3, São Paulo, 2011.
- 4- Molion, L.C.B. Energias Renováveis. ICAT/UFAL, Maceió-Alagoas, 2008.
- 5- Portfólio MPX-Grupo EBX. Energia Para o Desenvolvimento do Brasil. p.4,7, Fortaleza-Ceará, 2013.
- 6- All About Energy- Catálogo Oficial do Evento. O Maior Evento de Energias Renováveis da América Latina. p.26-35, Fortaleza-Ceará-Brasil, 2013.
- 7- Renergy Brasil. O Futuro da Nossa Matriz Energética. p.66, Fortaleza-Ceará, 2013.
- 8- Patrocínio, Antonio, O. T., e IHA, Neyde Y. Murakami. Em busca da sustentabilidade: células solares sensibilizadas por extratos naturais. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 3, 574-578, 2010.
- 9- Robertson, N. Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells. *Angewante Chemie International Edition*, v. 45, n. 15, p. 2338-2345, 2006.
- 10- Wongcheree, K., Meeyoo, V., Chavadej, S. Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 91,p. 566-571, 2007.
- 11- Nelson, J. “Continous-time random-walk model of electron transport in nanocrystalline TiO₂ electrodes”. *Phys. Rev. B*. 59, 1999.
- 12- Adachi, M. A, Murata, Y., Okada, I., Yoshikawa, S. “Formation of titânia nanotubes and application for dye-sensitized solar cells” *J. Electrochem. Soc.* 150, 2003.
- 13- Haroldo, G. O. Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea eletroassistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 2008.
- 14- Miranda, B.S. Preparação e Caracterização de Eletrodos de Titanatos Para Aplicação em Conversão de Energia Solar. Dissertação de Mestrado-2009, Instituto de Química, UNICAMP, 2009.
- 15- Kittel, C. Introdução à Física do Estado Sólido. 8ª ed.,Universidade da Califórnia, Berkeley-2005. Tradução, Instituto Militar de Engenharia- 2006.

- 16- Schimidt, W. Materiais Elétricos: condutores e semicondutores. 2^a ed. , v.1. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.
- 17- Feynman, Leighton, Sands. Lições de Física. v.3. California Institute of Technology- 2005. Tradução Bookman- Porto Alegre- 2008.
- 18- Freitas, F. E. Célula Solar de SnO₂/TiO₂ Preparada por “Spray” – Pirólise Ativada com Corante Orgânico. Ilha Solteira- SP-2006.
- 19- Esmeraldo, F.S. Desenvolvimento de uma Célula Solar Fotoeletroquímica Utilizando a Mesoporfirina como Sensibilizador Orgânico. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce, 2013.
- 20- Eisberg, R., Resnick, R. Física Quântica. Universidade da Califórnia-Santa Bárbara- 1974. Tradução- Rio de Janeiro-1979.
- 21- Jr, W. D. C. Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução. Editora LTC. p. 589, 2002.
- 22- Wilhelm, C.W.M.P. Desenvolvimento de um Sistema de Ensaios de Módulos Fotovoltaico. 2002. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre RS, 2002.
- 23- Nogueira, A. F. Células Solares de Grätzel com Eletrólito Polimérico. 2001. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- 24- Costa, S.V. Construção de Células Solares Sensibilizadas por Corante a partir de Nanoestruturas de ZnO obtidas por Método Hidrotermal –Universidade Federal do ABC, Santo André - SP, 2011.
- 25- Nogueira, A.F. Dissertação de Mestrado, Conversão de Energia Luminosa em Eletricidade Utilizando TiO₂/corante/Eletrólito Sólido Polimérico. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas-SP,1998.
- 26- Alves, J. Células Solares Nanoestruturadas Sensibilizadas por Corante, PUC-Rio, 2007.
- 27- Zhao, J., Wang, A., Green, M. A., Ferrazza, F. Novel 19.8% efficient honeycomb textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cell. Review Applied Physics Letters, Sydney-Austrália, v. 73, n. 14, p. 1991-1993, 1998.
- 28- King, R. R., Law, D. C., Edmondson, K. M., Fetzer, C. M., Kinsey, G. S., Yoon, H., Sherif, R. A., Karam, N. H. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. Applied Physics Letters, v. 90, 2007.
- 29- Falcão, V.D. Fabricação de Células Solares de CdS/CdTe. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.

- 30- Alves, O.L., Ronconi, C.M., Galembeck, A. Decomposição de precursores metalorgânicos: Uma técnica de obtenção de filmes finos. *Química Nova*, v.25, n.1, fev. 2002.
- 31- Rezende, S. M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. 2.ed. São Paulo: UFPe, 2004.
- 32- Chagas, F. C. M. *Células solares: Estrutura Semicondutor – Isolante – Semicondutor*. 1984. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1984.
- 33- Gopal K. M., Karthik S., Maggie P., Oomman K. V., Craig A. G. Use of Highly-Ordered TiO₂ Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters* Vol. 6, N^o. 2, 215-218, 2006.
- 34- Elangovan, E, Ramamurthi, K. Optoelectronic Properties of Spray Deposited SnO₂:F Thin Films For Window Materials in Solar Cells. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* , India, v. 5, n. 1, p. 45 – 54, 2003.
- 35- Lima, F.M. *Deposição de Dióxido de Estanho-Flúor (SnO₂:F) em Substrato Transparente para uso em Células Fotoeletroquímicas*. Universidade Federal do Ceará Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Fortaleza, 2013.
- 36- Nodari, F.M. *Propriedades Opto-Elétricas de Dispositivos Fotovoltaico em Bicamadas*. Universidade Federal do Paraná- Curitiba, 2005.
- 37- Borsenberger, P. M., Weiss, D. S. *Organic Photoreceptors For Imaging Systems* (Marcel Dekker, New York, 1993).
- 38- Spanggaard, H., Krebs, F. C. *Sol. Energy. Mater. & Solar Cells* 83, 125 (2004).
- 39- Gratzel, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dyesensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 164, p.3, 2004.
- 40- Milgrom, L. R., *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*. Oxford University Press Inc: New York, 1997.
- 41- Vieira, A. R. *Fundamentos em processos de energias renováveis*. Editora Academic Press, 2^a Edição, 2009.
- 42- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H. Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.*, v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 2010.
- 43- Szacilowski, K., Macyk, W., Drzewiecka-Matuszek, A., Brindell, M., Stochel, G. *Bioinorganic Photochemistry: Frontiers and Mechanisms*. *Chemical Reviews*, 2005, V. 105, N. 6, P. 2647-2694, 2005.
- 44- Kuang, D. *et al.* Stable dye-sensitized solar cells based on organic chromophores and ionic liquid electrolyte. *Solar Energy*, Freiburg, v. 85, p. 1189 – 1194, 2011.

- 45- Burschka, J. et al. Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, Salt Lake, v. 133, p. 18042 – 18045, 2011.
- 46- Nazeeruddin, M. K. Dye-sensitized solar cells: a brief overview. *Solar Energy*, Freiburg, v. 85, p. 1172 – 1178, 2011.
- 47- Yum, J. H. A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials. *Nature communications*, Londres, v.3, n. 631, p. 1 – 7, 2012.
- 48- Yella, A. *et al.* Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (ii/iii)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, Washington, v.334, n. 4, p. 629 – 633, 2011.
- 49- Marszalek, M. *et al.* Application of ionic liquids containing tricyanomethanide $[C(CN)_3]^-$ or tetracyanoborate $[B(CN)_4]^-$ anions in dye-sensitized solar cells. *Inorg. Chem.*, Minnesota, v. 50, p.11561 – 11567, 2011.
- 50- Sauvage, F. *et al.* Butyronitrile-based electrolyte for dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, Salt Lake, v. 133, p.13103 – 13109, 2011.
- 51- Liu, Y. *et al.* Cobalt redox mediators for ruthenium-based dye-sensitized solar cells: a combined impedance spectroscopy and near-ir transmittance study. *Journal of Physical Chemistry C*, Madison, v. 115, 2011.
- 52- Brosnan, D., Ghosh, R., McNeil, L.E., Rene L. Influence of ionic pretreatment on the performance of solid electrolyte dye-sensitized solar cells. Department of Physics and Astronomy, University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC 27599-3255, USA, 2012.
- 53- Athayde, P. L. Alteração controlada de interfaces entre óxidos condutores transparentes e polímeros conjugados em dispositivos fotovoltaicos por meio da deposição de nanocamadas. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- 54- Kavan, L. Optically transparent cathode for dye-sensitized solar cells based on graphene nanoplatelets. *Acsnano*, California, v. 5, n. 1, p. 165 – 172, 2011.
- 55- Kavan, L. *et al.* Graphene nanoplatelet cathode for Co(III)/(II) mediated dye-sensitized solar cells. *Acsnano*, California, v. 5, n. 11, p. 9171 – 9178, 2011.
- 56- Gratzel, M. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Matsuyama, v. 4, p. 145–153, 2003.
- 57- Kim, G.S., Seo, H.K., Godble, V.P., Kim, Y.S., Yang, O.B., Shin, H.S. Electrophoretic deposition of titanate nanotubes from commercial titania

- nanoparticles: Application to dye-sensitized solar cells. Chonbuk National University- Korea, 2006.
- 58-Feitosa, A.V. Estudo de Novos Corantes Naturais Fotoexcitáveis como Sensibilizadores em Células Solares. Universidade Estadual do Ceará- Fortaleza, 2011.
- 59-Gratzel, M. Solar Energy conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorganic Chemistry*, v. 44, p. 6841-6851, Switzerland, 2005.
- 60-Agnaldo, J. S.; Bastos, J.B.V.; Cressoni, J.C. and Viswanathan, G. M. Células Solares de TiO₂ Sensibilizado por corante. *Rev. Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 1, p. 77-84. 2006.
- 61-Gratzel, M., Cahen, D., Hodes, G, Guillemoles, J., Riess, I., Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*. v. 104, n.9, p. 2053-2059, 2000.
- 62-Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI), Cartilha sobre Nanotecnologia 1ª ed., Universidade de Campinas-Unicamp, 2010.
- 63-Ferreira, O.P. Nanotubos e Nanobastões de Óxidos e Sulfetos de Metais de Transição Obtidos via Sistemas Bidimensionais (Lamelares): Preparação, Caracterização e Propriedades. Campinas-SP, 2006.
- 64-Riboldi, B.M. Nanotecnologia: Fundamentos e Aplicações. Departamento de Física – Instituto de Geociências e Ciências Exatas Campus de Rio Claro, 2009.
- 65-Martins, P.R. Nanotecnologia, sociedade e meio ambiente. Segundo seminário internacional de Nanotecnologia-São Paulo, 2005.
- 66-Morgado, E. Jr. Estudo de titanatos nanoestruturados obtido por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino. Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, 2007.
- 67-Dmitry V. B., Frank C. Walsh. Titanate and Titania Nanotubes Synthesis, Properties and Applications. School of Engineering Sciences, University of Southampton, Southampton-UK, 2010.
- 68-Dresselhaus, M.S., Lin, Y.M., Rabin, O., Jorio, A., Souza, F. A.G., Pimenta, M.A., Saito, R., Samsonidze, G.G., Dresselhaus, G. Nanowires and nanotubes. *Materials Science and Engineering*, 2003.
- 69-Law, M., Goldberger, J., Yang, P. Semiconductor nanowires and nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, 2004.

- 70- Baik, J.M *et al.* High-yield TiO₂ nanowire synthesis and single nanowire field-effect transistor fabrication. *Applied Physics Letters*, 2008.
- 71- Yamada, M. *et al.* One-dimensional proton conductor under high vapor pressure condition employing titanate nanotube. *Electrochemistry Communications*, 2006.
- 72- Kolmakov, A. Moskovits, M. Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures. *Annual Review of Materials Research*, 2004.
- 73- Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991.
- 74- Baiju, K. *et al.* Effect of tantalum addition on anatase phase stability and photoactivity of aqueous sol-gel derived mesoporous titania, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2007).
- 75- Sivalingam, G. *et al.* Photocatalytic degradation of various dyes combustion synthesized nano anatase TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003.
- 76- Zhitomirsky, I. Cathodic electrosynthesis of titanium and ruthenium oxides. *Materials Letters*, 1998.
- 77- Hoyer, P. Formation of a titanium dioxide nanotube array. *Langmuir*, 1996.
- 78- Kasuga, T. *et al.* Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, 14:3160–3163, 1998.
- 79- Vanessa, R.B. Síntese e Fotosensibilização de Nanotubos de Titanatos. ISEL Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2011.
- 80- Silva, F.L.R. Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio. Universidade Federal de Minas Gerais Instituto de Ciências Exatas Departamento de Física, 2012.
- 81- Ito, S. *et al.* *International Journal of Photoenergy*. (2009) 517609.
- 82- Hodes, G. *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*. 139 (1992) 3136.
- 83- Shalan, A.E. *et al.* Controlling the microstructure and properties of titania nanopowders for high efficiency dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* 89 (2013) 469– 478, 2012.
- 84- Law, M., Greene, L.E., Johnson, J.C., Saykally, R., Yang, P.D. *Nature Mater.* 4 455—459, 2005.
- 85- Zhang, Q., Guozhong, C. Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Today* (2011) 6, 91—109, 2010.
- 86- Tereza B., Daniela P., Wei W., Peter O., Stanislav D., Xiaodong Z., Radomir K. Study of titanate nanotubes by X-ray and electron diffraction and electron microscopy. *Materials characterization* 87 (2014) 166 – 171, 2013.

- 87- Tanaka, K. *et al.* “*Photocatalytic degradation of mono, di and trinitro-phenol in aqueous TiO₂ suspension*”, *J. Mol. Catal.* 122, 1997.
- 88- Ylhäinen, E. K., Nunes, M. R., Silvestre, A. J., Monteiro, O. C. *Nature Mater*, submetido para *Sol. Stat. Sci.*, 2008.
- 89- Bavykin, D. V., Walsh, F. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009 (2009) 977.
- 90- Xiao, M. W., Wang, L. S., Wu, Y. D., Huang, J. J., Dang, Z. *Nanotechnology* 19, 2008.
- 91- Chen, Q., Du, G. H., Zhang, S., Peng, L. M. *Acta Cryst.* B58, 587, 2002.
- 92- Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. A*, 1976, 32, 751.
- 93- Jing W, Z. *et al.* TEM Study on the Formation Process of TiO₂ Nanotubes. *Chinese Chemical Letters* Vol. 14, No. 4, pp 419 – 422, 2003.
- 94- Rao, A. M., Richter, E., Bandow, S., Chase, B., Eklund, P. C., Williams, K. A., Fang, S., Subbaswamy, K. R., Menon, M., Thess, A., Smalley, R. E., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. *Nature Mater, Science*, 1997.
- 95- Ma, R., Bando, Y., Sasaki, T. *J. Phys. Chem. B*, 108, 2115, 2004.
- 96- Zhang, S., Peng, L.M., Chen, Q., Du, G. H., Dawson, G., Zhou, W. Z. *Phys. Rev. Lett.* 91, 256103, 2003.
- 97- Alessandra L., A., Andriely, B., Anelise, B., Cristiane, V., Daniela V. *Espectroscopia Raman*, 2006.
- 98- Thiago J. F. *Especialista de Produto PerkinElmer do Brasil*. São Paulo, 2010.
- 99- Bartolomeu C. Viana, Odair P. Ferreira, Antonio G. Souza Filho, Angel A. Hidalgo, Josué Mendes Filho, Oswaldo L. Alves. Highlighting the mechanism of the titanate nanotubes to titanate nanoribbons transformation. *J Nanopart Res*(2011)13:3259-3265 DOI 10.1007/s11051-011-0240-3 Research paper, 2011.
- 100- Giarola, M., Sanson, A., Monti, F., Mariotto, G., Bettinelli, M., Speghini, A., Salviulo, G. *Nature Mater, Science, Phys. Rev. B*, 81, 174305, 2010.