



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

Paulo Herbert França Maia Júnior

**Obtenção de um filme fino de FTO pela técnica de Spray-pirólise e
método Sol-Gel, para utilização em células solares orgânicas**

Fortaleza

2015

Paulo Herbert França Maia Júnior

Obtenção de um filme fino de FTO pela técnica de Spray-pirólise e método Sol-Gel, para utilização em células solares orgânicas

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 de Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Fabíola Leite Almeida.

Fortaleza

2015

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

-
- M186o Maia Júnior, Paulo Herbert França.
 Obtenção de um filme fino de FTO pela técnica de spray-pirólise e método sol-gel para utilização em células solares orgânicas / Paulo Herbert França Maia Júnior. – 2015.
 82 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, 2015.
 Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.
 Orientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.
 Coorientação: Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida.
1. Engenharia Mecânica. 2. Energia solar. 3. Células solares. 4. Geração de energia fotovoltaica. I. Título.

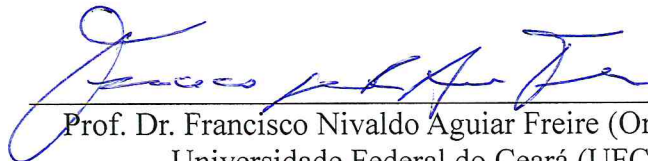
PAULO HERBERT FRANÇA MAIA JUNIOR

OBTENÇÃO DE UM FILME FINO DE FTO PELA TÉCNICA DE SPRAY-PIRÓLISE
E MÉTODO SOL-GEL PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES
ORGÂNICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em 27/04/2015

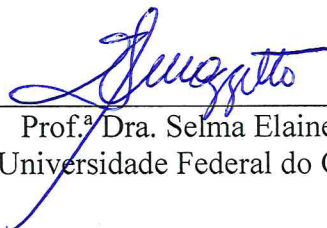
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof.ª Dra. Ana Fabíola Leite Almeida (Coorientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof.ª Dra. Selma Elaine Mazzetto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

À minha mãe Nair e a minha tia Noeme, por
me apoiarem nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof.^o Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire e a minha co-orientadora Prof.^a Dr.^a. Ana Fabíola Leite Almeida, por confiar, incentivar, orientar e apoiar.

Aos secretários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica: Valdir de Matos de Almeida Junior e a Juliana Arruda Lima.

A Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Cnpq) pela bolsa concedida.

Aos amigos por contribuírem com esta pesquisa: Francisco Marcone Lima, Álvaro Neuton, Hugo Aguiar, Aline de Cosmo Sena, Marcilio Dantas, Eufrásio, Samuel, João Paulo Costa do Nascimento, Jefferson Sales Mangueira, Felipe Sá Esmeraldo, Prof.^o Dr.^o. Antonio Sérgio Bezerra Sombra, Prof.^o. Willian Barcelos.

“Você é livre para fazer as suas escolhas, mas
prisioneiro das suas conseqüências.”

(Pablo

Neruda)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Corte transversal de uma célula fotovoltaica	2
Figura 2	Representação esquemática de uma célula solar de corante fotoexcitável	3
Figura 3	Representação da célula unitária de SnO ₂	5
Figura 4	Disposição de célula unitária do SnO ₂ em sítios octaédricos ocupados por átomos de oxigênios	5
Figura 5	Representação bidimensional da rede de silício	9
Figura 6	Bandas de energia em portadores do tipo n e tipo p	10
Figura 7	Método Sol-Gel – Hidrolise e Condensação	12
Figura 8	Tubo de Venturi	14
Figura 9	Tubo de Venturi com Fluxo de ar	15
Figura 10	Tubo de Venturi Aspergindo o Fluido	15
Figura 11	Esquema de Spray-Pirólise	16
Figura 12	Potenciostato / Galvanostato modelo PGSTAT302N Autolab	16
Figura 13	Ilustração de uma célula eletroquímica	17
Figura 14	Definição de Resistência Ôhmica	17
Figura 15	Gráfico de Corrente Alternada (i) e Tensão Alternada (u) com a Frequência por Tempo	18
Figura 16	Representação de Impedância por Meio do Diagrama de Nyquist	20
Figura 17	Representação da Impedância por Meio do Diagrama de Bode	20
Figura 18	Gráfico de Impedância num Resistor Ideal Sobre o Diagrama de Nyquist (R=1Ω)	22
Figura 19	Gráfico de Impedância de um capacitor ideal sobre o diagrama de Nyquist (C=1Ω, ω=0,16mHz - 10kHz).	23
Figura 20	Gráfico de Impedância de um indutor ideal sobre um diagrama de Nyquist (L = 1H, ω = 1μHz - 0,16Hz).	24

Figura 21	Elementos de Impedância Associados em Série	24
Figura 22	Elementos de impedância Associados em Paralelo	25
Figura 23	a) Representação da Associação de Elementos em Serie e Paralelo b) Diagrama de Nyquist para esta Associação.	25
Figura 24	Representação Esquemática do Método Sol-Gel	33
Figura 25	Estrutura da Mesoporfirina	34
Figura 26	Estrutura da Quitosana	35
Figura 27	Fluxograma de Deposição de FTO em Substrato de Vidro	36
Figura 28	Circuito equivalente para medição da célula solar.	39
Figura 29	a) Conexões da Célula com o Potenciostato; b) Fotokit Durante a Calibração dos Led's.	39
Figura 30	Curva de Absorção em Função do Comprimento de Onda do Filme de FTO	40
Figura 31	Curva de Absorção Óptica em Função da Energia do Filme de FTO	41
Figura 32	Difratograma de Raios-X da amostra de FTO	42
Figura 33	MEV e EDS da Amostra de FTO – Comprovação da Deposição do FTO no Substrato	43
Figura 34	MEV e EDS da Amostra de FTO – Comprovação da presença de Flúor na Amostra de FTO.	44
Figura 35	Método de Van der Pauw	45
Figura 36	Descrição de como Efetuar o Método de Van der Pauw	46
Figura 37	Montagem de Sistema de Aquisição de Dados por Método de Van der Pauw	46
Figura 38	Gráfico de Nyquist do Filme de FTO em Solução de NaCl 1M para Potencial de 0,1V, a) real, b) simulado, c) junção e d) Circuito Equivalente	48
Figura 39	Gráfico Bode Modulus, Indicando Todos os Potenciais de Anodização do Filme de FTO em solução de NaCl 1M	49

Figura 40	Gráfico de Mott-Schottky do Filme de FTO em Solução de NaCl 1M	49
Figura 41	Curva I vs. V e I vs. P para uma Célula Orgânica a 100 mW/cm ² no Simulador Solar	50
Figura 42	Curva I vs. V e I vs. P para Célula Orgânica a 100 mW/cm ² no Sol	51
Figura 43	Curva I vs. V e I vs. P para Célula Orgânica a 40mW/cm ² no FotoKit	51
Figura 44	Curva de J. vs. V. em Célula Solar Orgânica sob Influência de Led Azul Claro 505 nm de 0 a 74 mW/cm ²	52
Figura 45	Curva de Eficiência vs. Intensidade Luminosa e Voltagem de Circuito Aberto vs Intensidade Luminosa da Célula Solar Orgânica	52
Figura 46	Curva de Eficiência Quântica e Fator de Forma vs. Intensidade Luminosa da Célula Solar Orgânica	53
Figura 47	Curva de J vs. V em Célula Solar Orgânica sob a Influência de Led Azul Claro 505 nm com Intensidade Luminosa de 0 a 74 mW/cm ²	53
Figura 48	Eficiência e Voltagem de Circuito Aberto vs. Intensidade Luminosa da Célula Solar Orgânica	54
Figura 49	Curva de Máxima Corrente e Máxima Tensão vs. Intensidade Luminosa na Célula Solar Orgânica	54
Figura 50	Curva de J vs. V em Célula Solar Orgânica sob Influencia do Led Verde 530 nm com Intensidade Luminosa de 0 a 44 mW/cm ²	55
Figura 51	Curva de Eficiência e Voltagem de Curto Circuito vs. Intensidade Luminosa	55
Figura 52	Curva de J vs. V e P vs. V em Célula Solar Orgânica sob Influencia do Led Vermelho 655 nm com Intensidade Luminosa entre 0 e 100 mW/cm ²	56
Figura 53	Eficiência e Voltagem de Circuito Aberto vs. Intensidade Luminosa	56
Figura 54	Curva J vs. V e P vs. V em Célula Solar Orgânica sob Influencia do Led Branco com Intensidade Luminosa entre 0 e 147 mW/cm ²	57
Figura 55	Curva de Eficiência e Voltagem de Circuito Aberto vs. Intensidade Luminosa da Célula Solar Orgânica	57
Figura 56	Curva de Densidade de Corrente vs. Tensão dos Led's Verde,	58

Vermelho, Azul Claro e Branco na Célula Solar Orgânica

- Figura 57 Curva de Eficiência da Célula Solar Orgânica para cada Led: Verde, Vermelho, Azul Claro e Branco 58
- Figura 58 Curva de Eficiência Quântica da Célula Solar Orgânica para cada Led Verde, Azul, Vermelho e Amarelo 59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Sistemas semicondutores e ligas	8
Tabela 2	Definição e símbolo dos elementos elétricos e suas impedâncias	21
Tabela 3	Técnicas de Caracterização e suas Propriedades	26
Tabela 4	Tabela de Reagentes	31
Tabela 5	Tabela de Equipamentos	31
Tabela 6	Composição da Pasta de Titânio	33
Tabela 7	Preparação do Corante	34
Tabela 8	Composição da Amostra de FTO	43
Tabela 9	Composição da Amostra de FTO com presença de Flúor	44
Tabela 10	Dados colhidos na amostra de FTO	47
Tabela 11	Relação entre Frequência e Densidade de Portadores	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MSG	Método Sol-Gel
SnCl ₂	Cloreto de Estanho
NH ₄ F	Fluoreto de Amônia
HNO ₃	Ácido Nítrico PA
F	Flúor
HCl	Ácido Clorídrico
C ₂ H ₅ OH	Álcool Etílico (Etanol)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
DRX	Difração de Raios-X
Uv-vis	Medidas do Ultravioleta ao Infravermelho próximo
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
TiO ₂	Óxido de Titânio
TCO (ou OTC)	Óxido Transparente Condutor
SnO ₂ :F	Óxido de Estanho dopado com Flúor
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
E _g	Energia de <i>Band-Gap</i> ou Banda “Proibida”
Si	Silício
Ge	Germânio
GaAs	Arseneto de Gálio
U	Potencial
I	Corrente

R	Resistência
Ω	Ohm
t	Tempo
Ω	Frequência
Z	Impedância
Z'	Impedância real
Z''	Impedância Imaginária
φ	Ângulo de Fase
j	Número Complexo
R _r	Reatância Indutiva
X _r	Reatância Capacitância
arctg	Arco Tangente
C	Capacitor – Capacitância de Faraday
L	Indutor
λ	Comprimento de onda
C _H	Dupla camada de Helmholtz
dQ	Carga armazenada
dE	Varição de potencial
C _G	Dupla camada de Gouy-Chapman
C _S	Capacitância de Superfície
C _{CE}	Capacitância de carga espacial
ε	Constante dielétrica do material
ε_0	Permissividade elétrica no vácuo
q	Carga do elétron
N _D	Densidade de portadores de carga

A	Área do material
E	Potencial aplicado
E_{BP}	Potencial de banda plana
k	Constante de Boltzmann
T	Temperatura absoluta
h	Constante de Planck
VOCP	Voltagem de Circuito Aberto

RESUMO

O crescente interesse no uso de novos materiais e aplicações destes, para sistemas fotovoltaicos tem sido uma constante preocupação da comunidade científica nos últimos anos. O presente trabalho tem por objetivo principal, a obtenção, caracterização e testes de fotoatividade de células solares fotovoltaicas constituídas de filmes finos de SnO₂ dopados com flúor, os filmes foram depositados pela técnica de “spray-pirólise” e pelo método Sol-Gel em substrato de vidro. Neste trabalho vidros de microscopia com dimensão de 2,5 x 7,5 cm x 1 mm, são usados como matrizes para os substratos condutores ou óxidos condutores transparentes (OCT's). Estes vidros possuem resistência elétrica e transmitância adequadas para confecção de células solares fotoeletroquímicas ativadas por corantes. Além de tornar os vidros condutores é feita a deposição de uma camada de óxido de titânio, preparação de eletrólito e corante, montagem e caracterização das células. O substrato condutor possui um filme de dióxido de estanho dopado com flúor (SnO₂:F), a deposição é feita com o auxílio de um compressor e uma pistola aerográfica sobre o vidro à temperatura de 600°C a partir de uma solução feita pelo método Sol-Gel (MSG). Como técnicas de caracterização foram usados: difração de raios-x (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), Uv-Vis e método de Van der Pauw. O vidro condutor apresenta transmitância 80% (400 nm – 800 nm). A célula com corante mesoporfirina apresenta $V_{ca} = 0.34$ V e $I_{cc} \sim 150\mu A$. Os resultados experimentais obtidos dessas células poderão contribuir para o desenvolvimento de protótipos que possam ser utilizados comercialmente na captação de energia solar e sua conseqüente transformação em energia elétrica.

Palavra-chave: Filmes Finos, Spray-pirólise e Óxidos Transparentes Condutores

ABSTRACT

The growing interest in the use of new materials and applications thereof, for photovoltaic systems has been a constant concern of the scientific community in recent years. This work has as main objective, obtaining, characterization and photoactivity testing photovoltaic solar cells made of thin SnO₂ doped fluoride films deposited by the technique of "spray-pyrolysis" and the sol-gel method on glass substrate. This glass microscope working with dimensions of 2.5 x 7.5 x 1 mm are used as matrices for the conductive substrates or transparent conductive oxides (TCO's), these materials have appropriate electrical resistance and transmittance for the manufacture of photoelectrochemical solar cells activated by dyes. To this end, in addition to making the conductive glass is made depositing a layer of titanium oxide, dye and electrolyte preparation, assembly and characterization of the cells. The conductive substrate has a film of tin dioxide doped with fluorine (SnO₂: F). deposition is performed with the aid of a compressor and a spray gun on the glass at a temperature of 600 ° C from a solution made by sol-gel method (MSG). How characterization techniques have: x-ray diffraction (EDX), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), UV-Vis, Van der Pauw method. The conductive glass has transmittance ~ 80% (400 nm - 800 nm). The cell with mesoporphyrin dye has $V_{AC} = 0,34$ V and $I_{sc} \sim 150\mu A$. The experimental results obtained from these cells may contribute to the development of prototypes that can be used commercially in the capture of solar energy and its consequent transformation into electricity.

KeyWords: Thin Film, Spray-pyrolysis and Transparent Conductive Oxides

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Célula de TiO ₂ nanocristalino ativada por corante ou célula de Grätzel	3
1.2	Panorama Geral	3
2	Objetivos Gerais	6
2.1	Objetivos Específicos	6
3	Revisão Bibliográfica	7
3.1	Materiais Semicondutores	7
3.1.1	Semicondutores Intrínsecos	8
3.1.2	Semicondutores Extrínsecos	9
3.2	Método Sol-Gel	10
3.2.1	Hidrólise e Condensação	11
3.2.2	Formação do Gel	12
3.2.3	Secagem	13
3.3	Filmes Finos	13
3.4	A Técnica de <i>Spray</i>	14
3.4.1	<i>Spray</i> -pirólise	15
3.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	16
3.5.1	Elementos Elétricos - Componentes da Impedância	21
3.5.2	Impedância em um resistor	21
3.5.3	Impedância em um capacitor	22
3.5.4	Impedância em um indutor	23
3.5.5	Elementos em serie e paralelo - componentes do circuito elétrico.	24
3.6	Técnicas de Caracterização	26
3.6.1	Caracterização por Uv-Vis	26

3.6.2	Método de Van der Pauw	26
3.6.3	Difração de Raios-X (DRX)	26
3.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	27
3.6.5	Caracterização Fotoeletroquímica	27
3.6.6	Cálculo de parâmetros físico-químicos – Potencial de banda plana (E_{BP}) e densidade de portadores de cargas (N)	29
3.7	Eletrólito Gel (Polimérico)	30
4.	Metodologia	31
4.1	Materiais e equipamentos utilizados	31
4.2	Métodos de preparação	32
4.2.1	Limpeza das lâminas	32
4.2.2	Método Sol-Gel (MSG)	32
4.2.3	Pasta de Óxido de Titânio	33
4.2.4	Escolha e Preparo do Corante	34
4.2.5	Preparo do Eletrólito	35
4.3	Métodos de Deposição	35
4.3.1	Filmes por <i>Spray-pirólise</i>	35
4.3.2	Óxido de Titânio	36
4.3.3	Corante	37
4.3.4	Eletrólito Gel	37
4.3.5	Contra-Eletrodo	37
4.4	Fechamento da Célula	38
4.5	Testes com as Células	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Caracterização do Filmes	40

5.1.1	Uv-Vis	40
5.1.2	DRX	42
5.1.3	MEV e EDS	43
5.1.4	Van der Pauw	45
5.1.5	Impedância	48
5.2	Caracterização das células	50
5.2.1	Fotoeletroquímica	50
6	CONCLUSÃO	60
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1. Introdução

As células solares sensibilizadas por corantes foram estudadas e desenvolvidas na década de 80 pelo professor Michael Grätzel [1] e colaboradores da Escola Politécnica Federal em Louzane (Suíça). Estas células vêm sendo estudadas desde então, por todo mundo devido as suas características de conversão de energia solar em elétrica, indo em contra partida as células comerciais de silício que são caras devido a sua pureza, tão necessária pra a construção dessas células. Em 1991, O'Regan e Grätzel[1] desenvolveram uma célula fotovoltaica a partir de dióxido de titânio (TiO_2) nanocristalino, descrevendo um baixo custo de produção e eficiência de aproximadamente 11%. Estas células ainda não são comercializadas em larga escala, mas são alvos de estudos de muitos pesquisadores espalhados pelo mundo, trabalhando com diferentes parâmetros, para obter uma célula solar mais eficiente ou de menor custo.

O Meio Ambiente vem sofrendo processos naturais de transformação com o passar do tempo, tais como inundações, secas, avalanches, terremotos, erupções vulcânicas, entre outros, desde antes do início da vida humana na Terra. Segundo Pires [2], estes processos, exceto o vulcanismo e tectonismo, passaram a ter sua frequência, intensidade e local de ocorrência associados a mudanças ambientais contemporâneas, tais como o aquecimento global e a poluição da atmosfera.

O Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas divulgou que o planeta está aquecendo e atribui o aquecimento ao aumento na concentração de gases do efeito estufa [3]. A queima de combustíveis fósseis é uma das principais causas das emissões de dióxido de carbono na atmosfera, segundo a Organização Mundial de Meteorologia [4].

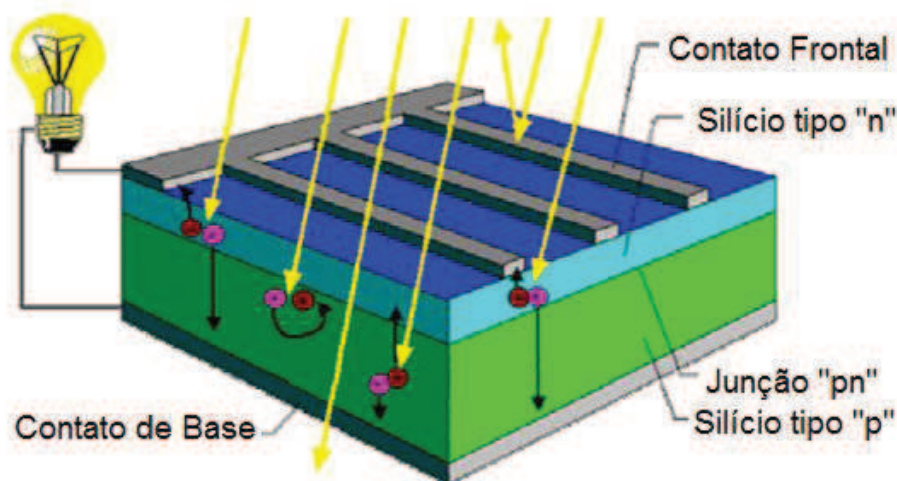
Cerca de 80% da matriz energética mundial está baseada em recursos não renováveis. Além dos aspectos ambientais e de segurança do armazenamento e queima do petróleo, sua obtenção apresenta riscos de acidentes ambientais graves como os vazamentos ocorridos no Golfo do México em 2010 e o ocorrido na Bacia de Campos em 2011. A queima de carvão ou lenha exige a remoção de florestas, que causa desertificação e suprime a capacidade de seqüestro de carbono, além da poluição atmosférica gerada com a queima, com a emissão de gases do efeito estufa [4].

O momento pede uma mudança de paradigmas na matriz energética mundial, em que o foco deve estar na sustentabilidade, baseado na utilização racional e planejada dos recursos naturais, dando preferência aos recursos renováveis. As energias eólica, geotérmica, hidráulica e solar são boas alternativas aos combustíveis fósseis, porém, ainda são fontes mais caras de energia do ponto de vista econômico. Aumentar a eficiência e reduzir o custo de produção dos dispositivos de obtenção de energias limpas são os maiores desafios para uma reestruturação da matriz energética.

A energia solar fotovoltaica é limpa e abundante, em países como o Brasil as células solares de silício apresentam eficiência elevada ($\sim 24,5\%$) [5] devido a qualidade da exposição solar. A conversão de energia nas células solares se dá por meio do efeito fotovoltaico que existe na junção semicondutora [6]. Numa célula típica, o semicondutor é

um monocristal de silício onde o processo de absorção de luz e separação de cargas que ocorre simultaneamente. Esse efeito ocorre quando a luz excita os elétrons para níveis elevados de energia, saindo das ligações covalentes e deixando buracos (lacunas) em seu lugar no cristal. Na tentativa de evitar a recombinação dos elétrons nos buracos usa-se silício com alto grau de pureza, o que torna caro o processo de obtenção do mesmo. Uma ilustração pode ser observada na Figura 1.

Figura 1 - Corte transversal de uma célula fotovoltaica.



Fonte: www.cresesb.cepel.br/tutorial_solar.htm

Uma configuração promissora proposta na literatura [1,5-7] tem sido muito estudada. Filmes de TiO_2 , sensibilizados por corante de bupiridil-rutênio [5,8] ou até mesmo corantes orgânicos. Os corantes sintéticos possuem alguns problemas, sua síntese é difícil, pois utiliza metais raros em sua composição, por este motivo o uso de corantes orgânicos tem sido muito estudado e incentivado pela comunidade acadêmica.

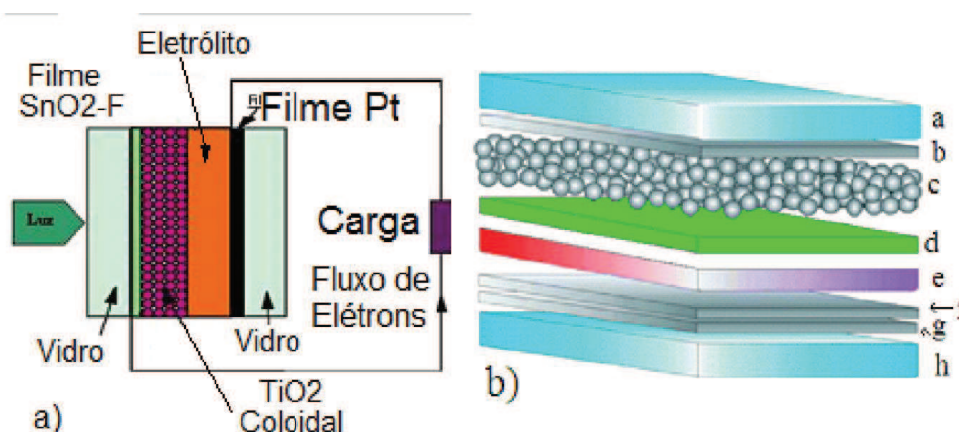
O óxido de titânio é um semicondutor do tipo n, isto significa que ele possui excesso de cargas negativas na camada de condução, porém para que o elétron seja ejetado da camada de valência para a de condução, é necessário muita energia, e esta se dá na faixa do ultravioleta, mas este tipo de energia representa menos de 10% da energia do sol, por este motivo faz-se a adição de um corante que absorva uma maior faixa do espectro solar [9].

Neste tipo de célula, a luz é absorvida pelo corante e este está ligado quimicamente ao óxido de titânio que foi depositado sobre um óxido transparente condutor (TCO) [9]. O corante ao ser excitado pela luz ejeta elétrons para a camada do semicondutor (denomina-se injeção de elétrons). O fato da estrutura do oxido ser porosa facilita o transporte dos elétrons para a camada condutora, eles são coletados ao mesmo tempo em que a carga positiva é transferida do composto orgânico para o eletrólito, que funciona como um doador de elétrons, após passar por uma carga ele será coletado num contra eletrodo e o eletrólito se recombina voltando a sua forma original. Quando fechado o circuito, energia elétrica continua é gerada, na Figura 2 temos uma ilustração do processo acima descrito.

Um dos componentes mais importantes das células é o corante, pois este elemento é fotoexcitável, o princípio de funcionamento das células é baseado nele. Determinam uma resposta espectral e características de absorção, porém ainda não apareceram estudos que caracterizassem a natureza dos estados oxidados dos corantes. Cerca de 900 corantes sintéticos já foram desenvolvidos. Todavia esses corantes apresentam semelhanças estruturais físicas e químicas, e somente uma fração dos mesmos apresentam características úteis como fotoexcitáveis em Células Solares de Corantes Sintéticos [10,11].

A célula de Grätzel é composta por semicondutor com camadas de óxido condutor transparente (OCT) e dióxido de titânio (TiO_2); corante fotossensibilizador, eletrólito redox e contra-elétron; tendo como suporte substrato transparente. Basicamente, o processo de geração da fotocorrente elétrica na célula de Grätzel é devido à absorção de energia (luz), proveniente do sol ou de uma fonte artificial, pelo corante, ver Figura 2a. O par redox (I^+/I_2) tem a função de regenerar o corante fotossensibilizador e assim tornar o processo de geração de fotocorrente reversível.

Figura 2 - Representação esquemática de uma célula solar de corante fotoexcitável



Fonte: www.bath.ac.uk/chemistry/electrochemistry/gratzel.htm

1.1. Célula de TiO_2 nanocristalino ativada por corante ou Célula de Grätzel

A célula de Grätzel, como anteriormente citado, é o dispositivo de conversão de energia que utiliza camadas de óxido condutor transparente (OCT) na forma de filme fino, nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), corante sensibilizador (S), eletrólito e contraelétrodo. As camadas são confinadas em um substrato transparente, ver Figura 2b. (onde: a – Substrato transparente, b – óxido condutor transparente, c – dióxido de titânio, d – corante, e – eletrólito, f – grafite ou platina, g – óxido transparente condutor, h – substrato transparente). Diversos outros grupos no mundo atualmente pesquisam a possibilidade de aplicação desta tecnologia em substituição às células de silício.

O filme fino de dióxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) depositado sobre substrato transparente (ST) é um dos materiais utilizados como eletrodo transparente na em célula fotovoltaica de filme fino. Ele assim como os demais semicondutores do tipo

óxidos condutores transparentes (OCT) exibem geralmente alta transmitância na região do visível e alta condutividade elétrica. O uso do dióxido de titânio (TiO_2) é explicado por apresentar características como fator de rugosidade alto, transferência de carga muito rápida e eficiente na interface formada pelo óxido e as moléculas do corante adsorvidas em sua superfície.

O TiO_2 além de ser aplicado em dispositivos fotovoltaicos é também utilizado na fotodegradação de poluentes orgânicos, sensor de gás entre outros. Ele possui banda proibida com valores aproximadamente entre 3.0 eV e 3.2 eV, absorvendo na região do ultravioleta. No entanto, às propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dele permitem a imobilização de dopantes, orgânicos e inorgânicos, na sua superfície. Se o dopante usado apresentar fotossensibilização na região do visível, o sistema TiO_2 :dopante apresenta absorção espectral na região visível.

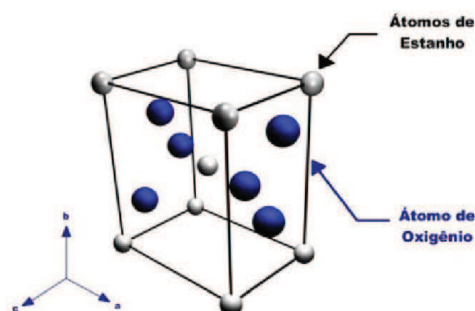
O TiO_2 , que é branco, possui seu subnível d completo, de forma que não absorve em nenhuma região do espectro visível. Mas, se for adicionado a ele algum íon cromóforo (dopante), é possível a obtenção de cores variadas, como consequência do desdobramento dos orbitais d. Isso pode criar níveis de energia dentro da banda gap, proporcionando um estreitamento entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), facilitando a promoção do elétron para o nível de maior energia. Além do uso em dispositivos fotovoltaicos, os OCT's são também usados como contato transparente em displays, refletor térmico, produção de nanotubos orgânicos e inorgânicos.

Filmes finos de OCT são depositados sobre substrato através de técnicas, tais como deposição química a vapor, evaporação reativa, solução de crescimento (precipitação controlada), sol-gel, "spray pyrolysis", entre outras. Filmes de TiO_2 , na forma de nanopartículas ou nanotubos, são preparados por técnicas, tais como, *doctor blade*, sol-gel, *sputtering*, *silk screen*, sol-gel, eletrodeposição, deposição química a vapor, entre outras.

1.2. Panorama Geral

O subsolo brasileiro possui importantes depósitos minerais. Partes dessas reservas são consideradas expressivas quando relacionadas mundialmente. Segundo Farias [12], o Brasil apresenta-se como segundo maior produtor mundial de estanho na forma de cassiterita, cujas reservas possuem mais de 170.000 toneladas. Fato esse impulsionador das pesquisas envolvendo a utilização do Sn em diferentes métodos para obtenção de materiais cerâmicos capazes de substituir materiais tradicionais em diferentes processos industriais. Munnix [13] afirma que o SnO_2 apresenta estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo, (conforme observado na Figura 3), com grupos pontual e espacial $P4_2/mnm$.

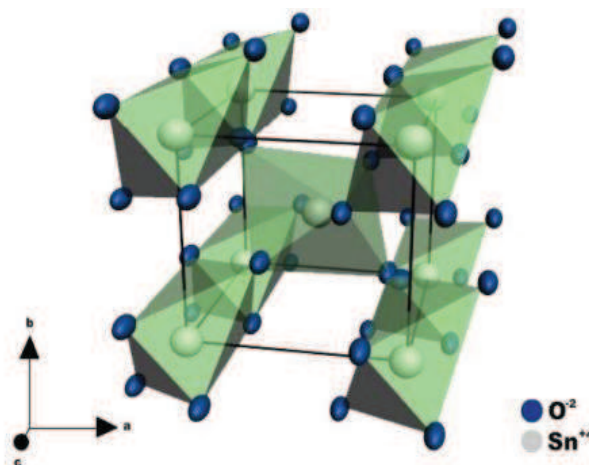
Figura 3 - Representação da célula unitária de SnO₂.



Fonte: Gomes [14]

De acordo com Oliveira [15], essa estrutura é composta por 2 átomos de estanho e 4 átomos de oxigênio, sendo que cada átomo de estanho é rodeado por um octaedro distorcido de seis átomos de oxigênio, e cada átomo de oxigênio tem três estanhos como vizinhos mais próximos, dispostos nos vértices de um triângulo aproximadamente equilátero (Figura 4). Porém, de acordo com relato de Hou [16], se um íon 3d substitui o íon estanho, uma distorção axial é introduzida em consequência do raio atômico e carga diferente.

Figura 4 - Disposição de célula unitária do SnO₂ em sítios octaédricos ocupados por átomos de oxigênios.



Fonte: Gomes [14]

Bernardi afirma que o método Sol-Gel (MSG) para a preparação de novos materiais vem sendo usado com frequência na última década, pois o mesmo apresenta inúmeras vantagens em relação aos métodos convencionais. Isso se dá por que o MSG produz uma mistura homogênea de cátions em nível atômico, filmes e fibras géis que possuem grande importância tecnológica. Uma das vantagens mais atrativa desse método é a obtenção de complexos homogêneos com alto grau de pureza, que podem ser sintetizados a baixas temperaturas, possibilitando a síntese de óxidos com propriedades bem definidas [17].

2. Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo principal depositar sobre um substrato de vidro camadas de SnO₂ dopado com Flúor (FTO), por uma solução menos agressiva, pois a mesma não possui em sua composição ácido clorídrico (HCl) como em outros trabalhos conhecidos e difundidos na literatura.

2.1. Objetivos Específicos

- Melhorar o processo de deposição de FTO;
- Melhorar a transmitância e a resistência do filme de FTO;
- Testar o corante denominado mesoporfirina no sistema montado;
- Caracterizar o substrato condutor utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios-X, Uv-Vis e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE);
- Analisar as células solares obtidas, em vários comprimentos de onda.

3. Revisão Bibliográfica

Edmond Becquerel em 1839 descobriu o funcionamento básico das células solares baseadas no efeito fotovoltaico. O material utilizado nas células são semicondutores que se caracterizam pela presença de distintas bandas de Valência (BV) e na banda de condução (BC). Entre elas há uma banda proibida de energia ou bandgap (E_g) [18].

3.1. Materiais Semicondutores

Semicondutores possuem condutividade elétrica entre condutores e isolantes, são caracterizados por serem sólidos cristalinos, via rota química os elementos semicondutores podem ser alterados e assim sua capacidade de controlar uma corrente pode ser aumentada. O processo de condução nos sólidos depende do movimento dos elétrons, que depende diretamente da estrutura eletrônica do material [19].

Por isso nos semicondutores os portadores móveis, são os elétrons da banda de condução e os buracos ou lacunas da banda de valência. Para que haja uma melhor compreensão da diferença entre estas categorias, é necessário que se faça a introdução do conceito de bandas. A banda de valência é o resultado do recobrimento e recombinação entre os orbitais de valência dos átomos individuais, enquanto que a banda de condução é o resultado do recobrimento ou recombinação entre os orbitais mais elevados parcialmente preenchidos ou vazios [19].

Observa-se que para que ocorra condução de eletricidade através de um material, é preciso que haja portadores de cargas móveis. Assim, os elétrons na banda de valência estão ligados aos seus respectivos átomos, e por tanto não podem desenvolver essa função, mas os elétrons na banda de condução são capazes de se mover através do material, e assim conduzir eletricidade [19].

O “*Bandgap*” ou banda proibida, nome que se dá a diferença entre as bandas, se for superior a 6 eV determina um material isolante, e se estiver entre zero e 3 eV temos um semicondutor.

Na tabela 1 são apresentados varios semicondutores e ligas, representados pela quantidade de elementos formadores.

Tabela 1 - Sistemas semicondutores e ligas

Classificação		Exemplos
Elementares		Si, Ge
	Binários	GaAs, InP, GaSb, AlP, AlSb, GaN, GaP, InAs, InSb
Compostos III-V	Ternários	$Al_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}P$, $GaAs_xP_{1-x}$
	Quaternários	$In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$
	Binários	ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdTe, CdSe, HgS
Compostos II-VI	Ternários	$Hg_xCd_{1-x}Te$

Fonte: o autor

3.1.1. Semicondutores Intrínsecos

Semicondutores intrínsecos são formados por elementos puros da família IV (família do carbono) ou por combinações as quais a media dê IV(família III e V, família II e VI), em geral possuem um grau de cristalinidade elevado. Para Jacobus [19] os semicondutores intrínsecos (puros) baseiam-se na teoria das “bandas de energia” que, por sua vez, se justifica através de conceitos de Mecânica Quântica e de Mecânica Estatística.

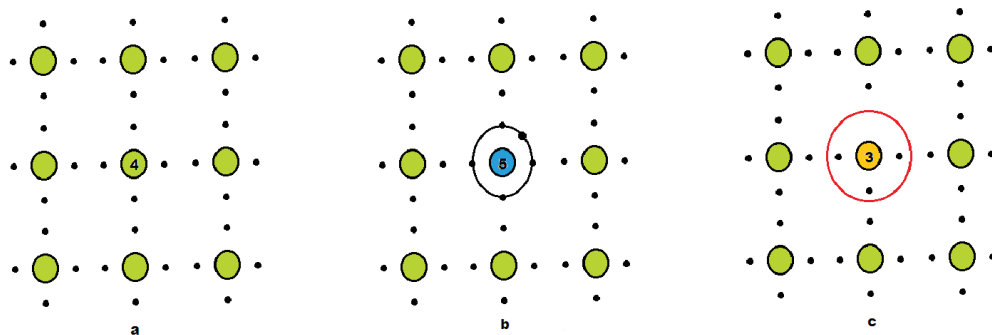
Se comparados com os metais os semicondutores intrínsecos possuem baixa concentração de portadores, a excitação térmica ou óptica resulta na condução elétrica, conhecido como geração térmica de portadores. O número de elétrons e lacunas gerados, são sempre iguais por este processo. Visto que o processo de movimentação de cargas é o resultado da transição eletrônica através do “gap” que separa as bandas. O seu produto é uma constante dada pela lei de ação das massas [19].

Esta condutividade acontece a temperaturas elevadas, por isso os elétrons migram da banda de valência por excitação térmica. Todavia, se a temperatura for muito elevada o acumulo de cargas pode ser muito grande e o comportamento será de um não-condutor. Disso conclui-se que a temperatura influencia no numero de portadores. O ideal é que a banda proibida seja pequena, pois facilitará que os elétrons da banda de valência recebam um acréscimo de energia e possam migrar para a banda de condução. Este fato afirma que a taxa de geração de portadores é uma função da temperatura com a largura da energia de *gap* [19].

3.1.2. Semicondutores Extrínsecos

Os semicondutores extrínsecos são formados por adição de impurezas (dopagem), a presença dessas impurezas é o que favorece a condução por alteração do número de portadores. Segundo Jacobus [19] as impurezas dos elementos das famílias IIIA e VA constituem dopantes para semicondutores elementares como Si e Ge. Com relação a semicondutores compostos e similares como GaAs, o autor afirma que as alterações da concentração de portadores podem ser obtidas por elementos das colunas II, IV e VI da tabela periódica. A Figura 5 é um exemplo de representação bidimensional de uma rede de silício adicionada de átomos impuros. Neste caso, o átomo de fósforo é chamado de átomo doador, porque ele doa um elétron para a banda de condução, assim pode ser dito que este elétron está localizado em um nível doador (Figura 6). Adicionando átomos doadores, pode-se aumentar a densidade de elétrons na banda de condução. Na Figura 5b um átomo de fósforo substitui um de silício. Quando os semicondutores são dopados com átomos doadores diz-se que este é um semiconductor do tipo n, porque os portadores de cargas negativas estão em maior número que os portadores de cargas positivas (ou buracos, lacunas) [20].

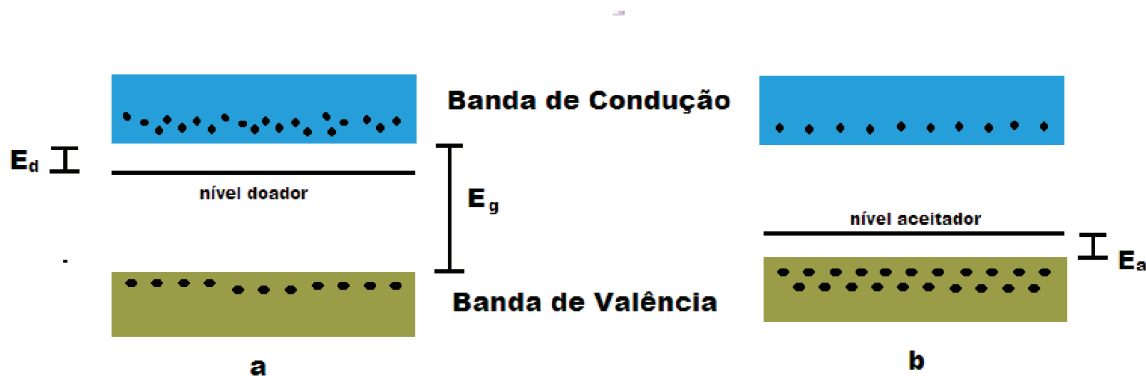
Figura 5 - Representação bidimensional da rede de silício.



Fonte: o Autor

Na Figura 5c, há a representação de átomos de silício dopados com alumínio, este possui apenas três elétrons na banda de valência. Neste caso há falta de um elétron na rede, isto torna fácil para o alumínio roubar o elétron do silício mais próximo, isto cria um “buraco” na banda de valência. Pode-se observar que empregando pouca energia térmica os elétrons passam para a banda de condução do cristal, aumentando a concentração n de elétrons resultando em um aumento na taxa de recombinação dos portadores e consequentemente, uma redução na concentração das lacunas. Ressalta-se que no caso dos semicondutores extrínsecos do tipo “n” e “p” a condutividade é mais elevada comparada aos semicondutores intrínsecos, sendo caracterizada por um processo específico de condução via elétron ou buraco [21].

Figura 6 - Bandas de energia em portadores do tipo n e tipo p.



Fonte: o Autor

3.2. Método Sol-Gel

O método sol-gel teve seu início a algumas décadas, porém os seus produtos só ganharam importância nos últimos tempos. Em 1846, Ebelmen [22] desenvolveu um composto através do método Sol-Gel, o tetraóxido de silício. Descreveu o preparo deste, a partir do SiCl_4 e etanol, após o processo de gelatinização obtendo assim um sólido transparente.

Ao fim da década de 60 e início de 70, as indústrias que trabalhavam com cerâmica começaram a interessar-se pelo método sol-gel. Entretanto, somente após demonstrarem que compostos sólidos podiam ser produzidos pela secagem desses géis, verificou-se uma grande expansão na aplicação deste método em várias áreas da tecnologia, como no desenvolvimento de condutores, semicondutores, adsorventes cromatográficos, sensores e biosensores, cerâmicas magnéticas, filmes supercondutores, revestimentos ópticos e catalisadores.

No final dos anos 70 muitos grupos de pesquisa aplicaram o MSG (Método Sol-Gel) na preparação de corpos monolíticos de sílica usados como pré-formas para fabricar de fibras ópticas [23,24], enquanto o grupo do Prof. Sakka mostrou a possibilidade de preparar fibras diretamente a partir de géis [23,24]. Remarcável desenvolvimento nesta área ocorreu em meados da década de 80, quando o grupo do Prof. Schmidt [25] preparou materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações químicas primárias entre cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas. Esses compósitos e copolímeros têm atraído a atenção de químicos orgânicos, inorgânicos e especialistas em macromoléculas. Do ponto de vista acadêmico, um grande esforço tem sido dedicado ao entendimento dos aspectos fundamentais relacionados ao MSG [23-25].

Nos últimos tempos, tivemos um crescimento significativo no interesse pelo método sol-gel, pois os materiais obtidos por este demonstram alta pureza, homogeneidade e temperatura de obtenção inferior, se comparados a aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de revestimentos. O processo sol-gel consiste em uma metodologia de preparação de materiais, partindo originalmente de precursores moleculares, no qual uma

rede coloidal de óxidos pode ser obtida via reações de polimerização inorgânicas. Estas reações se processam em solução, e o termo Sol-Gel, descreve a síntese de óxidos inorgânicos em via úmida. O termo sol definiu uma dispersão de partículas coloidais estáveis em um líquido. A união entre as partículas, pelo processo de crescimento e agregação, pode levar à desestabilização da dispersão coloidal, formando géis ou precipitados. O gel pode ser visto como sendo o sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios [26].

O gel coloidal é obtido após a aglomeração das partículas, devido à alteração das condições físico-químicas da suspensão, enquanto que o gel polimérico é produzido a partir de dispersões, onde são promovidas reações de polimerização. O método sol-gel possui vantagens na preparação dos materiais, pois permite realizar sínteses a baixas temperaturas evitando a decomposição térmica das espécies imobilizadas, além de reduzir o risco de contaminação e a perda de componentes voláteis. Além disso, consiste na obtenção de produtos com alta pureza e materiais homogêneos, uma vez que a homogeneidade final dos materiais preparado é obtida em escala molecular. O MSG é versátil porque é possível manipular de forma simples a textura, estrutura, configuração, composição e até as características químicas das matrizes obtidas, como o volume e a distribuição do tamanho dos poros. A produção de cerâmicas com variadas formas e configurações geométricas: filmes, pós, monólitos, placas, fibras. A característica principal do MSG envolve a síntese de uma rede polimérica inorgânica por reações químicas em solução a baixas temperaturas, geralmente de 25 a 100 °C. As principais etapas que ocorrem neste método são: hidrólise, condensação, gelatinização e secagem [27].

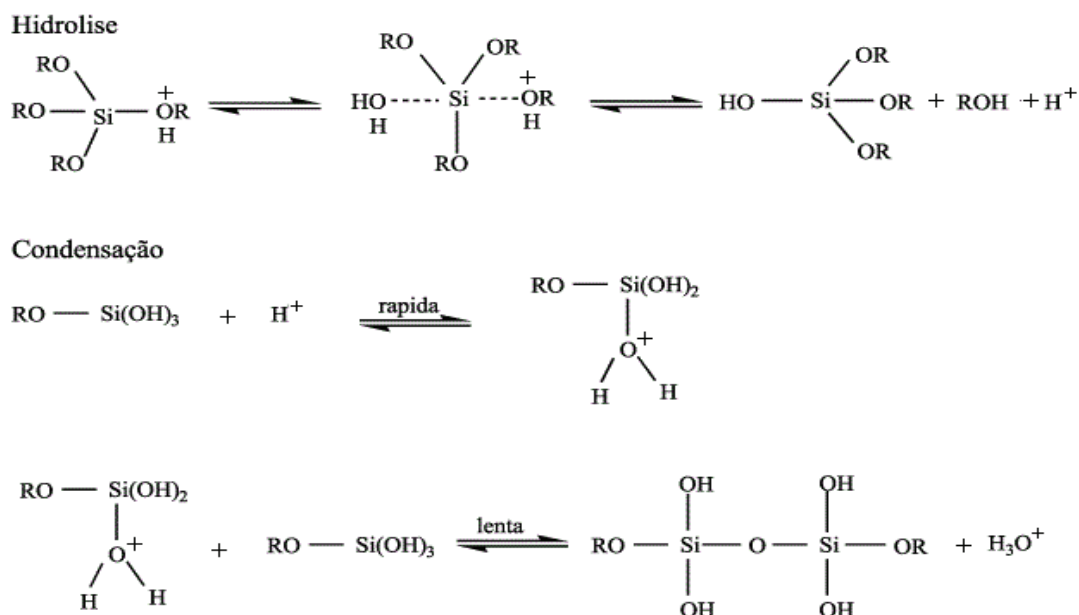
3.2.1. Hidrólise e Condensação

No início do MSG, temos a reação química de um precursor que contem o cátion a ser convertido em óxido, representado por M. Podendo estar na forma de cloreto ou acetato sendo aqui representado por X, um grupo alquila descrito como ROH e x como o estado de oxidação descrito na equação (1). Teremos então, a formação de um alcóxido metálico em meio ácido.



O alcóxido em presença de água promove uma hidrólise e posterior recombinação do grupo alquila, como demonstrado na Figura 7.

Figura 7 – Método Sol-Gel – Hidrolise e Condensação.



Fonte: O Autor

A contínua formação deste processo de condensação, dos grupos hidroxilo, nos leva à polimerização das moléculas originando cadeias cada vez maiores e/ou mais ramificadas, ou seja, a formação de oxopolímeros e em seguida os óxidos hidratados. E dependendo de fatores como pH, temperatura, velocidade de agitação e da cinética da condensação, podem ocorrer precipitação ou geleificação.

3.2.2. Formação do Gel

À medida que as reações começam a evoluir, os monômeros formados começam a colidir entre si, formando ligações em ponte, entre ligantes oxo, hidroxilo e alcóxidos residuais. Portanto esses monômeros continuam crescendo em tamanho chegando a macro partículas, que geram cadeias e redes que se estendem através do meio líquido transformando-se em um agregado de dimensões macroscópicas, o gel [25].

Pode-se identificar as características da geleificação através de uma alteração significativa do material. Essa alteração do material é definida como uma suspensão coloidal que se transforma em gel pelo estabelecimento de ligações entre partículas ou espécies moleculares, levando a formação de uma rede tridimensional. Por isso o gel adquire algumas propriedades elásticas e a sua viscosidade aumenta. Os aspectos fundamentais envolvidos nesta transição podem ser descritos a partir da termodinâmica dos fenômenos críticos de crescimento e agregação [26].

A geleificação de matérias sol-gel pode também ocorrer após o sol ser depositado em um substrato, tornando possível a obtenção de materiais com formas determinadas. Assim a geleificação ocorre por evaporação rápida do solvente, como acontece na preparação de filmes finos ou fibras. Portanto, a estrutura final do gel é definida na etapa de

geleificação, e os processos seguintes, como envelhecimento e secagem, serão condicionados pela estrutura do gel formado nesta etapa [26].

3.2.3. Secagem

O processo de secagem envolve a remoção da fase líquida intersticial do gel, constituída por solventes e sub-produtos de baixo peso molecular originados pelas reações de hidrólise e condensação, e pode ser dividido em uma sequência de eventos que ocorrem no material: encolhimento progressivo e densificação;

A princípio, ocorre uma redução de volume do gel, o que equivale ao volume do líquido perdido por evaporação, e a interface líquido-vapor permanece na superfície exterior do material. Esse volume reduzido do líquido expande-se de forma a cobrir a superfície sólida para evitar a criação de interfaces sólido-vapor de maior energia; essa tensão exercida no líquido é suportada pela rede do gel, provocando a sua contração. Devido à contração não uniforme que ocorre no material, podendo levar à fragmentação do gel. O aparecimento da tensão decorre não apenas de diferenças locais no coeficiente de expansão, mas também da ação de forças capilares, que operam quando os poros começam a esvaziar, uma interface líquido-gel se desenvolve em forma de menisco dentro dos poros [27].

O sistema, inicialmente bastante fluido (sol), tem sua viscosidade aumentada, a medida que a reação de condensação/hidrólise evolui e o solvente evapora formando o gel. Durante o envelhecimento e secagem do gel ocorre uma larga variedade de mudanças físicas e químicas em sua rede. Elas podem ser classificadas como policondensação que é responsável pelo aumento da conectividade da rede ocorrendo assim uma sinérese (encolhimento do gel com expulsão do solvente); coalescência (aumento do tamanho dos poros e redução da área superficial) e segregação (separação de fases). E para melhor compreender as alterações envolvidas durante a secagem, considera-se o gel uma estrutura porosa. A rede do gel é deformada pelas forças de capilaridade, as quais causam o seu encolhimento, expulsando o líquido dos poros. A resistência da rede aumenta devido à maior densidade de empacotamento da fase sólida e se torna suficiente para resistir a mais encolhimento. Nestas condições, as forças de capilaridades elevadas são incapazes de comprimir ainda mais o gel. Os poros começam então a se esvaziar. E dessa forma o processo de secagem é finalizado [27].

3.3. Filmes Finos

O filme fino ou película, é uma camada de um material que apresenta espessuras geralmente na faixa de frações de nanômetros até 1 μ m. Os componentes eletrônicos semicondutores e os revestimentos ópticos são os maiores beneficiários do desenvolvimento deste material. Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes.

Normalmente as propriedades do material na forma de filme diferem das propriedades do mesmo material na sua forma maciça devido à influência da superfície. Por outro lado as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição. Um dos aspectos mais interessantes do processo sol-gel é o fato do sol fluido, antes de sofrer geleificação, permitir a preparação de filmes finos de uma forma simples e

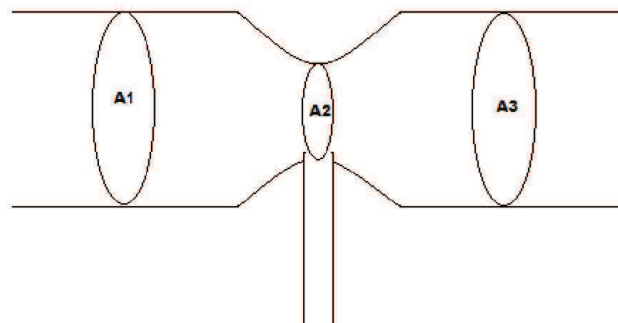
econômica, sendo possível o controle preciso da microestrutura do filme depositado, do volume e tamanho de poro, da espessura e da área superficial [28].

Os filmes finos são a configuração tecnologicamente mais importante, constituindo uma área primordial nas aplicações do processo sol-gel pelas suas inúmeras utilizações na óptica, na eletrônica e no desenvolvimento de sensores. As técnicas mais utilizadas para deposição de filmes sol-gel são a imersão, ou dip-coating, e a rotação controlada, ou spin-coating (SC). Em ambos os casos, a microestrutura do filme depende da velocidade de imersão e rotação, da dimensão e da extensão da ramificação das espécies em solução antes da deposição, e das velocidades relativas de condensação e evaporação durante a deposição do filme. Portanto, o controle destes fatores permite o controle da porosidade da matriz polimérica obtida [28].

3.4. A Técnica de *Spray*

Esta técnica é usada há muitos anos, ela se utiliza de um efeito de diferença de pressão, este efeito é conhecido como “Efeito de Venturi”, que nada mais é do que passar ar comprimido (ou outros gás) por um tubo de diâmetro conhecido, sendo este reduzido de forma suave para diminuir os efeitos de turbulência para um diâmetro menor, como mostra a Figura 8.

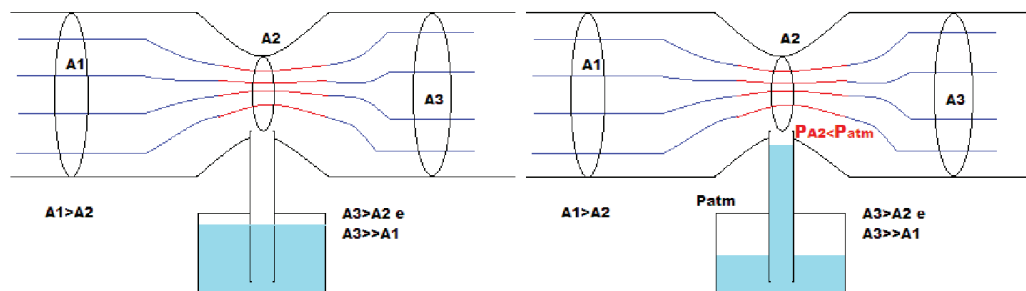
Figura 8 Tubo de Venturi.



Fonte: o Autor

Na área A1 temos uma zona de alta pressão, quando o fluido passa para a área A2 ele sofre uma redução na pressão e um aumento na velocidade do fluido, porém como neste local temos uma zona de baixa pressão é necessário que a pressão seja compensada, e como há um furo neste local pressão é compensada puxando ar através deste furo, se houver um fluido de maior densidade abaixo do tubo que entra no tubo de Venturi este será sugado até o topo do tubo no início da área A2, conforme a Figura 9.

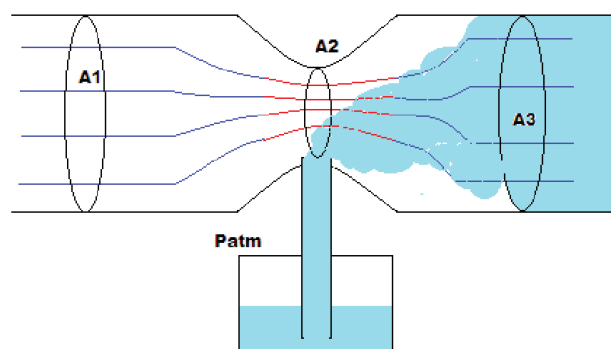
Figura 9 Tubo de Venturi com Fluxo de ar.



Fonte: o Autor

Então o fluido será aspergido através da área A3 (Figura 10).

Figura 10 Tubo de Venturi Aspergindo o Fluido.



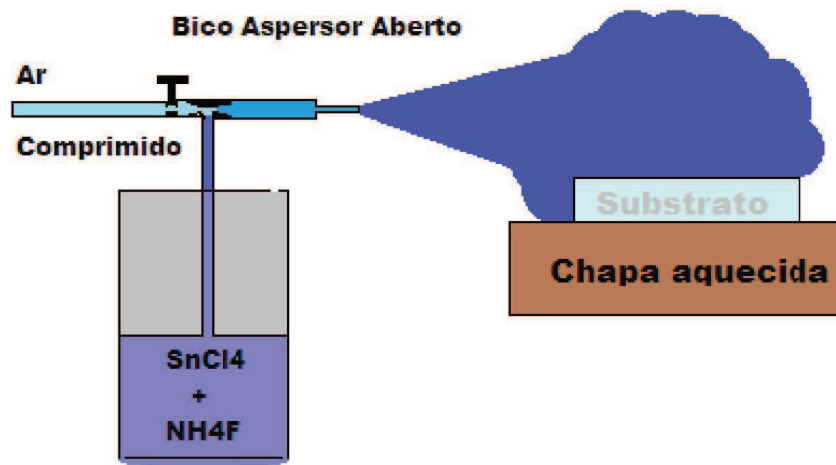
Fonte: o Autor

3.4.1. *Spray-pirólise*

Esta é uma técnica utilizada para aplicar filmes finos em substratos, que consiste em aquecer o mesmo até uma temperatura adequada de trabalho, e isto varia conforme cada experimento.

Uma vez que se tenha atingido a temperatura de deposição, usa-se um aparelho de spray, ou pistola aerográfica com o auxílio de um compressor, para aspergir a solução sobre o substrato, isto deve ser feito diversas vezes (Figura 11). Equipamentos mais simples podem ser empregados no processo, tais como: borrifador manual (este pode substituir o aerógrafo e o compressor), porém a qualidade da deposição pode ser reduzida, pois nestes equipamentos a aspersão é ineficiente.

Figura 11 Esquema de Spray-Pirólise.



Fonte: o Autor

3.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é um método de análise, que nos últimos tempos vem sendo utilizado na caracterização de processos eletroquímicos. O método acarreta em medidas com relativa rapidez e materiais distintos. E o melhor de tudo a EIE não é uma técnica destrutiva, por tanto, esta é uma das técnicas mais indicadas para experimentos *in-situ*.

A técnica de (EIE), ou somente Impedância Eletroquímica, consiste na aplicação de um potencial elétrico variável, através de um potenciostato/Galvanostato em uma célula eletroquímica e a medição da resposta, na forma de corrente elétrica, desta célula a esta excitação[29].

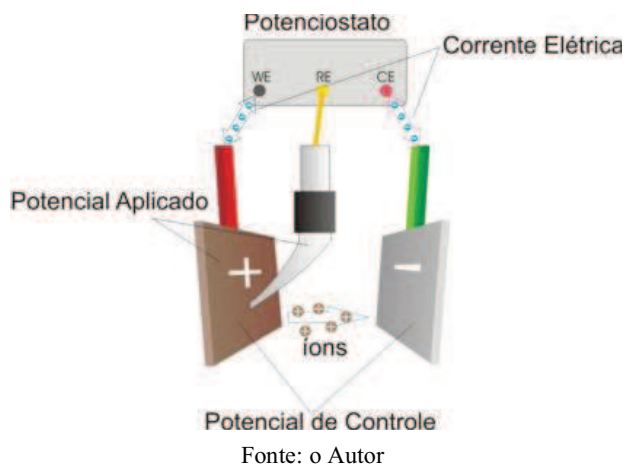
Figura 12 Potenciostato / Galvanostato modelo PGSTAT302N Autolab.



Fonte: o Autor

O arranjo experimental é ilustrado na Figura 13 onde a frequência do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho pode variar de alguns poucos *mili hertz* (10^{-3}) até *quilohertz* (10^3).

Figura 13 Ilustração de uma célula eletroquímica.



A descrição da Lei de Ohm diz que: o potencial (U) que passa sobre um condutor metálico, é proporcional, em temperatura constante, ao fluxo elétrico de corrente através do condutor (I) a Figura 14 ilustra a definição de Resistência Ôhmica [30].

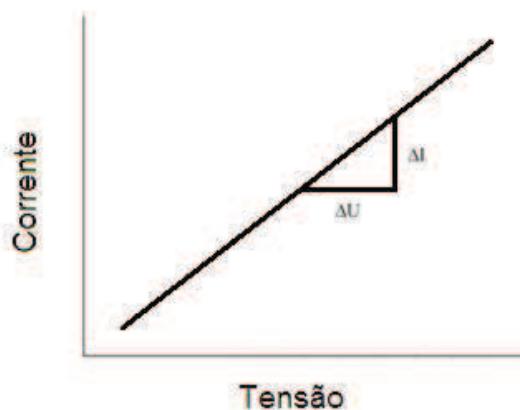
$$U \sim I \quad (2)$$

Onde:

$$I = \frac{U}{R} \quad (3)$$

$$R = \frac{\Delta U}{\Delta I} \quad (4)$$

Figura 14 – Definição de Resistência Ôhmica.



Fonte O autor

A constante proporcional vem a ser a resistência elétrica, conhecida como R . A unidade utilizada vem a ser $1 \text{ Ohm} = 1 \Omega = 1 \text{ V.A}^{-1}$. As definições de uma resistência ideal são: A lei de Ohm vale para todas as correntes e todos os potenciais elétricos; a resistência é independente da frequência da corrente; a corrente alternada e o potencial estão sempre em fase. A lei de Ohm e a lei de Kirchoff valem em análogo para correntes alternadas, sendo que a impedância é interpretada como um número complexo. Com isso, pode ocorrer uma diferença de fase entre corrente e potencial, sendo que no elemento indutivo a corrente está atrasada em relação ao potencial e no elemento capacitivo a corrente está adiantada [29-31]. Neste caso o potencial é dado por:

$$U(t) = Z * i(T) = |Z| * |I|e^{(\omega t - \varphi)} \quad (5)$$

$$u(t) = u_0(\cos(\omega t)) \quad (6)$$

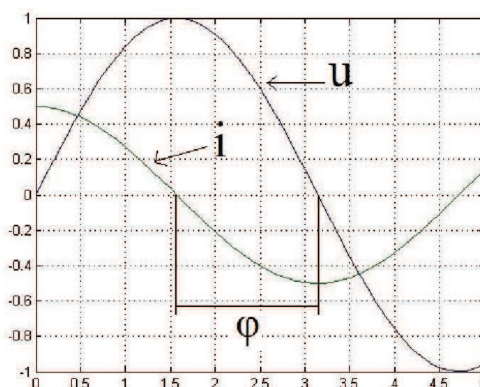
$$i(t) = i_0(\cos(\omega t - \varphi)) \quad (7)$$

Onde: u_0 – corresponde à amplitude do potencial, i_0 – corresponde à amplitude da corrente, ω – a frequência angular ($\omega = 2\pi f$) e φ – a diferença de fase entre a corrente $i(t)$ e o potencial $u(t)$.

A diferença de fase φ entre a corrente $i(t)$ e o potencial $u(t)$ pode ser graficamente vista na Figura 15. Onde a relação do potencial $u(t)$ para uma medida de corrente $i(t)$, prevê que:

$$Z(t) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{u_0 \cos(\omega t)}{i_0 \cos(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \quad (8)$$

Figura 15 – Gráfico de Corrente Alternada (i) e Tensão Alternada (u) com a Frequência por Tempo.



Fonte: O autor

A impedância também pode ser escrita como sendo uma relação de Euler:

$$e^{j\varphi} = \cos \varphi + j \operatorname{sen} \varphi \quad (9)$$

$$u(t) = u_0 e^{j\omega t} \quad (10)$$

$$i(t) = i_0 e^{(j\omega t + j\varphi)}, \quad (11)$$

Logo a impedância será dada por:

$$Z = \frac{u(t)}{i(t)} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| e^{\cos(\varphi + j \operatorname{sen} \varphi)} \quad (12)$$

A impedância sendo complexa pode ser representada por vetores. Os vetores assumem componentes reais e imaginários [30]:

$$Z = Z' + j * Z'' \quad (13)$$

A parte real corresponde a valores de resistência ôhmica, onde $Z' = R_r$, e a parte imaginária corresponde a valores de reatâncias indutivas e capacitivas, onde $Z'' = X_r$.

$$Z = R_r + j * X_r = |Z| e^{j\varphi} \quad (14)$$

Onde

$$R_r = |Z| \cos \varphi \quad (15)$$

$$X_r = |Z| \operatorname{sen} \varphi \quad (16)$$

A impedância $|Z|$ (vetor distancia) pode então ser definida:

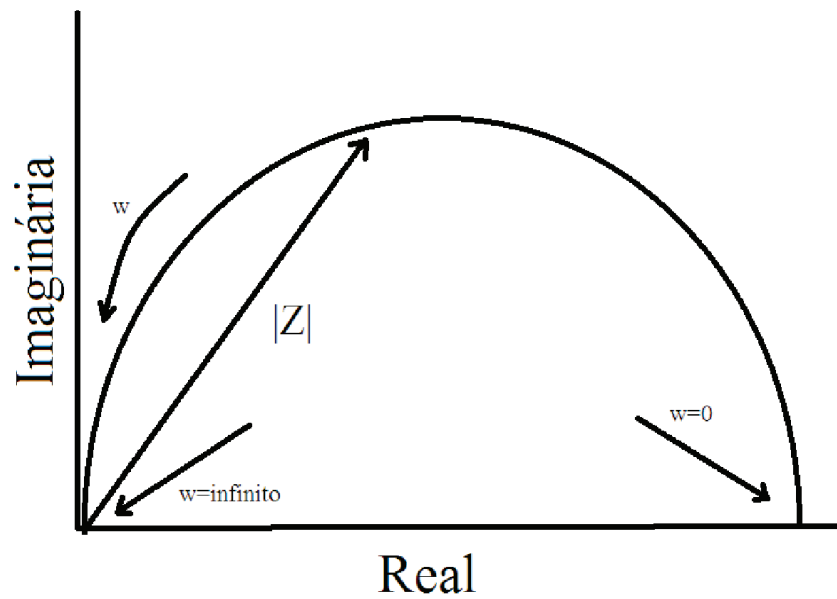
$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (17)$$

E a diferença de fase como:

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{X_r}{R_r} \quad (18)$$

Um gráfico que representa a impedância pode ser observado na Figura 16 que é conhecido como gráfico de Nyquist [32]. A parte real está representada no eixo x e a parte imaginária no eixo y.

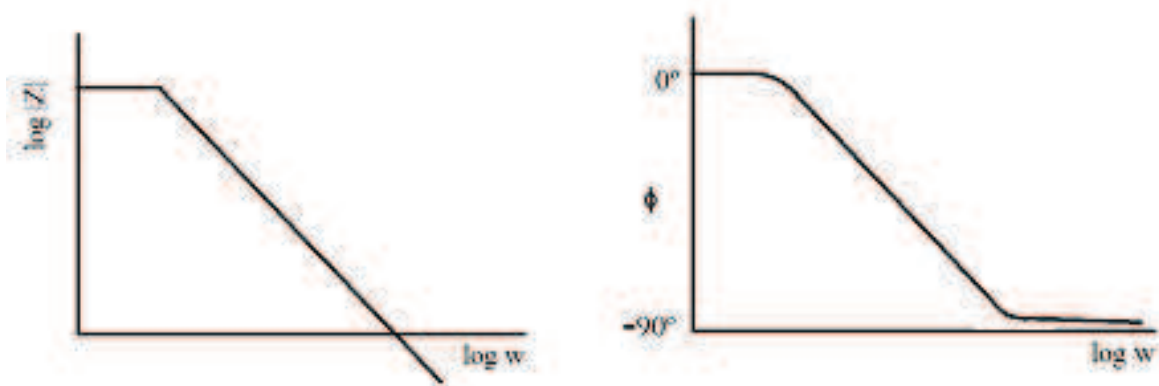
Figura 16 Representação de Impedância por Meio do Diagrama de Nyquist.



Fonte O autor

A impedância é atribuída ao $|Z|$, e φ será sempre o ângulo entre este vetor e o eixo x, onde $\varphi = \arctg(Z)$. esta interpretação é atribuída a Nyquist. Uma segunda maneira de representação do gráfico de impedância é atribuída a Bode, sendo conhecido por diagrama de Bode, e pode ser observado na Figura 16.

Figura 17 Representação da Impedância por Meio do Diagrama de Bode.

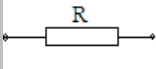
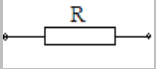

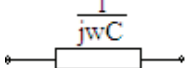
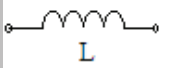
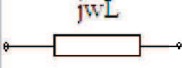


Fonte O autor

3.5.1. Elementos Elétricos - Componentes da Impedância

A medida da impedância eletroquímica pode ter um circuito elétrico associado. Sabe-se que os elementos utilizados em eletrotécnica como o resistor (R), o capacitor (C) e o indutor(L), têm valores de impedância distintos, como se pode observar na Tabela 2.

Tabela 2 Definição e símbolo dos elementos elétricos e suas impedâncias

Elementos	Relação U por I	Impedância
Resistor	$U = I * R$ 	$Z = R$ 
Capacitor	$I = C * \frac{du}{dt}$ 	$Z = \frac{1}{j\omega C}$ 
Indutor	$U = L * \frac{di}{dt}$ 	$Z = j\omega L$ 

Fonte O autor

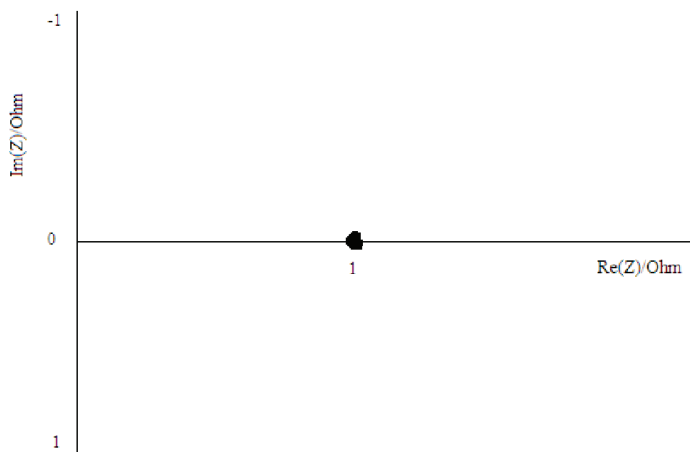
3.5.2. Impedância em um resistor

O resistor é um elemento linear e sua impedância não é condicionada à frequência.

$$Z = R \quad (19)$$

A impedância de um resistor é uma resistência ôhmica, assim no diagrama de Nyquist aparece somente um ponto sobre o eixo real [33]. Então se pode afirmar que o resistor não é condicionado à frequência. Na Figura 18 esta representada uma impedância de um resistor ideal.

Figura 18 – Gráfico de Impedância num Resistor Ideal Sobre o Diagrama de Nyquist (R=1Ω).



Fonte O autor

3.5.3. Impedância em um capacitor

Um capacitor, também chamado de condensador, é um componente que armazena energia num campo elétrico, acumulando um deslocamento interno de carga elétrica. Um capacitor consiste em dois eletrodos por placas que armazenam carga opostas; estas duas placas são condutoras e são separadas por um isolante ou dielétrico. A carga é armazenada na superfície das placas, no limite com o dielétrico. Devido ao fato de cada placa armazenar cargas iguais, porém opostas, a carga total no dispositivo é sempre zero [33]. A capacitância de um capacitor de placas paralelas constituído de dois eletrodos planos idênticos de área A à distância constante d é aproximadamente igual a:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad (20)$$

Onde C é a capacitância de farad, ϵ_0 permissividade eletrostática do vácuo ou espaço livre e ϵ constante dielétrica ou a permissividade do isolante utilizado.

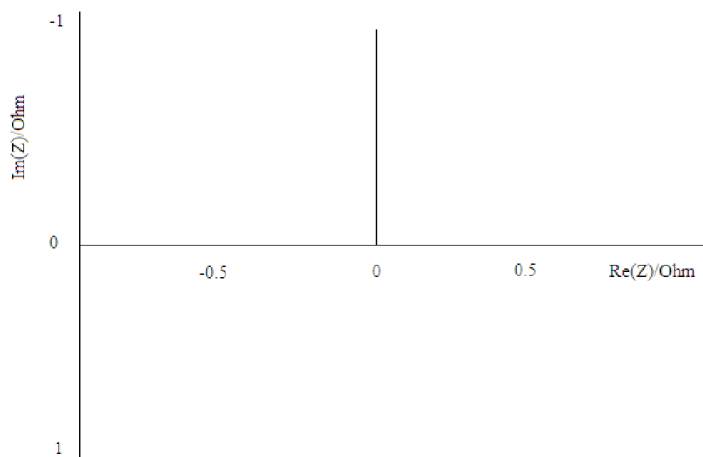
A impedância do capacitor pode ser representada pela equação diferencial

$$Z = \frac{1}{j\omega C} = \frac{1}{jX_C} \quad (21)$$

Onde X_C é a reatância capacitiva medida em ohms.

A impedância de um capacitor representado no diagrama de Nyquist gera uma reta paralela ao eixo negativo da impedância imaginária como pode ser observado na Figura 19.

Figura 19 – Gráfico de Impedância de um capacitor ideal sobre o diagrama de Nyquist ($C=1\Omega$, $\omega=0,16\text{mHz} - 10\text{kHz}$).



Fonte O autor

3.5.4. Impedância em um indutor

Um indutor é um dispositivo elétrico passivo que armazena energia na forma de campo magnético, normalmente combinando o efeito de varias voltas da corrente elétrica. um indutor é geralmente construído como uma bobina de material condutor, por exemplo, um fio de cobre. Um núcleo de material ferromagnético aumenta a indutância concentrando as linhas de força de campo magnético que fluem pelo interior das espiras [33].

A indutância é a grandeza física associada aos indutores, e é simbolizada pela letra L, medida em Henry (H), e representada graficamente por um fio helicoidal. em outras palavras é um parâmetro dos circuitos lineares que relaciona o potencia induzido por um campo magnético variável á corrente responsável pelo campo [33] o potencial entre os terminais de um indutor é proporcional á taxa de variação da corrente que o atravessa. Matematicamente:

$$u_c = L * \frac{di}{dt} \quad (22)$$

onde, L é a indutância do indutor.

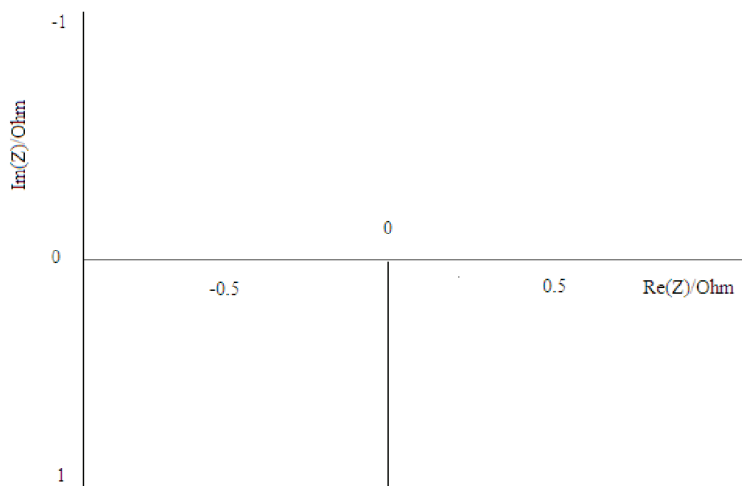
A impedância do indutor pode ser representada pela equação diferencial

$$Z = j \omega l = jX_L \quad (23)$$

onde X_L é a reatância indutiva.

A impedância de um indutor representado no diagrama de Nyquist gera uma reta paralela ao eixo positivo da impedância imaginaria visto na Figura 20.

Figura 20 – Gráfico de Impedância de um indutor ideal sobre um diagrama de Nyquist ($L = 1\text{H}$, $\omega = 1\mu\text{Hz} - 0,16\text{Hz}$).



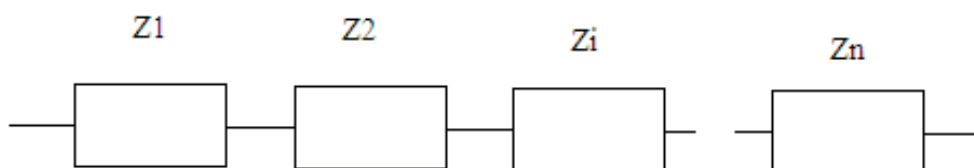
Fonte O autor

3.5.5. Elementos em serie e paralelo - componentes do circuito elétrico.

Uma célula eletroquímica pode ter entre seus elementos constituintes, componentes que se comportem como, por exemplo, resistências, capacitores e indutores. Estes elementos podem estar em serie ou em paralelo e assim pode-se montar um modelo para o tipo de funcionamento em questão [34]. Na impedância de um sistema completo, podem estar associados entre si vários elementos em série, como pode ser observado na Figura 21.

$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_i \dots + Z_n \quad (24)$$

Figura 21 - Elementos de Impedância Associados em Série.

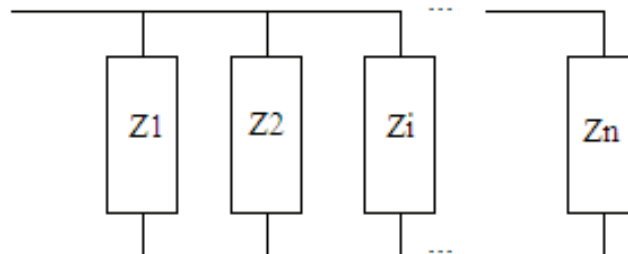


Fonte O autor

Estes elementos também podem estar associados em paralelo, como na Figura 22.

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_i} + \dots + \frac{1}{Z_n} \quad (25)$$

Figura 22 – Elementos de impedância Associados em Paralelo.



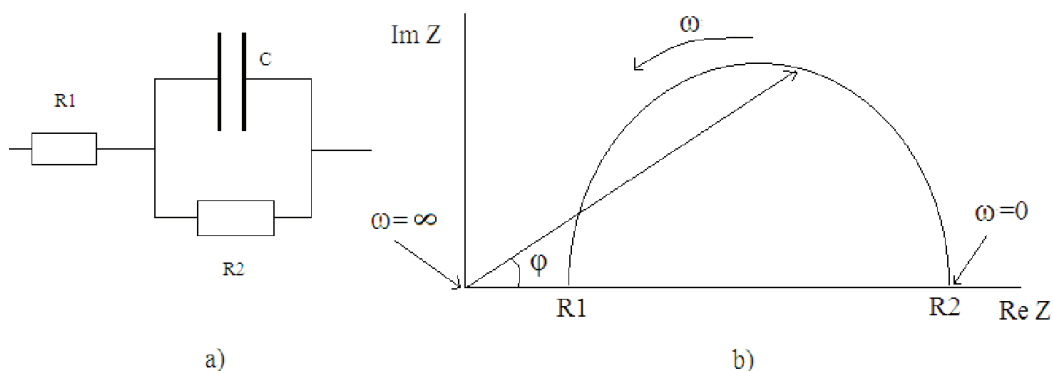
Fonte O autor

Neste caso, para elementos em paralelo com somente dois elementos, a representação é dada pela equação 27.

$$Z = \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (26)$$

Uma representação esquemática da impedância da associação de uma resistência e um capacitor com frequência de $\omega = 0$ ao máximo esta na Figura 23 [39].

Figura 23 – a) Representação da Associação de Elementos em Serie e Paralelo b) Diagrama de Nyquist para esta Associação.



Fonte O autor

A partir dos dados de impedância, o sistema pode ser modelado como um circuito elétrico que contém capacitores, indutores e resistores, que representam cada um dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula eletroquímica. Assim pode-se, por exemplo, quantizar a resistência do eletrólito ou a capacitância de dupla camada presente junto ao eletrodo de trabalho [34].

3.6. Técnicas de Caracterização

A caracterização dos componentes da célula é geralmente feita através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), Ultravioleta visível (UV-vis) e resistência elétrica. A caracterização da célula é realizada através de análise do gráfico da corrente em função da voltagem. Com os dados obtidos, são calculados os parâmetros elétricos da célula como corrente de curto-circuito (I_{cc}), potencial de circuito aberto (V_{ca}), potência máxima ($P_{máx}$), fator de forma (FF) e eficiência (η). A Tabela 3 mostra os tipos de caracterização e as propriedades estudadas.

Tabela 3 – Técnicas de Caracterização e suas Propriedades

Técnica	Propriedade
Uv-Vis	Transmitância, Refletância e absorbância
Método de Van der Pauw (4 pontas)	Resistência de folha e resistividade
DRX	Estrutura e Composição
MEV	Morfologia
Modelo de circuito	V_{ca} , I_{cc} , FF, P_{max} , IPCE e η da célula
EDS	Composição Elementar Química
Caracterização fotoeletroquímica	Potencial de Banda Plana, Capacitância e etc.

Fonte O autor

3.6.1. Caracterização por Uv-Vis

Quando a luz que incide no material pode ser transmitida, refletida ou absorvida pelo material. Uv-Vis permite analisar transmitância, absorbância e refletância do vidro condutor. A quantidade de luz transmitida pelo material depende a quantidade de luz refletida e absorvida.

3.6.2. Método de Van der Pauw

O método de Van der Pauw consiste em realizar medidas elétricas na superfície dos (TCO's), que são semicondutores, possuem resistências associadas sua estrutura. De forma simples, deve-se aplicar uma corrente por duas extremidades da amostra e verificar a tensão por outros extremos, sabe-se que pela Lei de Ohm tensão por corrente dá resistência. A amostra deve ser simétrica, ou seja, utiliza-se uma área quadrada, quando a corrente passa ela gera um pequeno campo que ira ser medido com o multímetro chaveado em volts. Faz-se a corrente percorrer os quatro sentidos da amostra e inverte-se a polaridade, ao ter essas medidas tabeladas pode-se resolver uma simples equação e achar resistência da superfície ou resistência de folha, que é dada em Ω/\square , com dados de espessura da amostra encontramos a resistividade, que é dada por Ω/cm [35].

3.6.3. Difração de Raios-X (DRX)

Ao incidir um feixe de raios X em um material, a radiação é espalhada em várias direções. Radiação espalhada por um átomo pode anular a radiação espalhada por outros

átomos. Porém, raios X que incidem em certos planos cristalográficos, em ângulos específicos, são reforçados ao invés de anulados. Nesse caso, há uma interferência construtiva de ondas espalhadas pelo arranjo periódico dos átomos no cristal. Devido a isso, um espectro de difração de raios-x típico consiste em uma seqüência de picos caracterizados pelas suas posições, intensidades e larguras [36].

3.6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O princípio de funcionamento da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) baseia-se na incidência de um feixe de elétrons na amostra e, em seguida, os elétrons que emitidos pela amostra são recolhidos. MEV permite obter imagens da superfície e da espessura. Isso é possível uma vez que os elétrons recolhidos são utilizados na formar da imagem da amostra. Com a EDS pode-se identificar os elementos químicos presentes na amostra, é possível ainda criar um mapa de composição, pois uma vez que sejam identificados os elementos eles podem ser separados em diversos mapas [36].

3.6.5. Caracterização Fotoeletroquímica

Um aspecto comum entre as interfaces eletrodo | eletrólito é a presença de camadas eletricamente carregadas (cargas eletrônicas do lado eletrodo e cargas iônicas do lado eletrólito) e uma capacitância associada a interface.

Os semicondutores são materiais possuem baixa densidade de portadores de carga. A região eletricamente carregada do lado semiconductor é muito maior (denomina-se: carga espacial) que é aquela em contato com o eletrólito e o equilíbrio resultante entre os potenciais do semiconductor e da solução eletrolítica geram um campo elétrico que pode ser representado por um entortamento das bandas (de valência e de condução) próximos a interface eletrólito | eletrodo (semiconductor) [37].

Não existe nenhuma maneira de medir a distribuição de carga na interface, portanto pode-se apenas obter informações sobre a distribuição de cargas na interface através de medidas de capacitância diferencial. A capacitância diferencial é definida como $C=dQ/dE$, onde dQ é a carga armazenada quando o potencial é variado dE . A capacitância diferencial de uma interface semiconductor | eletrólito pode ser representada por três capacitâncias em serie: capacitância da região de carga espacial(C_{CE}), capacitância de dupla camada de Helmholtz(C_H) e a capacitância de dupla camada de Gouy-Chapman (C_G). Uma vez que as cargas podem ser também localizadas em estados de superfície (níveis de energia devido aos orbitais atômicos localizados próximos à superfície), pode-se representar uma capacitância de superfície (C_S) em termo de um circuito equivalent³ composto por capacitâncias em serie, Equação 27.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} + \frac{1}{(C_{CE} + C_S)} \quad (27)$$

Para uma combinação de capacitores em serie, a capacitância total é determinada pelo capacitor que apresenta o menos valor. De acordo com as teorias de dupla camada, o lado da interface que contem a menos concentração de portadores sofre a maior variação de potencial quando o potencial aplicado é variado. Para eletrólitos muito concentrados, a

distribuição de capacitância de Gouy-Chapman é tão grande que pode ser desprezada. A capacitância de Helholtz é da ordem de 10 a 100uF/cm² e é muito maior do que a capacitância da região de carga espacial [37]. Deste modo, desconsiderando a existência de estados de superfícies, a capacitância total é determinada pela capacitância da região de carga espacial do semicondutor, equação 28.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{CE}} \quad (28)$$

O campo elétrico formado na região de carga espacial é representado por um entortamento das bandas. este campo elétrico é responsável pelo movimento de elétrons e/ou buracos(lacunas) na interface semicondutor | eletrólito quando estes estão em excesso.O potencial em que não existe excesso de cargas é chamado de potencial de carga zero (pcz) e nestas condições, não existe campo elétrico e portanto a região de cargas espacial desaparece e as bandas não entortam [38]. O potencial no qual ocorre tal situação é chamado de potencial de banda plana, E_{BP} .

Um caso particular ocorre na interface entre o semicondutor | eletrólito quando as bandas são curvadas formando a chamada camada de depleção, W (também chamada de “camada de Mott-Schottky”. É formada apos o equilíbrio entre os níveis energéticos do semicondutor e do eletrólito e é caracterizada por uma deficiência de portadores majoritários de cargas). Nestas condições, C_{CE} obedece a relação de Mott-Schottky [39], equação 29.

$$\frac{1}{C_{CE}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0qNA^2} \left(E - E_{BP} - \frac{kT}{q} \right) \quad (29)$$

Onde ϵ → cte dielétrica do material, ϵ_0 → permissividade elétrica do vácuo, q → carga do elétron, N → densidade de portadores de carga, A^2 → Área do material, E → potencial aplicado, k → cte de Boltzmann, T → temperatura absoluta, E_{BP} → potencial de banda plana. Os valores de capacitância podem ser calculados a partir de experimentos de voltametria cíclica galvanostáticas (ou AC, ou Voltametria diferencial), além de espectroscopia de impedância eletroquímica. As voltametrias podem ser potencioestáticas quando se varia o potencial (ou a voltagem) e se coleta dados de corrente, ou pode ser galvanostática quando se varia a corrente e se coleta dados de potencial (ou voltagem).

Durante uma voltametria AC, são registrados valores de corrente capacitiva (I_C) que, podem ser usados para calcular a capacitância, equação 30, onde f é a frequência do sinal senoidal e V sua amplitude.

$$C = \frac{I_C}{2\pi fV} \quad (30)$$

Considerando que a capacitância total C seja equivalente a C_{CE} , a equação 30 pode ser usada no calculo de C_{CE} vs E , deve apresentar uma parte linear que , extrapolada ao eixo E , fornece o valor de E_{BP} , onde $E_{BP} = \left(E - \frac{kT}{q} \right)$ e sua inclinação é proporcional a $\frac{2}{\epsilon\epsilon_0qNA^2}$, onde pode-se calcular o valor da densidade de portadores de cargas, N . Com os valores de N , pode-se calcular a espessura da cama

da de depleção, W , equação 31, onde E é o valor de interseção em $C_{CE}^{-2}=0$ no gráfico de Mott-Schottky.

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 E}{qN}} \quad (31)$$

Em condições de banda plana a fotocorrente (I_{PH}) é igual a corrente do semiconductor na ausência de iluminação. Deste modo, podemos usar técnicas fotoeletroquímicas para obter E_{BP} . De acordo com Butler [40], se considerarmos que a energia do fóton incidente é similar à E_{GAP} do semiconductor, a fotocorrente torna-se proporcional à espessura da região de carga espacial. Esta consideração leva a equação 9, onde I_0 é a intensidade da Luz incidente e α é o coeficiente de absorção do semiconductor. Deste modo, um gráfico de I_{PH}^2 vs E possuirá uma região linear que intercepta o eixo E em E_{BP} .

$$I_{ph}^2 = 2q \left[\left(\frac{\epsilon\epsilon_0 \alpha I_0}{N} \right) (E - E_{BP}) \right] \quad (34)$$

Considerando que a geração do par elétron-buraco é essencial para produção de fotocorrente, a absorção óptica de um fóton através da E_{GAP} é o processo de absorção dominante em uma célula fotoeletroquímica. A magnitude da absorção óptica é descrito em termos de um coeficiente de absorção (α), que é função do comprimento de onda da luz [40].

Existem dois tipos de processos de absorção envolvidos na determinação de alfa, chamados de absorção direta e indireta (também chamada de transição direta e indireta). A variação de α em função da energia do fóton incidente ($h\nu$) pode ser representada pela eq. 7, onde A é uma constante e n' dependerá se a transição é direta ($n'=1$) ou indireta ($n'=4$).

Considerando que alfa seja proporcional a fotocorrente (I_{PH}) e como $h\nu$ é proporcional ao comprimento de onda da luz incidente (λ), a energia do gap e o tipo de transição podem ser determinados através de uma curva de $I_{ph}\lambda$ vs λ , onde a interseção como o eixo x fornece o valor da E_{gap} . Geralmente, são construídos gráficos assumido $n'=4$ ($[I_{PH}*\lambda]^{1/2}$) e $n'=1$ ($[I_{PH}*\lambda]^2$) vs. λ e o gráfico que apresentar uma linearidade maior é usado na interpretação sobre o tipo de transição.

3.6.6. Cálculo de parâmetros físico-químicos – Potencial de banda plana (E_{BP}) e densidade de portadores de cargas (N)

Uma das maneiras de determinar-se E_{BP} é através do gráfico de mott-schottky[39]. Para construção deste gráficos são necessários valores da capacitância em função do potencial ao qual é submetido o material . isto pode ser obtido utilizando técnicas eletroquímicas. O que difere na maioria dos casos é a técnica usada para obtenção dos valores de capacitância. Segundo Bard e Faulkner [41], experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) podem ser usados para obter esses valores, sendo que estes possibilitarão a construção de um gráfico de mott-schottky com maior confiabilidade, tendo em vista que a técnica permite a obtenção das diversas capacitâncias separadamente. Os gráficos de EIE são interpretados baseando-se em um método de aproximação de mínimos quadrados. O aspecto das curvas de EIE é usado para interpretar o sistema em estudo em

termos de um circuito elétrico equivalente que fornece alguns parâmetros relacionados as interfaces do sistema, em particular a capacitância de carga espacial, C_{CE} . Devido aos baixos valores encontrados para essas capacitâncias (ca. 10^{-8} F.cm⁻²), torna-se difícil a determinação exata de C_{CE} .

3.7. Eletrólito Gel (Polimérico)

Os eletrólitos poliméricos consistem em uma matriz polimérica contendo heteroátomos, que são bons doadores de elétrons. Eles podem ser obtidos de várias formas, como eletrólitos sólidos ou géis. Devem possibilitar a incorporação de um sal que seja solúvel em sua matriz polimérica, assim possibilitando a condução de elétrons [42].

4. METODOLOGIA

Dióxido de estanho, dopado ou não, com elementos de transição, seus óxidos ou até mesmo Halogênios, pode ser preparado, por diferentes técnicas e empregado desde sensores para gases à catalisadores para processos químicos.

Nesse trabalho foi empregado o método Sol-gel (MSG), na obtenção de SnO₂, dopado de 15% m/m de Flúor, e a técnica de spray-pirólise para a aplicação da solução sobre o substrato, e utilizado a difração de raios X (EDX), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) na caracterização do material obtido.

Para a deposição de TiO₂ sobre o substrato condutor foi utilizado a técnica de spin-coating. Para a deposição do corante foi utilizada a técnica de gotejamento do corante no substrato condutor com TiO₂.

4.1. Materiais e Equipamentos Utilizados

O presente trabalho foi realizado utilizando-se reagentes de elevada pureza para evitar interferências de contaminantes nos resultados obtidos.

Tabela 4 - Tabela de Reagentes

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	PUREZA (%)	FABRICANTE
Álcool Etilico Absoluto	C ₅ H ₆ O	99,5 P.A.	NEON
Fluoreto de Amônio	NH ₄ F	P.A.	VETEC
Ácido Nítrico	HNO ₃	P.A.	VETEC
Cloreto de estanho	SnCl ₂ .2H ₂ O	98-103	VETEC
Óxido de Titânio	TiO ₂	99	Aldrich
Triton X	-	99	VETEC
Ácido Acético P.A. (Glacial)	C ₂ H ₄ O ₂	P.A.	VETEC
Prata em pó	Ag	99	-

Fonte: o Autor

As vidrarias utilizadas foram: becker's, buretas, pipetas, pipetador automático, vidros de relógio, erlenmeyer's, todos de tamanhos variados.

Tabela 5 – Tabela de Equipamentos

NOME	MARCA	MODELO
FORNO MUFLA	EDG	1800
COMPRESSOR	TWISTER	CSA 1,5hp
PISTOLA AEROGRAFICA	ARPREX	ALFA 4
AGITADOR MAGNÉTICO	QUIMIS	Q261
BALANÇA DE PRECISÃO	SHIMADZU	AY230
CORTADORA DE VIDRO	MAKITA	CC300D
SPIN-COATING	LAFFER	1.0
POTENCIOESTATO	AUTOLAB	PGSTAT302N

DATALOGGER	AGILENT	-
FOTOTOKIT	AUTOLAB	-
MULTIMETROS DIGITAIS	FLUKE	15B
SIMULADOR SOLAR	LAFFER	1.0
RADIOMETRO	ICEL	SP-2000

Fonte: o Autor

4.2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

4.2.1. Limpeza das lâminas

As lâminas utilizadas foram de microscopia, nas dimensões de 2,5 por 7,5 cm. Para que a deposição dos filmes ocorram de forma eficaz é necessária a limpeza das lâminas de vidro, para que sejam removidas impurezas e gorduras das mesmas devido ao manuseio, elas são lavadas com água comum e sabão, água deionizada, álcool isopropílico, banho em ultrassom com álcool isopropílico. Logo após esse procedimento, foram guardadas em local escuro e recobertas com filme de PVC.

4.2.2. Método do Sol-Gel (MSG)

Pesou-se 6g de cloreto de estanho II dihidratado e adicionou-se 15 mL de álcool etílico absoluto em um Becker, após essa etapa foi posto num agitador magnético em nível moderado e com temperatura de aproximadamente 60°C, por cerca de 30 minutos, para garantir que ocorresse a dissolução, adicionou-se 1g de NH₄F, o que corresponde a quantidade estequiométrica em massa do material dopante, este valor pode ser encontrado da seguinte forma:

$$\frac{225 \frac{g}{mol} \text{ de } SnCl_2}{118 \frac{g}{mol} \text{ de } Sn} = \frac{6 g SnCl_2}{x}, \quad (35)$$

x=3,14g de Sn, ou seja em 6g de SnCl₂ temos 3,14g de Sn, a relação estequiométrica entre o Sn e o F é de 1:1, logo:

$$\frac{118g Sn}{19g F} = \frac{3,14g Sn}{y}, \quad (36)$$

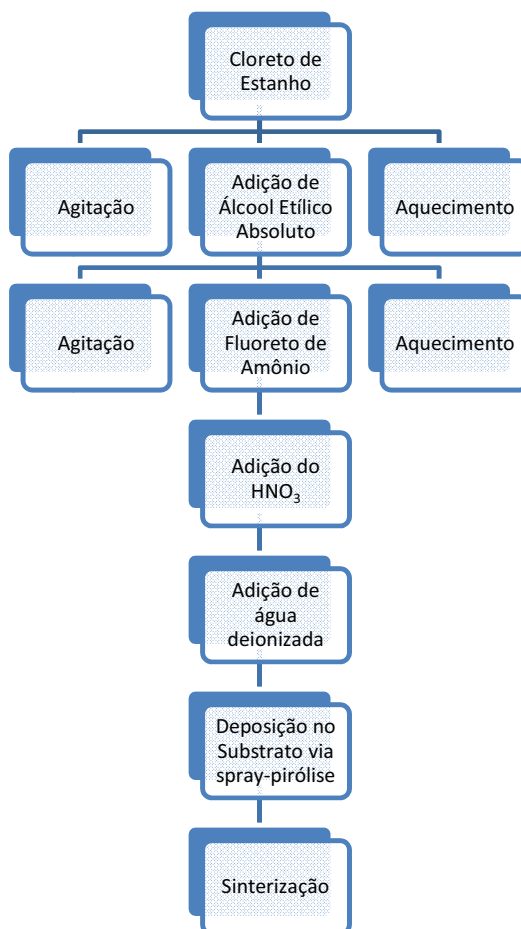
Teremos y = 0,5g de F o que corresponde a 1g de NH₄F, dado pela equação:

$$\frac{37g \text{ de } NH_4F}{19g \text{ de } F} = \frac{z}{0,5g \text{ de } F} \quad (37)$$

Onde, z = 1g de NH₄F

A solução foi mantida sob agitação por mais 30 minutos, logo após foi levado para um banho de ultra-som por cerca de 60 minutos, observou-se uma solução turva devido a formação de precipitado, adicionou-se 2mL de HNO₃ concentrado para elevar o pH da amostra para cerca de 3, logo após foi acrescido 3,6mL de água deionizada com o auxílio de uma bureta, percebeu-se que a solução ficava totalmente incolor e pronta para o uso no spray.

Figura 24 - Representação Esquemática do Método Sol-Gel.



Fonte: o Autor

4.2.3. Pasta de Óxido de Titânio

A pasta de titânio foi preparada de acordo com a tabela 6.

Tabela 6 - Composição da Pasta de Titânio

Material	Quantidades
TiO ₂	0,6 g
Triton-X	0,1 mL
Ácido Acético	0,01 mL

Fonte: o Autor

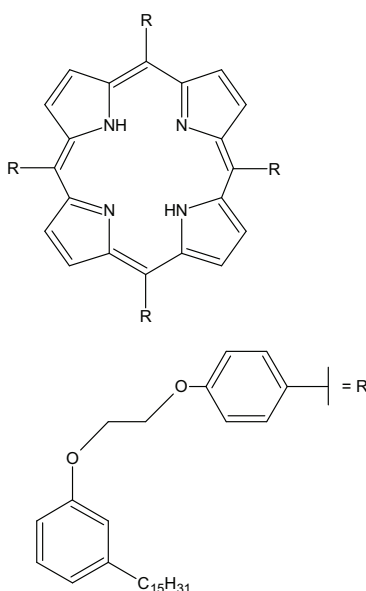
A mistura destes materiais foi feita num Becker, misturados com o auxílio de uma barra magnética e um agitador magnético por cerca de 30 minutos, de forma a obter uma mistura homogênea. A pasta obtida foi aplicada sobre o substrato com o auxílio do *spin-coating* [43].

4.2.4. Escolha e Preparo do Corante

O corante escolhido para este trabalho foi a mesoporfirina (com estrutura descrita na Figura 25), extraída do líquido da casca da castanha de caju (LCC) e baseou-se na possibilidade do uso desta matéria prima regional como corante de células solares orgânicas, além de características químicas, como: absorção do espectro solar na faixa do ultravioleta e disposição de elétrons nos anéis aromáticos, o que garante excitação e mobilidade de elétrons.

A mesoporfirina do LCC foi obtida por métodos de separação em coluna cromatográfica e disponibilizada pelo Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT) [44], O corante na forma de pó foi diluído em clorofórmio, formando uma solução de cor púrpura, que foi utilizada na célula. As quantidades estão descritas na tabela 7.

Figura 25 – Estrutura da Mesoporfirina.



Fonte: CLEMENTE. C. S. [44]

Tabela 7 - Preparação do Corante.

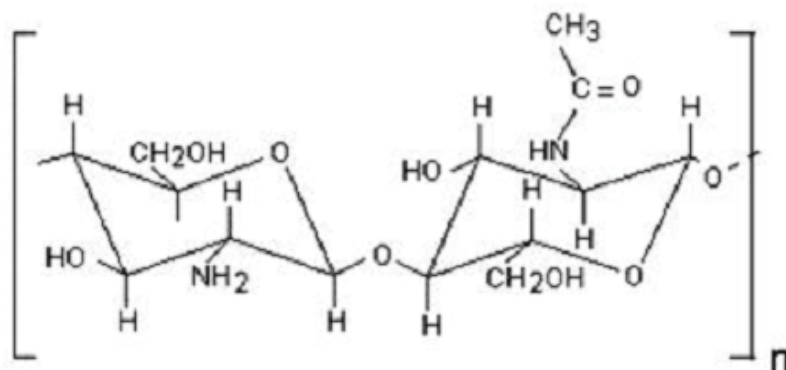
Material	Quantidades
Mesoporfirina	5mg
Clorofórmio	2mL

Fonte: Elaborada pelo autor

4.2.5. Preparo do Eletrólito

O eletrólito na célula é responsável pelo transporte dos elétrons que estão sendo ejetados do corante e regenerados através do contra-eletródo, portanto o eletrólito deve possuir algumas características importantes, como boa condutibilidade e baixa taxa de degeneração, para tal foram testados três tipos de eletrólitos: o mais comum nesses tipos de células é o iodeto/tri-iodeto, foi testado também um eletrólito de quitosana e de gelatina, pois ambos possuem cadeias com duplas ligações. A figura 26 ilustra a estrutura química da quitosana com suas ligações, o que favorece a troca de elétrons.

Figura 26 Estrutura da Quitosana.



Fonte: <http://www.scielo.br/img/revistas/qn/v30n4/a22fig01.gif>

Segundo Danczuk [42], deve-se preparar o eletrólito polimérico e adicionar o sal, foi usado neste trabalho um sal de cobre. O primeiro eletrólito foi preparado de acordo com a seguinte seqüência: dissolveu-se em béqueres distintos o iodo resublimado e iodeto de potássio, ambos em etileno glicol, posteriormente misturou-se as duas soluções. O segundo eletrólito foi obtido com a mistura de 10 mL de quitosana (Aldrich) a 1% de ácido acético e 1 g cloreto de cobre. O terceiro eletrólito foi feito com cloreto de cobre II e gelatina a 1%. O terceiro eletrólito feito com gelatina não demonstrou resultados significativos, por isso os teste não foram levados a diante.

4.3. Métodos de deposição

4.3.1. Filmes por *Spray-pirólise*

Após o preparo da solução, foi iniciado a deposição sobre o substrato de vidro, na seguinte seqüência:

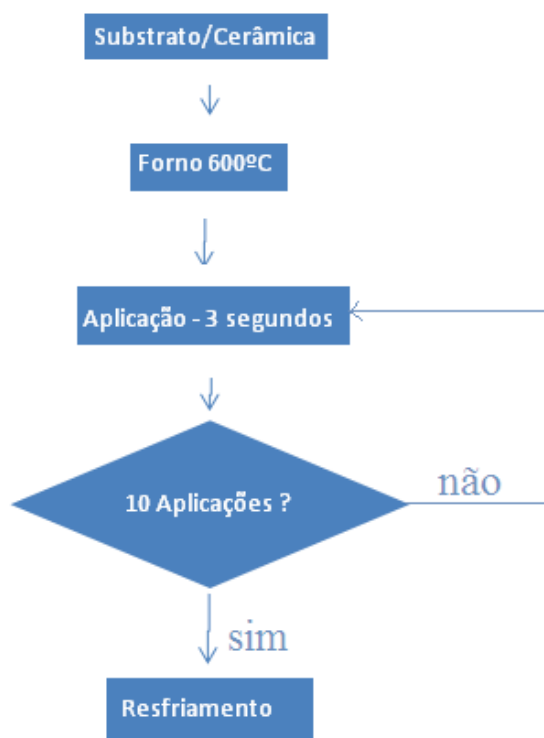
- i. O vidro foi posto no forno sobre uma cerâmica e aquecido a 600°C.
- ii. A cerâmica foi removida do forno e levada a capela. A pistola aerográfica borrifou a solução sobre o substrato de forma controlada, em aplicações de intervalos de 3 segundos em 3 seqüências de aplicações, depois foi devolvido ao forno e aguardou-se cerca de 2

minutos para que a energia do substrato fosse recuperada e sua temperatura voltasse a 600°C, foram feitas 10 aplicações do mesmo modo.

- iii. O substrato resfriou dentro do forno para evitar choque térmico e trincas no mesmo.
- iv. As amostras foram levadas com água deionizada e separadas para serem caracterizadas.

Isto pode ser simplificado no fluxograma da figura 27.

Figura 27 – Fluxograma de Deposição de FTO em Substrato de Vidro.



Fonte: Elaborada pelo autor

4.3.2. Óxido de titânio

A literatura [43] cita como técnica de deposição de TiO_2 , uma mistura do óxido de titânio com Triton-X e ácido acético, as composições estão descritas na tabela 4. A mistura deve ser aplicada no substrato de vidro com o auxílio de um bastão de vidro e espalhada sobre o mesmo de forma a criar um filme espesso, porém esta técnica geralmente não é tão eficiente, e por isso utiliza-se a técnica de deposição por spin-coating. A mistura citada acima é produzida e sua viscosidade é reduzida, isto é feito com uma adição extra de ácido acético diluído (cerca de 4%), uma vez pronta a pasta deve ser aplicada sobre o substrato, que é posto no Spin-coating e uma pequena quantidade da pasta é disposta sobre o mesmo,

com o auxílio de um pincel fino e com o spin-coating em movimento, numa rotação baixa (aproximadamente 1000 RPM).

Depois para promover o espalhamento, controle da espessura do filme e evaporação dos solventes é aumentado à rotação (cerca de 5000 RPM) por 2 minutos, isto garante uma boa homogeneidade do filme de titânio e garante a evaporação dos voláteis. Após este procedimento as bordas do substrato são limpas para que não haja material isolante impedindo os contatos de realizarem a condução dos elétrons, é levado ao forno na temperatura de 400°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, é removido para a capela e será borrifado na sua superfície uma solução contendo apenas Cloreto de Estanho (aproximadamente 10 aplicações), isto vai garantir a fixação do titânio no substrato, já que o mesmo possui dificuldades de aderência, o objetivo da solução de cloreto é criar uma camada cristalizada do óxido de estanho sobre o titânio, esta rede cristalizada irá servir como suporte para o titânio, assim não haverá desprendimento da camada de titânio quando for adicionado o corante e nem ocorrerá a dissolução do mesmo quando for adicionado o eletrólito.

4.3.3. Corante

Uma vez pronta a parte superior da célula (sessão 4.3.2), esta deve ser gotejada com uma solução contendo mesoporfirina diluída em clorofórmio. A quantidade varia conforme o corante transpõem a camada de titânio, as vezes a aplicação da solução de cloreto de estanho sobre a camada de oxido de titânio obstrui a maioria dos poros impedindo que o corante invada a mesma ou penetre de forma parcial, porém quando o mesmo não ocorre, o corante introduz-se e se adere na camada de titânio.

4.3.4. Eletrólito gel

O eletrólito é uma das partes mais importantes da célula, pois é responsável pela distribuição dos elétrons que migraram do semicondutor do tipo n para o do tipo p, neste trabalho foi utilizado um eletrólito gel formado a base de quitosana 1% (marca Aldrich) diluída em ácido acético 1% e com adição de CuCl_2 , isto aumenta a densidade de cargas a serem transportadas, o material é posto sob agitação por cerca de 2 horas com aquecimento para evaporar parte dos voláteis, aumentar a viscosidade e a característica de gel e por fim esta pronto para o uso [42].

4.3.5. Contra-Eletrodo

O contra-eletrodo foi formado com uma parte do substrato condutor (FTO), disposto no spin-coating e quando ligado com rotação de 2000 RPM foi riscado com carbono grafite, esta é a técnica de deposição por abrasão, o grafite tem por função ajudar na regeneração do eletrólito que doou elétrons para o corante quando o mesmo ejetou um elétron devido a excitação da luz, e do efeito fotoeletroquímico.

4.4. Fechamento da Célula

Neste trabalho foram realizados diversos métodos para fechar e evitar que as células vazassem, podemos descrever:

- Uso de esmalte como separador e selante, favorece a espessura entre os substratos, porém impossibilita a adição do eletrólito após ser fechada a célula.
- Uso de polímero em forma de filme, com espessura inferior a 1 mm. Favorece controle de espessura, mas também dificulta a adição de eletrólito.
- Uso de borracha silicone de vedação e borracha silicone de molde, ambas em forma semi-pastosa, a primeira possui um material acético que ao volatilizar a mesma endurece e a segunda necessita de um catalisador, com esta pode-se desenvolver uma espessura controlada usando uma forma, após reagir deve-se cortar conforme o modelo desejado, sobrepor no substrato e colar, adiciona-se a primeira borracha nas fendas, lacrando assim a células. Isto possibilita que com o intermédio de uma seringa ou sistema de vácuo possa ser adicionado eletrólito a célula e até mesmo remoção do mesmo e posterior troca de eletrólito.

Neste trabalho foi utilizada a borracha silicone de vedação, as duas partes foram sobrepostas com a borracha no meio, para evitar curto-circuito. O eletrólito é injetado através de uma seringa e a célula está pronta para o uso. Porém antes de iniciar qualquer procedimento na célula ele deve ser posta em repouso por cerca de 2 horas em ambiente escuro para que as interações químicas sejam todas neutralizadas e apenas quando for exposta na luz a célula deverá produzir elétrons.

Para evitar possíveis vazamentos foi adicionado ao sistema uma camada extra de borracha silicone, esta serve para completar o fechamento da célula e garantir que o eletrólito não irá sair de forma alguma, como foi usado um tipo de borracha que suporta altas temperaturas, a mesma pode ser exposta ao sol e sua temperatura aumentada consequentemente e a borracha em questão não irá se desmanchar ou desfazer-se, ou até mesmo como em alguns caso descolar do sistema, provocando o vazamento do eletrólito.

4.5. Testes com as Células

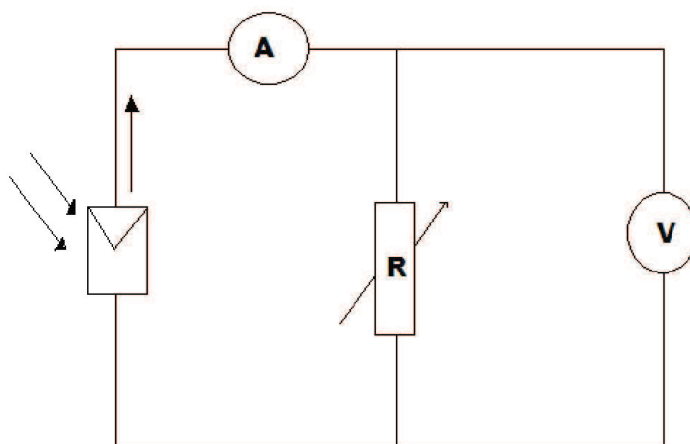
Depois de fechadas as células devem ser postas em repouso por 2 horas, antes de serem testadas, com o intuito de minimizar os efeitos eletroquímicos, em períodos de repouso inferiores a 2 horas, percebe-se valores de corrente muito elevados, sendo que estes estão relacionados a processos eletroquímico. Com o repouso de 2 horas os dados demonstraram ser mais estáveis.

Foi utilizado um simulador solar montado no próprio laboratório, munido de 4 lâmpadas de 100 W, produzindo uma densidade de potência de $1000\text{W}/\text{m}^2$. Cada lâmpada fornece $250\text{ W}/\text{m}^2$, isto foi aferido usando um radiômetro. Os resultados foram acompanhados através do uso de 2 multímetros digitais com escala em μA , um com conexões em voltagem e o outro em corrente contínua, dispostos conforme o modelo abaixo.

Para realizar as medidas um potenciômetro de $1\text{k}\Omega$, Figura 28, foi montado em paralelo com a célula, nas extremidades do potenciômetro fez-se a conexão do voltímetro,

ligou-se o amperímetro em série entre a célula e o potenciômetro. Ao variar a resistência devem ser anotados os valores de corrente e tensão. Quando a resistência possui for máxima o valor da tensão será 0 (zero) e a corrente terá seu valor Máximo, ao diminuir a resistência a corrente se mantém constante até certo ponto de tensão, quando atingido o limite a corrente cai a 0 (zero).

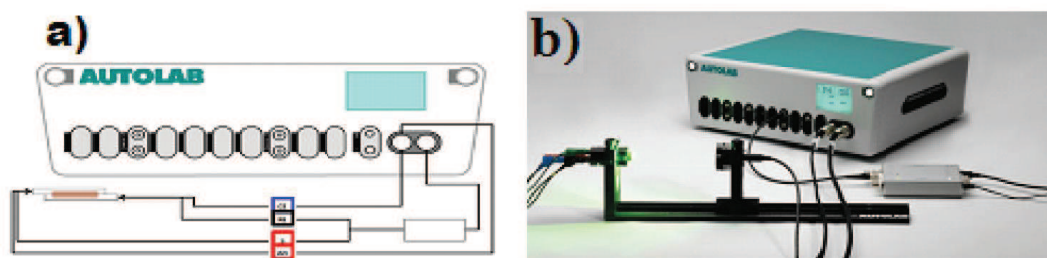
Figura 28 – Circuito equivalente para medição da célula solar.



Fonte: o Autor

Na etapa seguinte foi utilizado um Fotokit, figura 29b, que é um acessório do potenciostato que permite a emissão de luz através de Led's devidamente calibrados em relação a sua potência, comprimento de onda e intensidade luminosa.

Figura 29 – a) Conexões da Célula com o Potenciostato; b) Fotokit Durante a Calibração dos Led's.



Fonte: Metrohm

Este fotokit, consiste de uma régua que pode ser deslocada, apresentando maior ou menor incidência de luz na célula, conforme sua posição. Possui um módulo *Led Driver* que controla a densidade de potência e a frequência da iluminação. Tem 6 Led's com comprimentos de onda entre 470 nm à 655 nm e 3 Led brancos, descritos como: neutro, frio e quente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

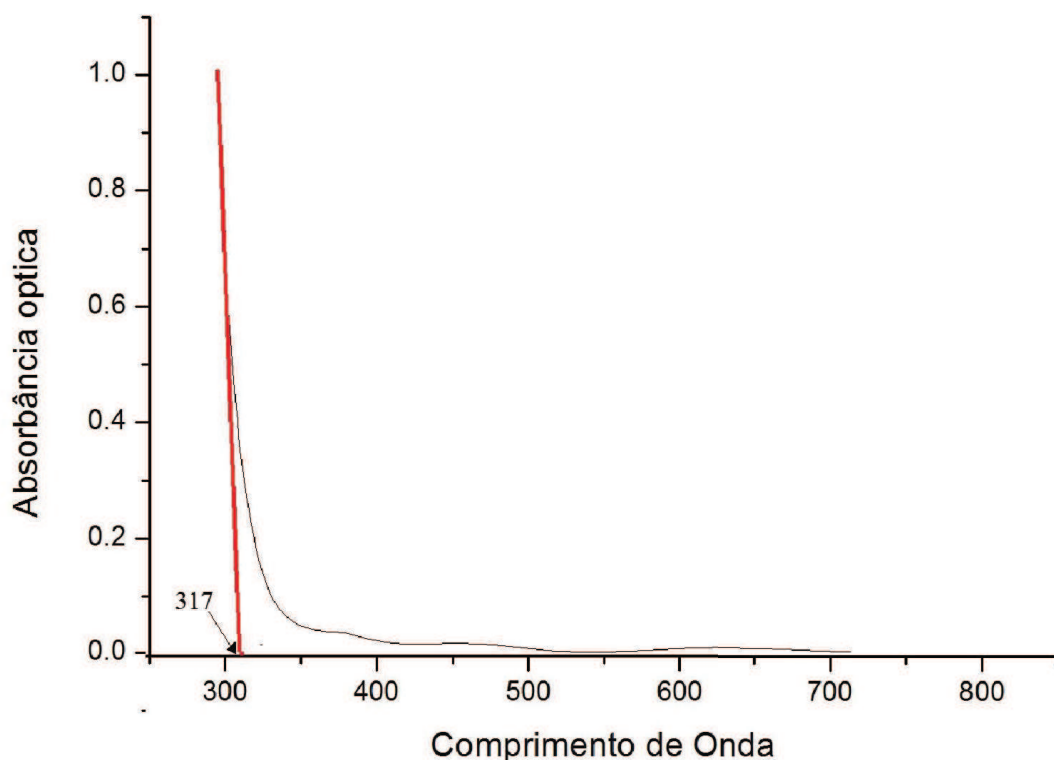
As caracterizações das partes constituintes da célula serão detalhadas na seqüência: Uv-Vis, DRX, MEV, EDS, Van der Pauw e Impedância eletroquímica.

5.1. Caracterização dos filmes

5.1.1. Uv-Vis

A análise por Uv-vis indicou que o filme de FTO absorveu praticamente todo o espectro do ultravioleta até cerca de 350nm. O valor do *band-gap* foi obtido através do uso da equação $h\nu = hc/\lambda$, onde h é a constante de Planck em eV.s; c é a velocidade da luz em m/s e λ é o comprimento de onda em nm. Extrapolando a curva de absorção obtemos o chamado “*Band-Gap Óptico*”. A transmitância foi medida utilizando um espectrofotômetro VARIAN, modelo Cary 5000.

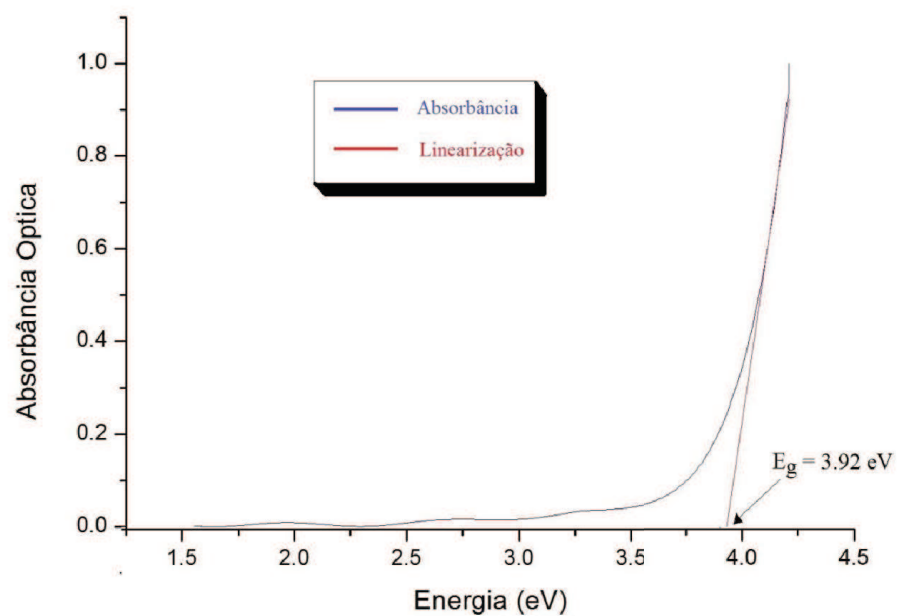
Figura 30 – Curva de Absorção em Função do Comprimento de Onda do Filme de FTO.



Fonte: Elaborada pelo autor

Aplicando a equação da energia ($E = \frac{hc}{\lambda}$) para todos os comprimentos de onda surge um gráfico de absorção em função da energia, diretamente em eV, isto pode ser observado no Figura 31.

Figura 31 – Curva de Absorção Óptica em Função da Energia do Filme de FTO.



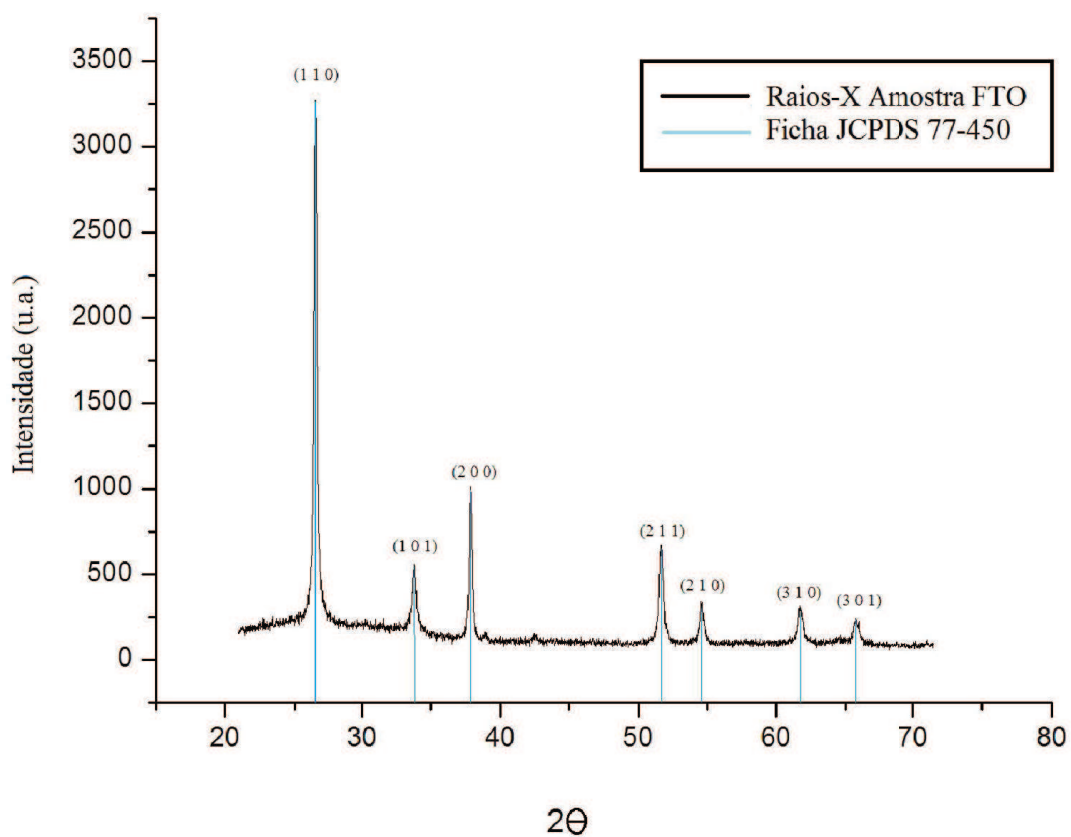
Fonte O autor

5.1.2. DRX

A Figura 32 representa o difratograma de raios-x do filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$ depositado pela técnica de Spray-pirólise e solução produzida por método Sol-Gel. Segundo Lima [41], os picos 2θ correspondem ao Filme de FTO quando comparado a ficha cristalográfica do mesmo.

A afirmação se dá por comparação entre os difratograma em análise e o da ficha cristalográfica, cedida por um banco de dados, logo se deve avaliar as posições de cada pico e assim têm-se a confirmação da composição do material.

Figura 32 – Difratograma de Raios-X da amostra de FTO.

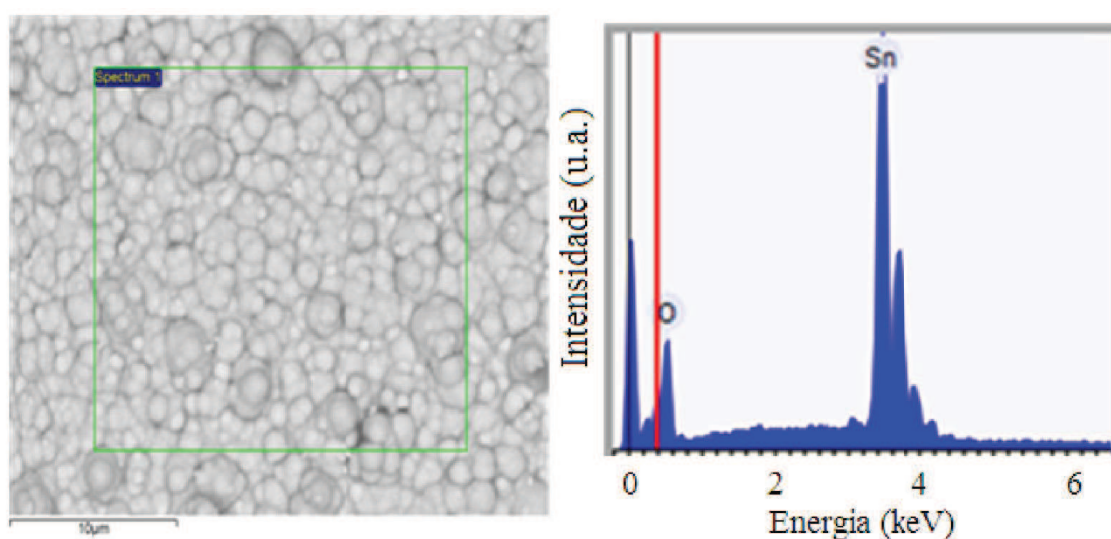


Fonte: Laboratório de Raio-X UFC

5.1.3. MEV e EDS

Os dados de caracterização de Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS. Podem comprovar a deposição de estanho, oxigênio e flúor, logo $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$.

Figura 33 – MEV e EDS da Amostra de FTO – Comprovação da Deposição do FTO no Substrato.



Fonte: LAMEV – UFC

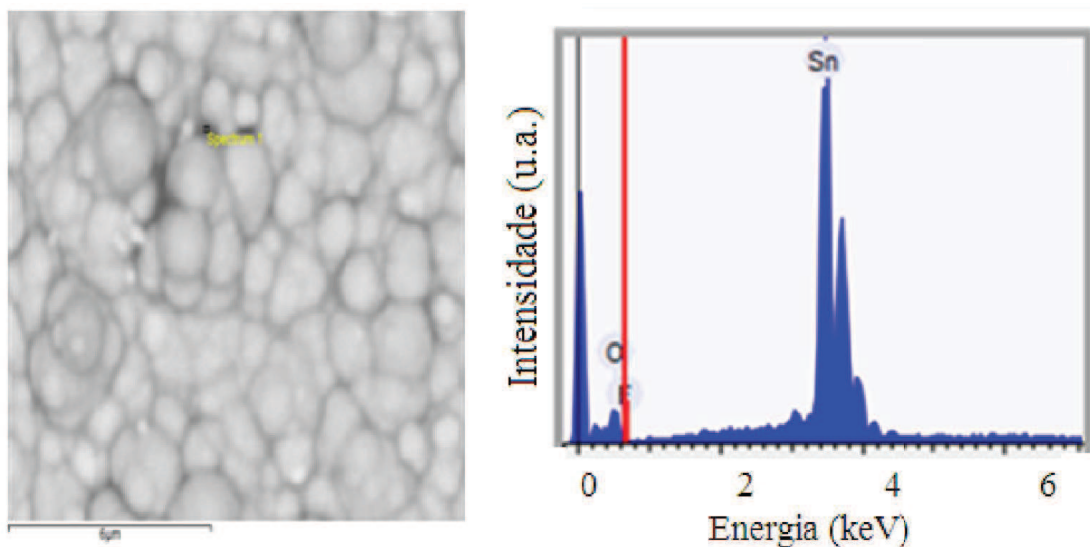
Devido às condições de deposição do filme de FTO, foi alterada a morfologia do mesmo, dependendo da técnica utilizada varias estruturas podem ser formadas, as mais comuns são “terra rachada” e “aglomerados irregulares” [45]. Devido a técnica de deposição por spray-pirólise formaram-se aglomerados em formato esférico, o que permite ao filme aceitável transmitância uma vez que este possui uma morfologia semelhante a do substrato, permitindo assim a passagem da luz. O gráfico de EDS da Figura 33 indica a presença do SnO_2 na amostra.

Tabela 8 – Composição da Amostra de FTO

Elemento	Porcentagem Peso	Porcentagem Atômica
Oxigênio	33.316	78.752
Estanho	66.684	21.248

Fonte: LAMEV – UFC

Figura 34 – MEV e EDS da Amostra de FTO – Comprovação da presença de Flúor na Amostra de FTO.



Fonte: LAMEV – UFC

Quando se fez uma magnificação de 15000x no MEV, percebeu-se a presença de flúor nos contornos esféricos.

Tabela 9 – Composição da Amostra de FTO com presença de Flúor

Elemento	Porcentagem Peso	Porcentagem Atômica
Oxigênio	17.083	59.038
Flúor	0.956	2.782
Estanho	81.961	38.181

Fonte: LAMEV – UFC

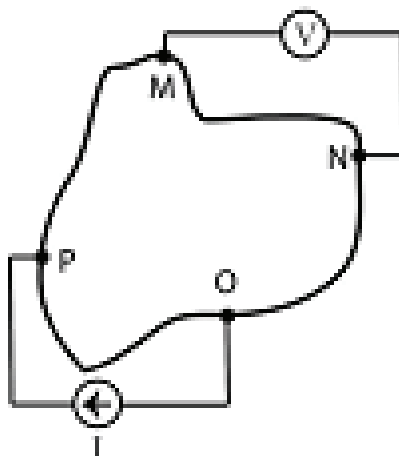
A análise de EDS identificou a presença do flúor que é o dopante e está distribuído na superfície do vidro (substrato).

5.1.4. Van der Pauw

Uma das características relevantes dos filmes de FTO sobre substratos de vidro é a resistência elétrica, uma vez que, quanto menor a resistência, mais fácil para o elétron sair da camada tipo n e migrar para a camada tipo p. No cálculo da resistência elétrica foi empregado o método de Van Der Pauw. Para executar os cálculos e as medições, foi desenvolvido no laboratório um equipamento para realizar estas medidas. O sistema consiste em mudar o chaveamento de 16 relés controlados por um microcontrolador do tipo Arduino Mega. O objetivo é variar a passagem da corrente elétrica e efetuar a leitura da tensão, assim aplicando as equações de 38 a 41, a resistência de superfície “ou de folha” será conhecida. Até o momento, as resistências de folha nos filmes de FTO são cerca de $8 \Omega/\square$. Este cálculo pode ser feito da seguinte forma:

O método baseia-se na aplicação de uma corrente elétrica na amostra consequentemente medindo a tensão na mesma, conforme ilustrado na Figura 34.

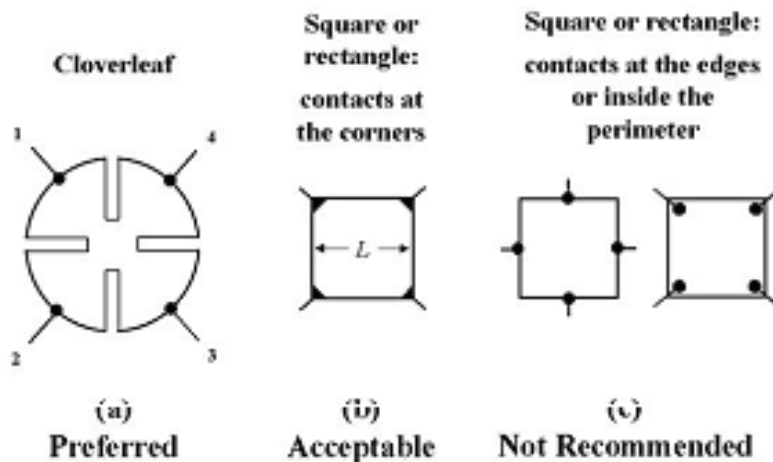
Figura 35 - Método de Van der Pauw.



Fonte: Elaborada pelo autor

Segundo Marcio e Nagai [40], das formas descritas na fig. 40, a segunda é a mais aceitável para realizar as medidas em semicondutores através do método citado

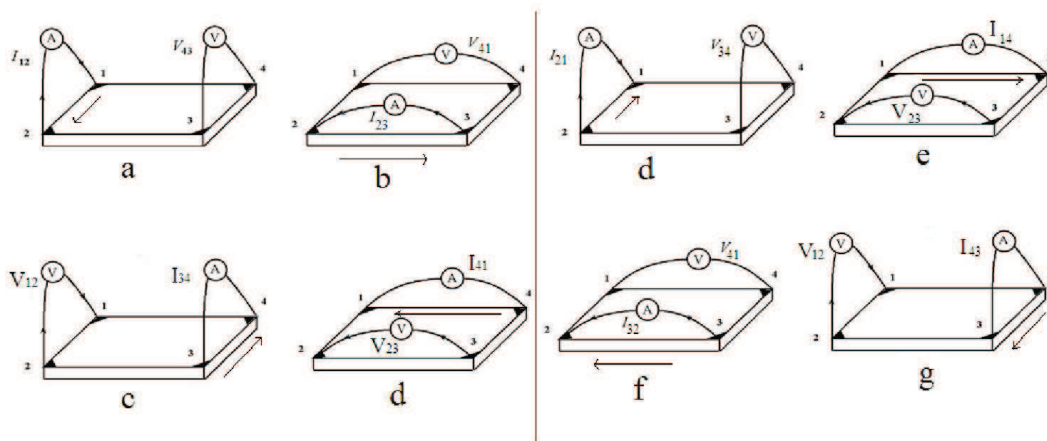
Figura 36 – Descrição de como Efetuar o Método de Van der Pauw.



Fonte: M. Antoniassi, Y. E. Nagai [40]

As medidas devem ser efetuadas como descrito na figura 38.

Figura 37 - Montagem de Sistema de Aquisição de Dados por Método de Van der Pauw.



Fonte: Elaborada pelo autor

O sistema de a até g refere-se ao sentido pelo qual a corrente deve passar pela amostra, e como deve ser feita a leitura de tensão. Cada medida deve ser guardada numa tabela e aplicada na equação abaixo:

$$R_{abcd} = \frac{V_{cd}}{I_{ab}} \quad (38)$$

As resistências descritas na horizontal serão chamadas de Ra e na vertical de Rb, pela seguinte equação:

$$R_a = \frac{R_{2314} + R_{3241} + R_{4123} + R_{1432}}{4} \quad (39)$$

$$R_b = \frac{R_{1243} + R_{2134} + R_{3421} + R_{4312}}{4} \quad (40)$$

E finalmente devem ser aplicados os valores obtidos na equação (41)

$$e^{\frac{-\pi R_a}{R_s}} + e^{\frac{-\pi R_b}{R_s}} = 1 \quad (41)$$

Resolver esta equação demanda certa dificuldade, portanto resolveu-se desenvolver um algoritmo que o fizesse por meio de iterações, ou seja, valores de R_s são substituídos na equação (41) e verificado se a igualdade foi atingida, se não, deve-se acrescentar um delta ($\delta=0.01$) ao valor de R_s , e assim sucessivamente, até encontrar uma igualdade da equação acima com 1, logo este será o valores de R_s que se busca. O valor de Ra foi de 1.388 e Rb de 2.26.

Tabela 10 – Dados colhidos na amostra de FTO

R_{abcd}	I (A)	V (Volt)	R (Ω)
R_{1234}	0.05	69.8×10^{-3}	1.396
R_{2314}	0.04	96.2×10^{-3}	2.405
R_{3421}	0.04	63.8×10^{-3}	1.595
R_{4132}	0.05	101×10^{-3}	2.02
R_{2134}	0.06	77.8×10^{-3}	1.2966
R_{1423}	0.04	88.5×10^{-3}	2.2125
R_{4312}	0.05	63.3×10^{-3}	1.266
R_{3241}	0.04	96.6	2.415

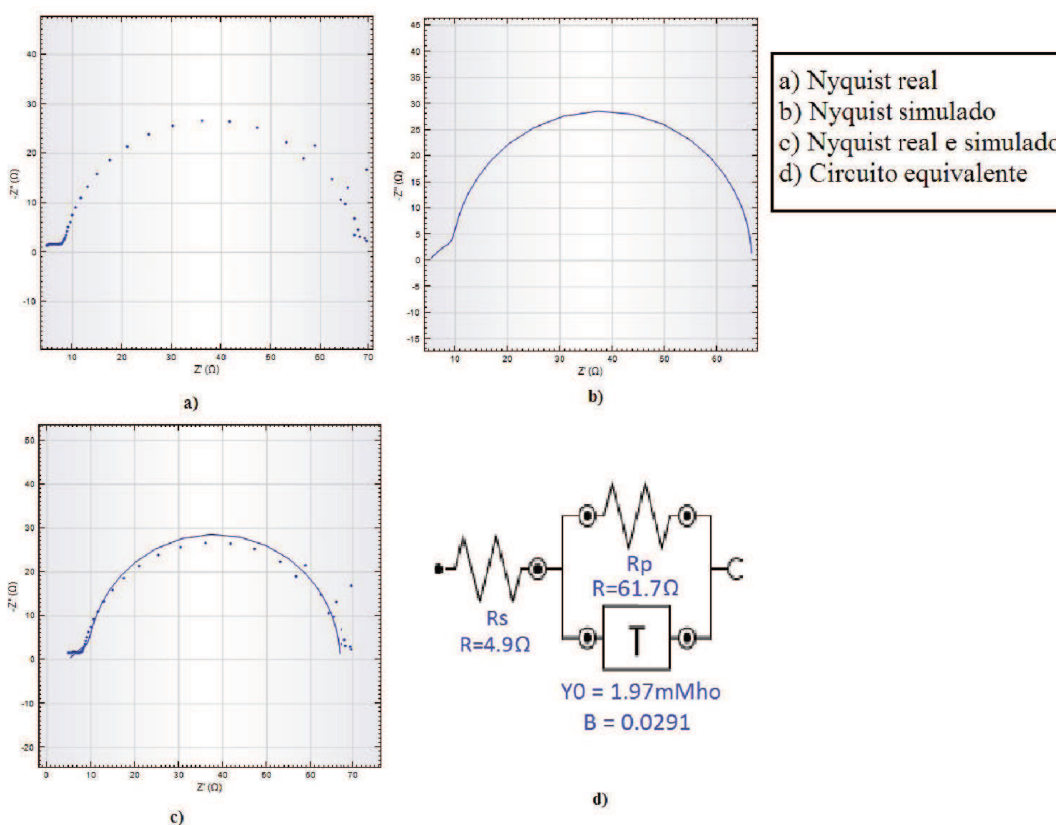
Fonte: Elaborada pelo autor

Após 802 iterações chegou-se ao resultado de que a resistência de superfície ou de “folha” é $8.12 \Omega/\square$, estes valores foram obtidos num filme de $2,5\text{cm}^2$. Como não foi possível fazer a análise da espessura da amostra, não é possível indicar o valor da resistividade. Com um delta de $\delta=0.001$ a resistência de “folha” foi de $8.109 \Omega/\square$, com cerca de 8000 iterações. Com um delta de $\delta=0.0001$ a resistência de “folha” foi de $8.1079 \Omega/\square$, com cerca de 80000 iterações. Com isso podemos concluir que a resistência de folha da amostra FTO 60, foi de $8.1 \Omega/\square$. Podemos ressaltar que este valor não foi diferente quando a amostra foi medida por inteiro.

5.1.5. Impedância

Observa-se nos gráficos de Nyquist a impedância real e imaginária, nos eixos x e y, respectivamente.

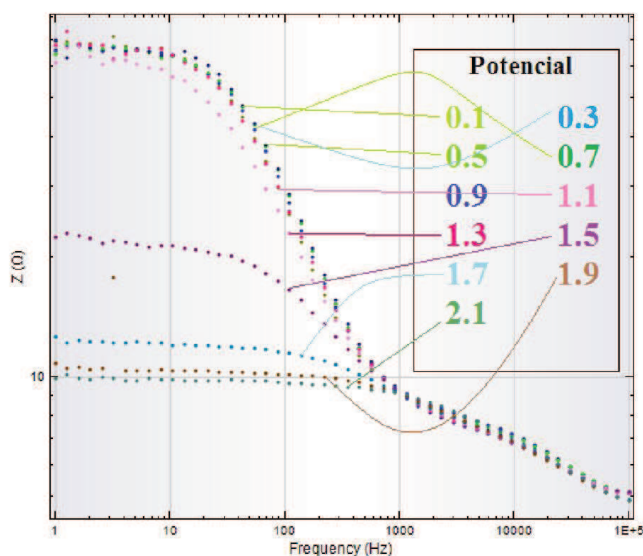
Figura 38 – Gráfico de Nyquist do Filme de FTO em Solução de NaCl 1M para Potencial de 0,1V, a) real, b) simulado, c) junção e d) Circuito Equivalente.



Fonte: O Autor

Na Figura 38, quando aplicamos um potencial de 0.1V notamos a formação de dois arcos, estes podem ser simulados através do circuito descrito em (d), isto indica que para baixos potenciais teremos apenas como barreira o filme condutor (FTO) e o arco maior indica a resistência do eletrólito. O erro quadrado deste circuito equivalente é de apenas 0,43. Percebe-se que a resistência de superfície possui valor de $4,9\Omega$.

Figura 39 – Gráfico Bode Modulus, Indicando Todos os Potenciais de Anodização do Filme de FTO em solução de NaCl 1M.

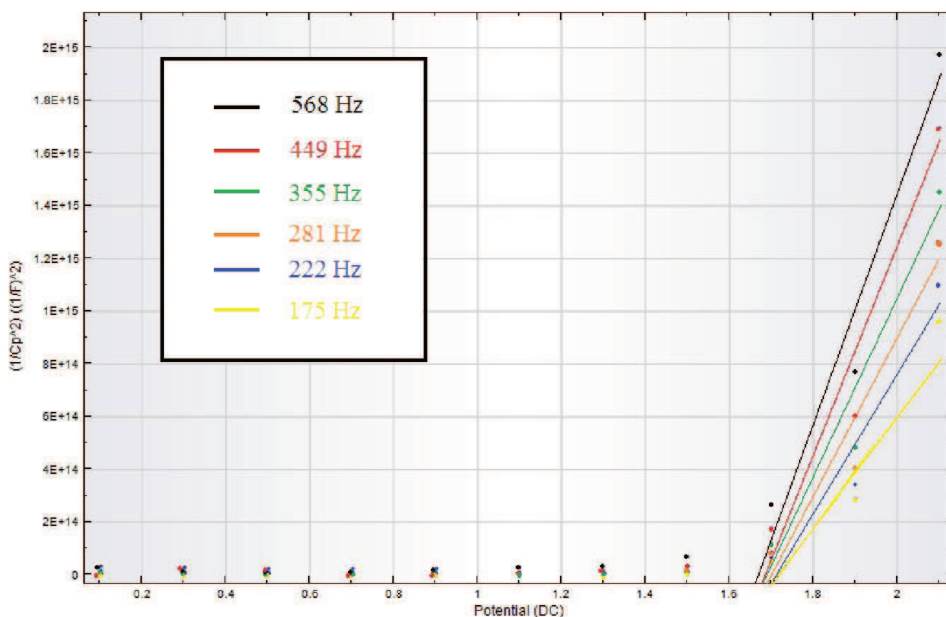


Fonte: O Autor

Observa-se na Figura 40 que, nos potenciais mais altos e dentro de uma faixa de frequência que vai de 200 à 600 Hz, há uma maior estabilidade nos potenciais de 1,7, 1,9 e 2,1, isto também pode ser observado na Figura 41 – Gráfico de Mott-Schottky.

O gráfico de Mott-Schotky descreve que mesmo variando a frequência ocorre uma característica comum, isto significa que quando as curvas são linearizadas encontra-se o chamado potencial de banda plana (E_{bp}).

Figura 40 – Gráfico de Mott-Schottky do Filme de FTO em Solução de NaCl 1M.



Fonte: O Autor

Têm-se que para diferentes valores de frequências há um potencial de banda plana e densidade de portadores muito próximos. Esta inclinação pode ser interpretada como sendo um semiconductor do tipo n.

Tabela 11 - Relação entre Frequência e Densidade de Portadores

Frequência (Hz)	E_{BP} (V)	N_d (m^{-3}) x E17
568	1,66	1,18
449	1,68	1,326
355	1,69	1,507
281	1,70	1,719
222	1,71	1,945
175	1,71	2,21

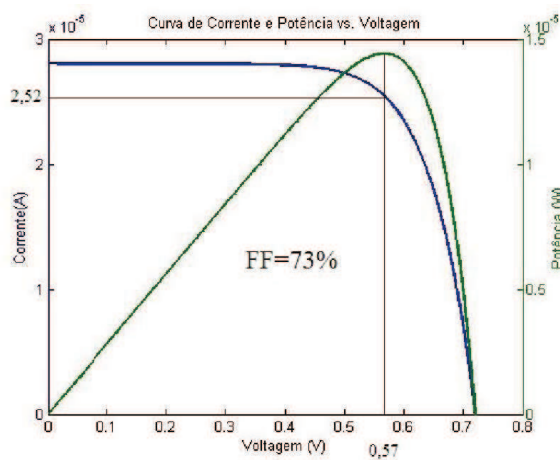
Fonte: Elaborada pelo autor

5.2. Caracterização das células

5.2.1. Fotoeletroquímica

Utilizando o simulador solar numa célula foi possível coletar os dados de corrente de curto circuito e tensão de circuito aberto, gráfico 14, $I_{cc} = 2,7 \mu A$ e $V_{ca} = 0,72 V$.

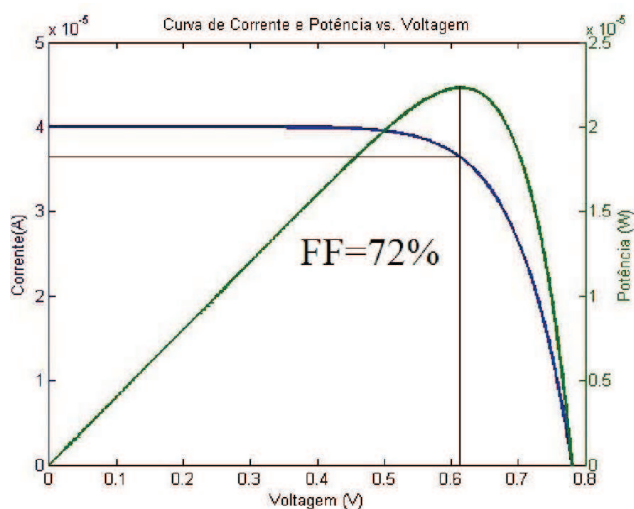
Figura 41 – Curva I vs. V e I vs. P para uma Célula Orgânica a 100 mW/cm^2 no Simulador Solar.



Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 41 foi simulada o Matlab, levando em conta apenas a corrente de curto-circuito e a tensão em circuito aberto. A eficiência desta célula foi calculada em 0.014%. Na seqüência foram realizados testes no Sol ao meio dia, a radiação do dia foi medida em 1000 W/m². Os resultados podem ser observados na Figura 42. Um fator de forma de 72% e uma eficiência de 0.022%, notadamente maior que no teste anterior, isto pode ser explicado pelo fato de o simulador montado no laboratório não possuir todos os comprimentos de onda como no sol já que se trata de um jogo de lâmpadas.

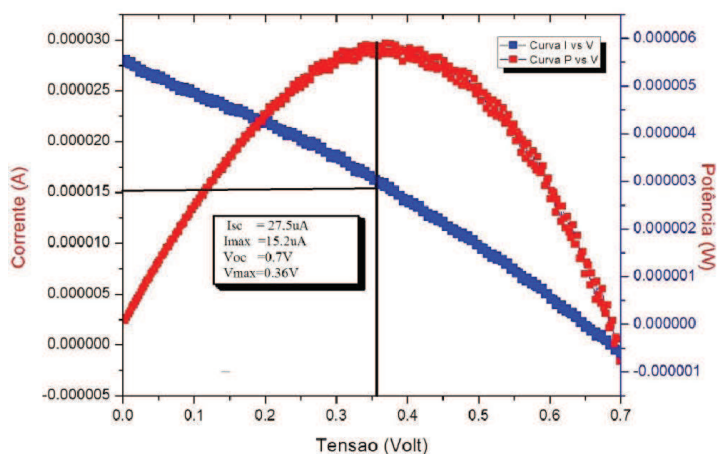
Figura 42 – Curva I vs. V e I vs. P para Célula Orgânica a 100 mW/cm² no Sol.



Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 43 representa a mesma célula em teste sob condições de iluminação constante monocromática e com densidade de potência de 40 mW/cm², isto foi possível com o uso de um fotokit adicionado ao Potenciostato, no qual é possível realizar estas medidas de forma detalhada.

Figura 43 – Curva I vs. V e I vs. P para Célula Orgânica a 40mW/cm² no FotoKit.

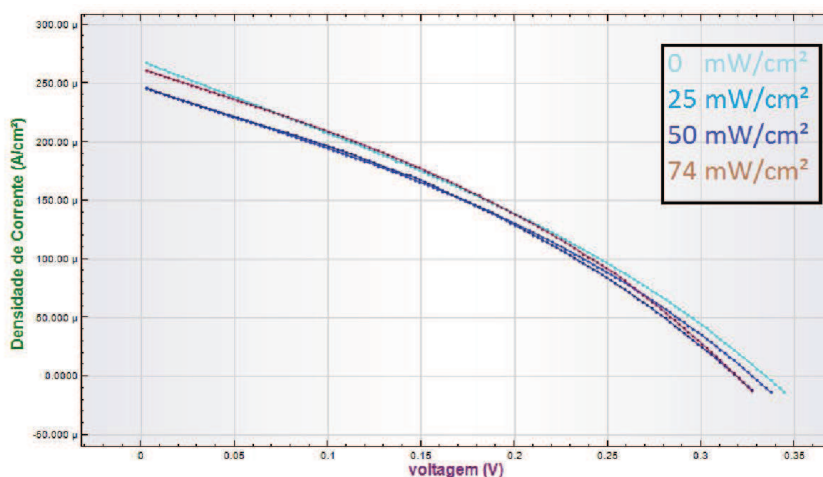


Fonte: O Autor

Nas Figuras de 44 a 46, foi montada uma nova célula com área de 1 cm² e o tempo de exposição ao Led Azul Claro 505 nm foi de 30 segundos.

Na Figura 44 observa-se que as curvas de J vs. V não se sobrepõem, a medida que a intensidade luminosa é aumentada percebe-se que há um aumento do efeito fotoelétrico. Porém as curvas estão muito próximas o que indica que o tempo de exposição foi muito curto, isto pode ser observado pelas curvas que se interceptam.

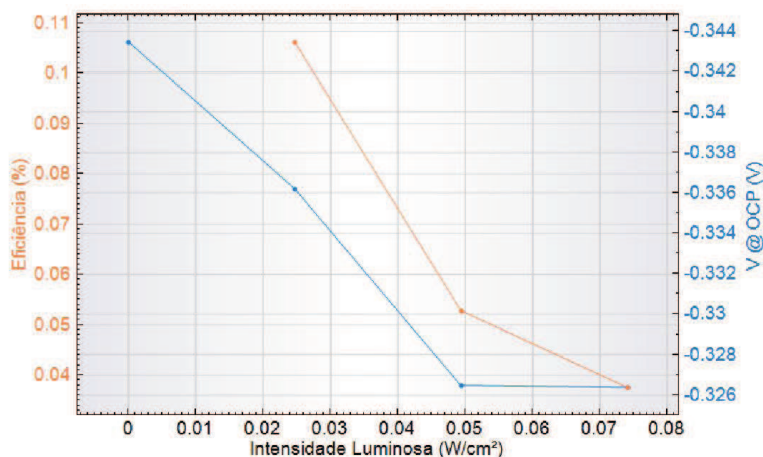
Figura 44 – Curva de J. vs. V. em Célula Solar Orgânica sob Influência de Led Azul Claro 505 nm de 0 a 74 mW/cm².



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 45 percebe-se que com o aumento da intensidade luminosa ocorre uma diminuição da eficiência e da tensão de circuito aberto (VOCP) o que pode ser justificado pela degradação do eletrólito.

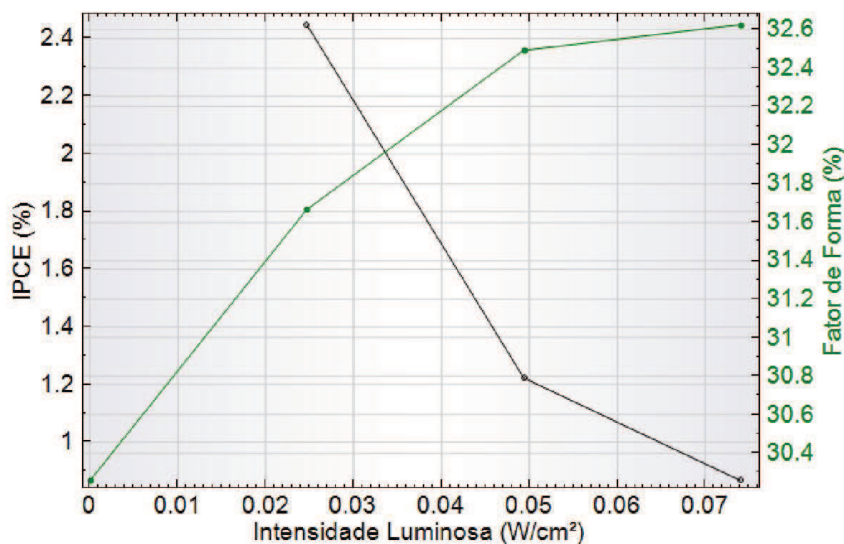
Figura 45 – Curva de Eficiência vs. Intensidade Luminosa e Voltagem de Circuito Aberto vs Intensidade Luminosa da Célula Solar Orgânica.



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 46 observa-se que com o aumento da intensidade luminosa a eficiência quântica diminui devido a degradação do eletrólito, porém o fator de forma aumenta devido ao efeito fotoelétrico.

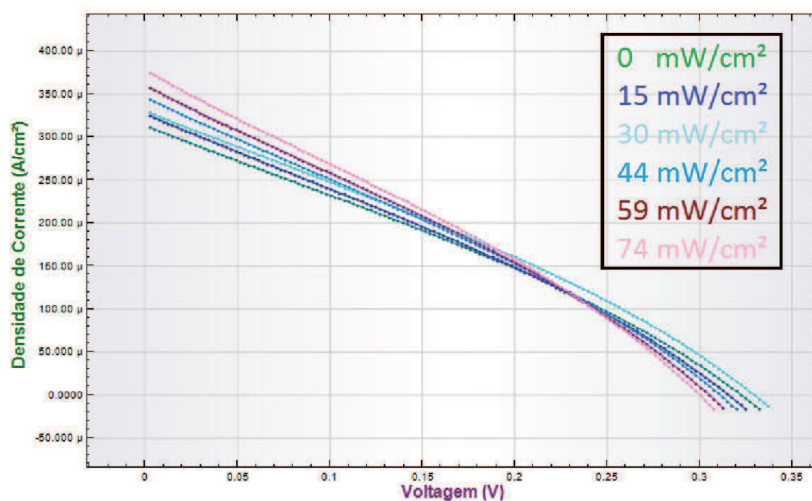
Figura 46 – Curva de Eficiência Quântica e Fator de Forma vs. Intensidade Luminosa da Célula Solar Orgânica.



Fonte: Elaborado pelo autor

Ao repetir o teste e aumentar o tempo de exposição para 60 segundos, nota-se que há uma resposta positiva da célula, isto pode ser observado pela corrente elétrica gerada pela célula, na medida anterior o tempo de exposição ao Led foi de apenas 30 segundo, nesta análise o tempo foi de 60 segundo, com uma exposição maior ao Led pode-se notar que a corrente de partida mudou de aproximadamente 250 μ A para 400 μ A.

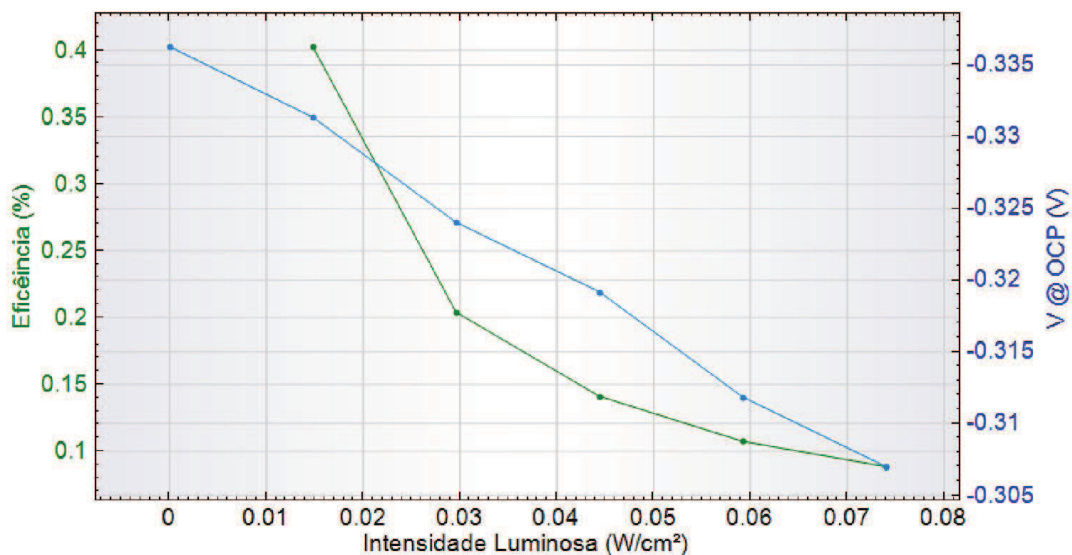
Figura 47 – Curva de J vs. V em Célula Solar Orgânica sob a Influência de Led Azul Claro 505 nm com Intensidade Luminosa de 0 a 74 mW/cm².



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 48 percebe-se que a eficiência e a tensão de circuito aberto diminuem com o aumento da intensidade luminosa, porém a eficiência neste caso está dentro da faixa de 0,1 a 0,4 % na célula solar orgânica que recebeu 60 segundos de iluminação.

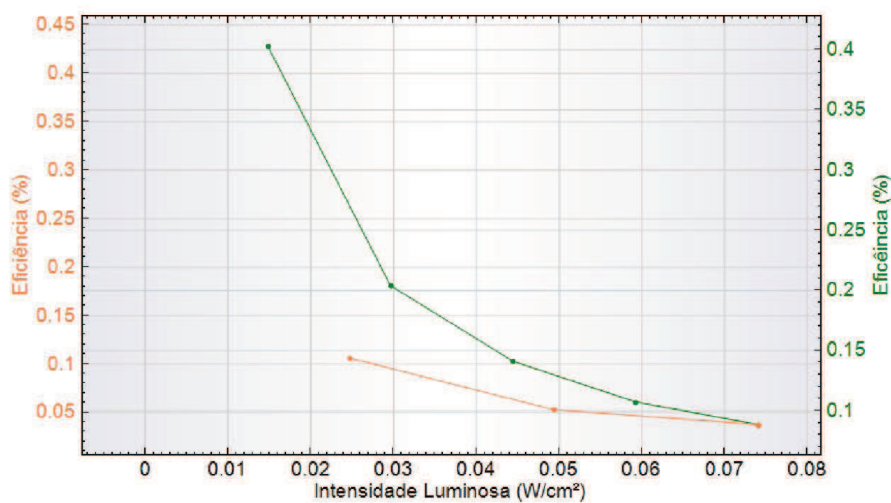
Figura 48 – Eficiência e Voltagem de Circuito Aberto vs. Intensidade Luminosa da Célula Solar Orgânica.



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 49 pode-se observar que a curva de cor verde representa a eficiência da célula solar orgânica que recebeu iluminação por 60 segundos, já a curva de cor laranja recebeu iluminação por 30 segundos, isto deixa claro o efeito fotoelétrico na célula, porém há uma queda acentuada na eficiência o que pode estar relacionado a degradação do eletrólito na presença de iluminação.

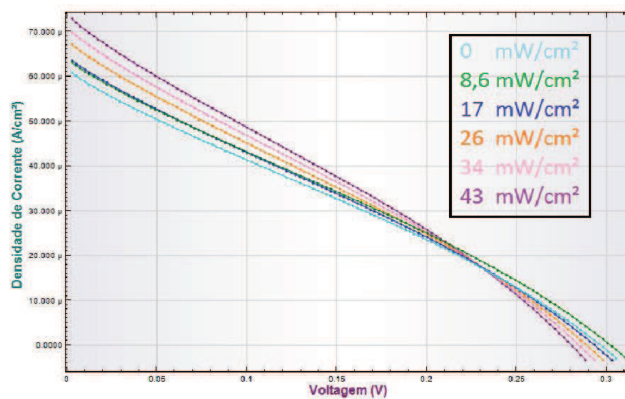
Figura 49 – Curva de Máxima Corrente e Máxima Tensão vs. Intensidade Luminosa na Célula Solar Orgânica.



Fonte: Elaborado pelo autor

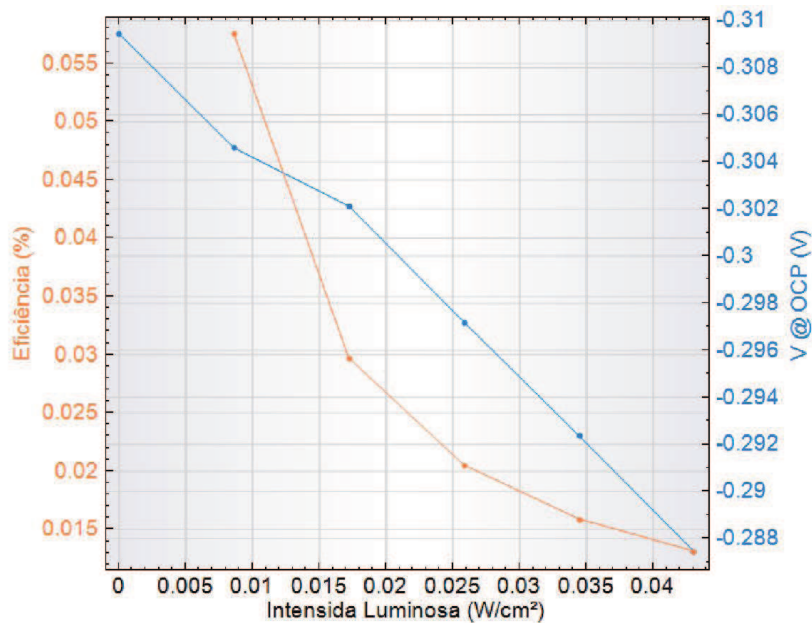
Com o Led verde – 530 nm e tempo de exposição de 60 segundos podem observar que a corrente teve uma queda acentuada em relação à corrente quando exposta a luz azul.

Figura 50 – Curva de J vs. V em Célula Solar Orgânica sob Influencia do Led Verde 530 nm com Intensidade Luminosa de 0 a 44 mW/cm².



Fonte: Elaborado pelo autor

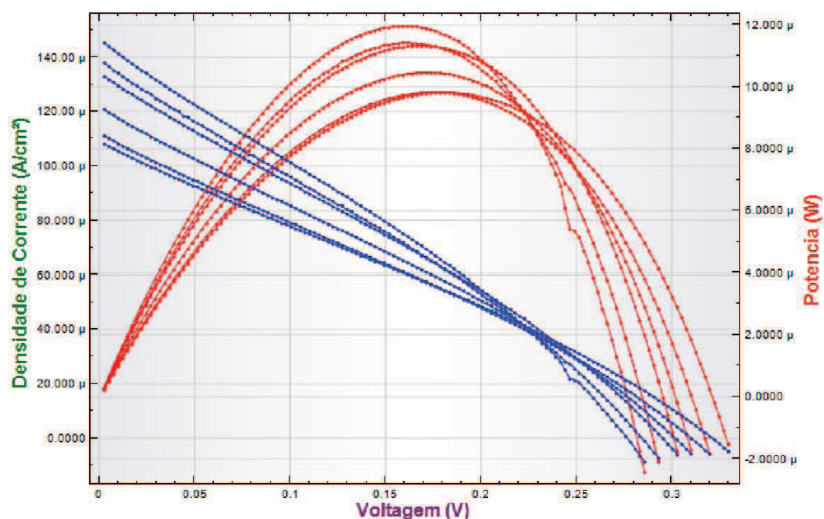
Figura 51 – Curva de Eficiência e Voltagem de Curto Circuito vs. Intensidade Luminosa.



Fonte: Elaborado pelo autor

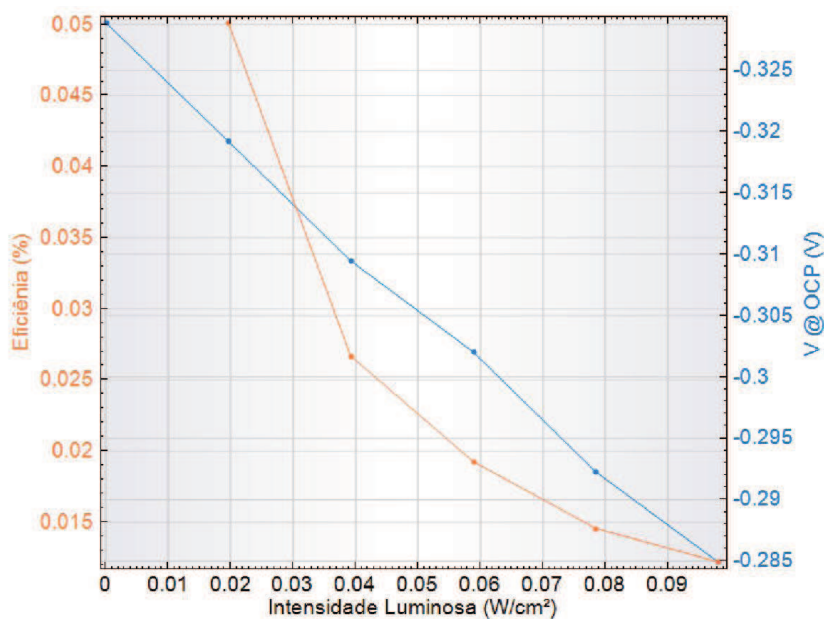
Com o Led vermelho 655 nm e tempo de exposição de 60 segundos, têm-se:

Figura 52 – Curva de J vs. V e P vs. V em Célula Solar Orgânica sob Influência do Led Vermelho 655 nm com Intensidade Luminosa entre 0 e 100 mW/cm².



Fonte: Elaborado pelo autor

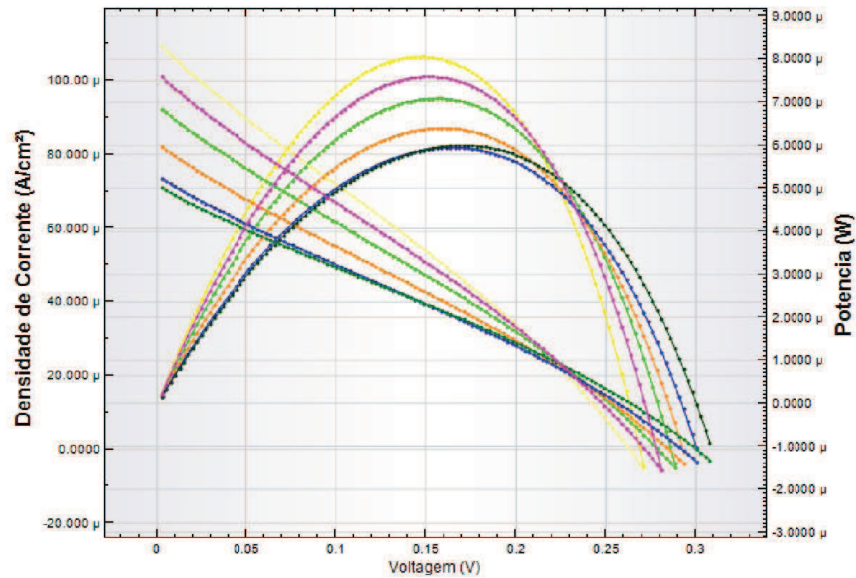
Figura 53 – Eficiência e Voltagem de Circuito Aberto vs. Intensidade Luminosa.



Fonte: Elaborado pelo autor

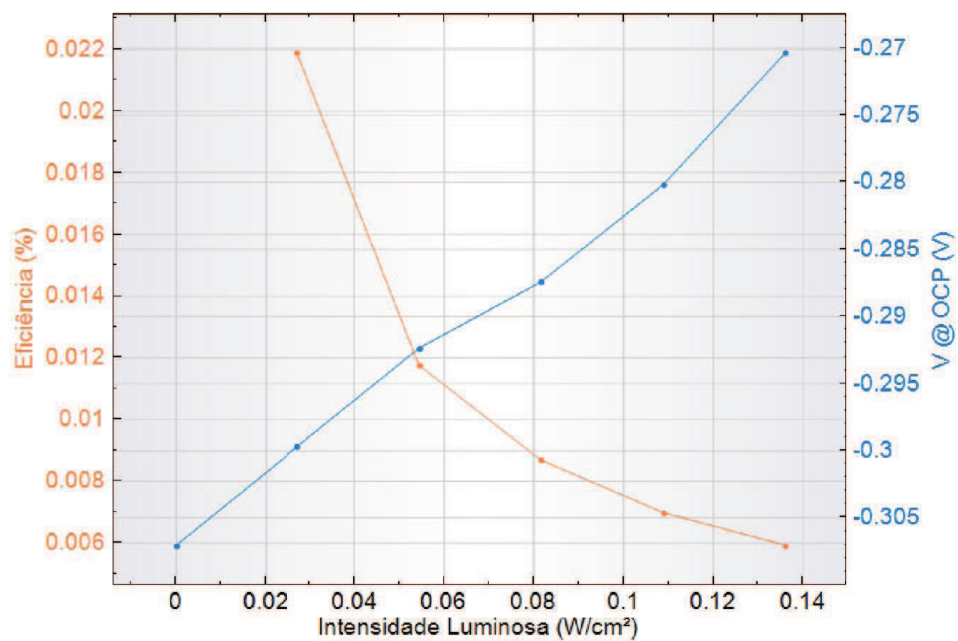
Usando o Led branco e aplicando um intervalo de exposição de 60 segundos, nota-se que tanto a curva I vs. V quanto a curva P vs. V crescem proporcionalmente. Isto pode ser observado da seguinte forma: na ordem verde, azul, laranja, verde limão, rosa e amarelo, são respectivamente as potências luminosas de 0 a 98 mW/cm².

Figura 54 – Curva J vs. V e P vs. V em Célula Solar Orgânica sob Influência do Led Branco com Intensidade Luminosa entre 0 e 147 mW/cm².



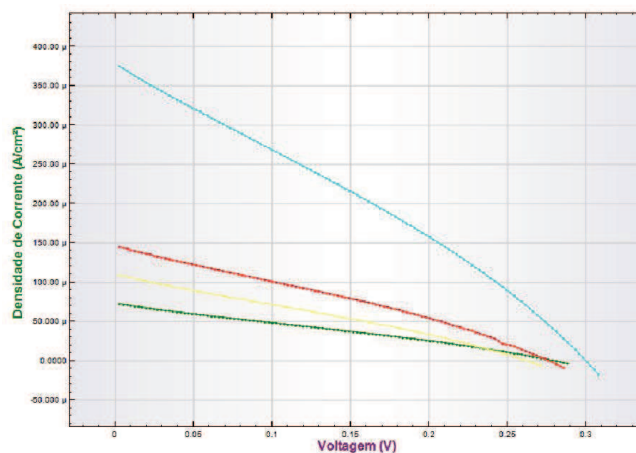
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 55 – Curva de Eficiência e Voltagem de Circuito Aberto vs. Intensidade Luminosa da Célula Solar Orgânica.



Fonte: Elaborado pelo autor

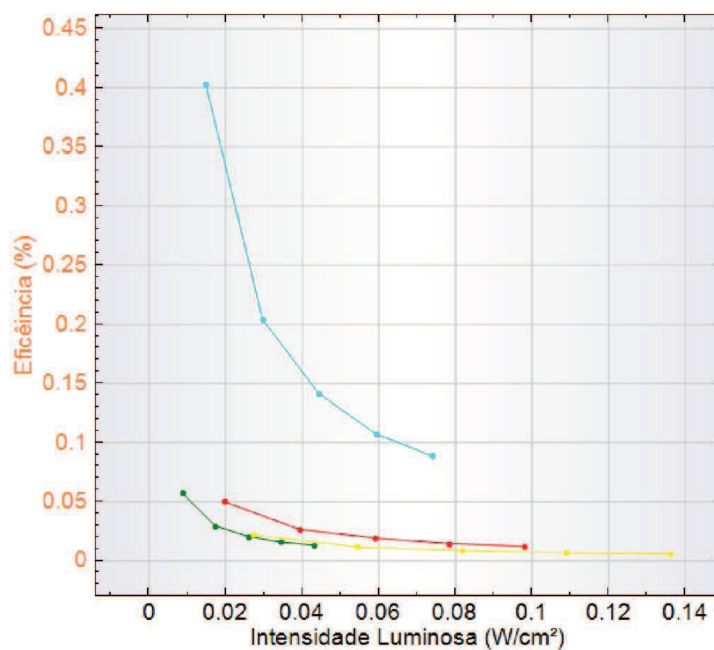
Figura 56 – Curva de Densidade de Corrente vs. Tensão dos Led's Verde, Vermelho, Azul Claro e Branco na Célula Solar Orgânica.



Fonte: Elaborado pelo autor

Ao comparar as eficiências da célula para cada Led é possível afirmar que o Led Azul Claro demonstrou ser o mais eficiente, isto pode ser justificado por ser esta cor a mais próxima do ultravioleta que é a faixa do espectro de radiação eletromagnética mais energética, ou seja, quanto mais se aumenta o comprimento de onda, indo próximo ao infravermelho, menos a célula apresentará o efeito fotoelétrico.

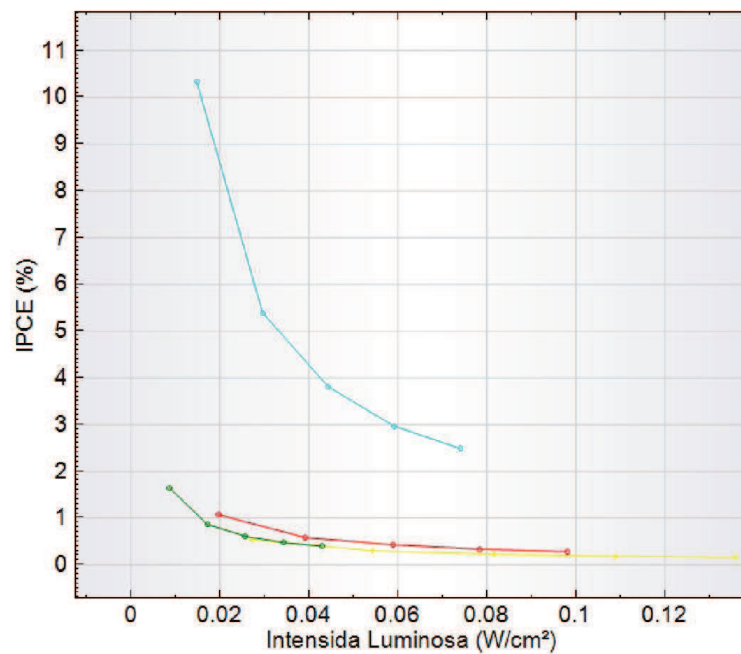
Figura 57 – Curva de Eficiência da Célula Solar Orgânica para cada Led: Verde, Vermelho, Azul Claro e Branco.



Fonte: Elaborado pelo autor

Isto também pode ser confirmado quando cruzamos os gráficos de eficiência quântica.

Figura 58 – Curva de Eficiência Quântica da Célula Solar Orgânica para cada Led Verde, Azul, Vermelho e Amarelo.



Fonte: Elaborado pelo autor

6. CONCLUSÃO

A solução preparada neste trabalho, através do MSG, foi adequada para a deposição de FTO sobre substrato de vidro. Observou-se que utilizando esta solução, formou-se um filme fino de FTO e este possui satisfatória transmitância e resistividade, o que são importantes para a construção de uma célula solar fotovoltaica.

Foi obtida uma solução homogênea, o que garantiu uma distribuição dos átomos de estanho dentro da mesma, isto pode ser observado nos gráficos de EDS, Figuras 33 e 34, o material dopante também se distribui uniformemente e isto facilita na distribuição eletrônica. O dopante escolhido foi o flúor, por possuir um elétron desemparelhado e em excesso em relação às ligações de estanho com o oxigênio, chegando ao $\text{SnO}_2\text{:F}$. Foram testados vários alcoóis, porém o álcool etílico foi o que demonstrou melhor resultado em relação a homogeneidade e toxicidade.

O Óxido de Titânio inicialmente não aderiu no substrato, como foi descrito em método de deposição, porém após varias tentativas de torná-lo fixo no substrato, iniciou-se um processo de deposição de óxido de estanho na superfície do óxido de titânio esta interação evitou-se o desprendimento do mesmo após a adição do corante.

O corante mostrou-se eficiente em comprimentos de onda próximos do ultravioleta, onde apresentou maior fotoatividade, quando exposto ao infravermelho demonstrou degradação, isto pode ser observado nas Figuras 68 a 70.

Com o uso do acessório do potenciostato (fotokit), foi possível realizar medidas de forma mais detalhas, este aparelho pôde realizar ensaios com intervalo de 10 mV, foi possível utilizar vários Led's e assim de forma rápida diversas informações como: eficiência, fator de preenchimento (ou de forma), eficiência quântica (IPCE), tensão de máxima corrente e outros. O *software* NOVA foi usado para controlar os Led's e realizar as medidas, bem como criar os gráficos, nele é possível realizar todas as formatações e exportar os gráficos.

Os filmes feitos a partir do método Sol-Gel (MSG) em conjunto com a técnica de spray-pirólise foram bem sucedidos, em termos de resistência esses filmes demonstram serem superiores ou pelo menos eles se igualam aos filmes comerciais. As análises de transmitância por Uv-Vis mostram que os filmes possuem transmitância acima de 80% na região do visível.

Apesar de representar aproximadamente 5% do espectro visível o ultravioleta é uma região muito importante para as células solares, pois é a mais energética, porém esta faixa do espectro visível é a que sofre absorção pelo filme de FTO. Portanto devemos trabalhar no intuito de melhorar a deposição do filme, o que pode ser feito diminuindo o número de aplicações, mas aumentando a concentração da solução de trabalho, pois notamos que quanto mais aplicações melhor é a resposta de resistência, porém perde-se em transmitância. Em outras palavras, deve-se estudar uma composição ideal que aumente a transmitância, diminua a resistência e promover menos absorção do ultravioleta, isto irá aumentar consideravelmente a eficiência da célula solar, seja orgânica ou inorgânica.

O eletrólito feito com quitosana e CuCl_2 demonstrou ser eficiente, pois não degenerou e a célula testada ainda mantém atividade, há uma perspectiva de uso de um eletrólito sólido, a base de uma cerâmica condutora que está sendo desenvolvida em uma parceria do nosso laboratório com o LOCEM.

As células orgânicas demonstram uma baixa resposta em termos de potência, ou melhor, eficiência, isto pode ser explicado devido à baixa concentração do corante nas células testadas, o que sugere um teste com uma concentração maior do corante, para verificar se há algum aumento de eficiência na mesma. Por outro, deve-se encontrar um meio de deposição mais eficiente da pasta de titânio, o que possibilitaria que o corante penetrasse com maior eficiência por toda a massa de óxido de titânio.

Foram desenvolvidos no laboratório alguns equipamentos que ajudam na caracterização das células e dos filmes. Por exemplo: foi montado um sistema para calcular a resistência de superfície “ou de folha” dos filmes, através do método de Van Der Pauw, ou método das 4 pontas, sendo que ainda será instalado um sistema de campo magnético que irá calcular a concentração de portadores e assim poderemos afirmar se o filme em análise é do tipo n ou p. Um outro equipamento desenvolvido foi um simulador solar que pode atingir a potência de até 1000W/m^2 , o que corresponde a um dia de sol ao meio-dia, lembrando que este sistema pode variar a potência em 4 níveis de $250\text{-}1000\text{W/m}^2$. Uma das grandes vantagens deste é que em dias de chuva as medidas não sofrem interferência, ou até mesmo em dias muito nublados, uma vez que medidas em campo possuem grandes variações.

Com os dados de eficiência e de IPCE, podemos afirmar que a mesoporfirina tem sua maior absorção próxima do ultravioleta, como esperado.

Para trabalhos futuros, há a necessidade de estudar mais os processos de deposição do óxido de titânio, a deposição de um corante mais eficiente ou até mesmo a mesoporfirina, mas em condições diferentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. O'Regan. B. and Grätzel, M. – “A low cost efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films”, *Nature* 353, 737(1991).
2. PIRES, P. S. Turismo e Meio Ambiente: Relação de Interdependência. In: D. (org.). PHILIPPI, A. J., RUSCHMANN (Ed.); Gestão, Política, Planejamento e Sustentabilidade.p.6–7. Barueri: Manole, 2010.
3. IPCC, 2001. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. p.881. Cambridge, UK e New York, USA, 2001.
4. WMO. GREENHOUSE GAS BULLETIN No 7. doi: 2078-0796, 2011.
5. Garcia, C.G. and Murakami Iha, N.Y. – International Journal of Photoenergy, 3(2002)131-135.
6. Grenn M. A. – Solar Cells, Operating Principles, Tecnology, and System Applicatoins, Prentice-Hall, Inc., englewood Clifs, N. J., (1982)276 s.
7. Nogueira A.F. and De Paoli M. – Solar energy Materials & Solar Cells, 61(2000)135-141.
8. Garcia, C.G., Murakami, N.Y.,Argazzi, R., Bignozzi C.A. – J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 115(1998)239-242.
9. Halme J. – Thesis of Department of Engineering Physics and Mathematics. Helsinki University of Tecnology. Espoo, Finlândia, 2002.
10. Cherepy, N.J., Smestad, G.P., Grätzel, M., Zhang Z. – J. Phys Chem.B 101(1997)9342-9351
11. Kalyanasundaram, K and Grätzel, M. – Coordination Chemistry Reviews, 77(1998)347-414.
12. FARIAS, C. E. G. Mineração e Meio Ambiente no Brasil. Disponível em: <<http://www.cgee.org.br/arquivos/estudo01102.pdf>>. Acesso em: 06 de junho de 2005.
13. MUNNIX, S. & SCHMEITS, M. Eletronic-structure of tin dioxide surface. Physical Review B, v. 27, n. 12, p. 7624 - 7635, 1983.
14. OLIVEIRA, M. M. Estudo da Influência dos Óxidos de Al, Pr, Ce e La nas propriedades varistoras do sistema SnO₂.CoO.Nb₂O₅ e um novo modelo de degradação, 2002, São Carlos, Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
15. HOU, S. L.; SUMMITT, R. W.; and TUCKER, R. F. Electron-Paramagnetic-Resonance and, Optical Spectra of Cr³⁺ in SnO₂ Single Crystals. Physical Review, v. 154 n. 2, p. 258 - 265, 1966.

16. BERNANDI, M. I. B. Desenvolvimento de filmes de SnO₂, 1998, São Carlos, Dissertação (Mestrado em Eng. Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.
17. GOMES, E. C. P. B. ilustrações, 2011.
18. Soares G.B. - Trabalho Acadêmico da Universidade Federal de Pelotas 2006.
19. Jacobus, S. W. - "Oficina de Microfabricação : Projeto e Construção de CI's MOS" Livros Text e Laboratório - Universidade de Campinas – 2006
20. Bockris, Jonh O., reddy, Amulya K.N. – Modern Electrochemistry, Plenum/Rosetta, Vol.2,1977.
21. Callister Jr., W. D. - Introdução à Ciência e Engenharia de Materiais. LTC, 2000.
22. Resnick, R. ; David, H. - Física 4. Rio de Janeiro: LTC, 2004. 412p.
23. Ebelmen , J.J., Ann.,(1846),57,331.
24. Klein, L.C.,”Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Eletronics and Speciality Shapes”,Noyes, Park Ridge, N.Y.(1989).
25. “Sol-Gel Science and Technology”, Edited by Aegerter M.A., Jafelicci Jr.,M., Souza, D.F., Zanotto, E.D., World Scientific, Singapore(1989).
26. Iler, R.K.,“The chemistry of Silica”, Wiley, New York (1979).
27. Brinker, CJ,Scherer, GW,“Sol-Gel Science: The Phisics and Chemistry of Sol-Gel Processing”, Academic Press, San Diego, LA (1990).
28. Pierre, A.C,“Introduction aux Procedés Sol-Gel”, Editions Septima, Paris(1992).
29. A.L. fahrenheit, R. H. Bube, Fundamentals of Solar Cells, Academic Press, New York, 1983.
30. Garcia, C.G., and Murakami Iha, N.Y. – Anais do XI Simposio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Anais, Maragogipi, Alagoas, 1999,699-702.
31. PIETRUSZKO, S. M. Photovoltaics in the World. In: A. Vaseashta; D. Dimova Malinovska; J. M. Marshall (Eds.); Nanostructured and Advanced Materials for Applications in Sensor, Optoelectronic and Photovoltaic Technology. p.241–250. Springer, 2005.
32. J. Xu, S. Huang, and Z. Wang. First principle study on the electro- nic structure of fluorine-doped SnO₂. Solid State Communications, 149 (13-14) 527–531, April 2009.
33. Disponível em: <http://www.solartronanalytical.com/technicalsupport>. Acesso em: 12/09/2014.
34. M. Sluyters-Rehbach, Pure & Applied Chem., 66 (9), 1831 (1994)

35. A. Primer. Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer, Gamry Instruments, Warminster, 2005.
36. A. Lasia. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Application, Modern Asp. Electrochem, New York, 1999.
37. E. Barsoukov, J. R. Macdonald. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications – Second Edition, New York, John Wiley, 2005.
38. M. Antoniassi, Y. E. Nagai, J. J. Lunazzi. Rel Final – Medida de Resistividade em Semicondutores, UNICAMP, 2008.
39. MORAIS, E. A. Fotoluminescência e transporte elétrico em SnO₂ dopado com os íons terras-raras Er³⁺ e Eu³⁺. 2008. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências de Bauru, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.
40. Lazaris, J. – Comportamento eletroquímico e Caracterização Fotoeletroquímica de Óxidos de Ferro em Solução de Bicarbonato de Sódio – Dissertação de Mestrado – UFPR – 2001.
41. Azumi, K.; Ohtsuka, T.; Sato, N. – Mott-Schottky Plot on Passive Film Formed on Iron in Neutral Borate and Phosphate Solutions, journal of the Electrochemical Society, vol. 134, N° 5 (1987), 1352-1357.
42. .
43. M. A. Butler, J. Appl. Phys., 1977, 48, 1914.
44. A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, John Wiley & Sons, New York, 1980.
45. CLEMENTE, C. S. ; Ribeiro, V. G. P. ; SOUSA, J. E. A. ; MAIA, F. J. N. ; BARRETO, A. C. H. ; ANDRADE, N. F. ; Denardin, J. C. ; Mele, G. ; Carbone, L. ; Mazzetto, S. E. ; Fechine, P. B. A. . Porphyrin synthesized from cashew nut shell liquid as part of a novel superparamagnetic fluorescence nanosystem. Journal of Nanoparticle Research, v. 15, p. 111-121, 2013.
46. Lima, F. M. – Deposição de Dióxido de Estanho-Flúor(SnO₂:F) em Substrato Transparente para uso em células Fotoeletroquímicas, Dissertação de Mestrado, UFC, 2013.
47. Zandonay, Ricardo. Preparação e caracterização de filmes finos de cobalto em silício tipo p. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC, (2007).
48. .
49. .