



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FELIPE FELIX DO CARMO

DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO
EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES

FORTALEZA

2016

FELIPE FELIX DO CARMO

DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO EM
CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes.

Coorientadora: Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- C285d Carmo, Felipe Felix do.
Deposição eletroforética de dióxido de titânio para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes / Felipe Felix do Carmo. – 2016.
73 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2016.
Orientação: Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes.
Coorientação: Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho.
1. Células solares sensibilizadas por corantes. 2. Deposição eletroforética. 3. Dióxido de titânio. I. Título.
CDD 540
-

FELIPE FELIX DO CARMO

DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO EM
CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em: 21/07/2016.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho (Coorientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha
Instituto de Química – (IQ-USP)

Aos meus avós, Francisco Paulo e Francisca Deuzinha.
À minha mãe, Maria das Graças. Obrigado por tudo!

AGRADECIMENTOS

À minha esposa, Luciana Felix, por sua paciência, compreensão e amor.

À Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho, pela excelente orientação.

Aos professores Dr. José Francisco Julião e Antinous de Souza Carvalho pela oportunidade de ter feito parte do grupo NATUCEL, onde aprendi a maior parte das técnicas de montagem dos dispositivos e pela confiança em ceder os equipamentos necessários para a realização desse trabalho.

A todos os amigos e colegas do Laboratório de Bioinorgânica que fizeram do ambiente de trabalho um ambiente de irmandade e de crescimento intelectual.

À Central Analítica (UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman realizadas.

Ao Laboratório de Raios-X em especial ao CNPq (Processo: 402561/2007-4 Edital MCT/CNPq nº 10/2007) pelas medidas de difração de raios-x realizadas.

Ao Grupo de Química de Materiais Avançados (GQMAT) pela utilização do forno mufla.

Ao Laboratório de Polímeros (LabPol) pela utilização do Zetasizer, para as análises de espalhamento de luz dinâmico e potencial zeta.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

A Capes/FUNCAP pelo apoio financeiro (No. AE1-0052-00043.01.00/11 SPU No. 11295053-1).

Não temos medo de admitir que não sabemos, não precisamos ter vergonha disso.

A única vergonha é fingir que temos todas as respostas.

Neil deGrasse Tyson, astrofísico.

RESUMO

Esse trabalho teve por objetivo desenvolver fotoanodos de TiO_2 por meio da técnica de deposição eletroforética sobre substrato FTO para aplicação em células solares sensibilizadas por complexos polipiridínicos de rutênio(II). Foram utilizados dois métodos dessa técnica nesse trabalho, as quais foram chamadas de deposição eletroforética contínua e deposição eletroforética em camadas. Tempo de deposição, número de camadas, temperatura de sinterização dos filmes e concentração de TiO_2 na suspensão foram fatores investigados. De acordo com as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, os filmes obtidos por deposição eletroforética contínua se mostraram impróprios para o uso nos dispositivos devido ao aparecimento de fissuras que foram relacionadas a evaporação do solvente, fato contornado com a técnica de deposição eletroforética em camadas. Os filmes que apresentaram melhor eficiência na fotoconversão nos dispositivos fotoeletroquímicos foram depositados em uma suspensão com concentração de 2,0 g/L de TiO_2 , com 4 deposições de 60 segundos cada e sinterizados em uma temperatura de 450 °C por 30 minutos. Esses dispositivos apresentaram uma eficiência de 2,7 % na fotoconversão. Análises de impedância eletroquímica mostraram uma menor resistência de transferência de carga na interface TiO_2 /corante/eletrólito e um aumento no tempo de vida do elétron com o aumento da espessura dos filmes depositados, indicando uma menor taxa de recombinação entre o TiO_2 e os íons triiodeto presentes no eletrólito.

Palavras-chave: Células solares sensibilizadas por corantes. Deposição eletroforética. Dióxido de titânio.

ABSTRACT

This work aimed to develop TiO₂ photoanodes by electrophoretic deposition technique on FTO substrate for dye-sensitized solar cells (DSSCs) applications by using two electrophoretic deposition methods: continuous and multistep. Deposition time, number of layers, temperature of annealing and concentrations of TiO₂ in suspension were investigated as working parameters during the production of the substrates. According to the images obtained by scanning electron microscopy, the films obtained by continuous electrophoretic deposition presented formation of cracks that made them inappropriate for use as substrate. This problem was solved by using multistep electrophoretic deposition technique. The best photoconversion performances were obtained for the films in the following conditions: aqueous suspension of TiO₂ (2 g/L), 4 deposition cycles (60 seconds each) and annealing temperature of 450 °C for 30 minutes. These devices showed a 2.7% efficiency photoconversion. Electrochemical impedance analysis showed lower charge transfer resistance at the interface TiO₂/dye/electrolyte and an increase in the electron lifetime with increased deposition, reaching a maximum when 4 depositions were applied. These results are indicative that the electron recombination rate decreases thus implying an efficiency enhancement of the DSSCs.

Keywords: Dye-sensitized solar cells. Electrophoretic deposition. Titanium dioxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Distribuição espectral da radiação solar	16
Figura 2	– Esquema da estrutura de uma DSSC	18
Figura 3	– Tipos de ligações entre os grupos carboxilatos do corante sensibilizador e a superfície do TiO ₂	20
Figura 4	– Estrutura dos corantes (a) N3, (b) N719 e (c) <i>Black-dye</i>	21
Figura 5	– Espectro de incidência de conversão de fótons à corrente (IPCE) dos corantes N3 (vermelho) e <i>Black-dye</i> (preto) quando adsorvidos na superfície do filme de TiO ₂	22
Figura 6	– Estrutura química dos corantes porfirínicos SM317 e SM315, que em DSSCs apresentaram eficiência de 12% e 13% respectivamente	23
Figura 7	– Estruturas cristalinas do TiO ₂	24
Figura 8	– Procedimento utilizado durante a deposição	33
Figura 9	– Esquematização do eletrodo de trabalho.....	34
Figura 10	– Esquematização da montagem dos dispositivos	37
Figura 11	– Parâmetros fotoelétricos das DSSCs	37
Figura 12	– Rendimento de deposição eletroforética contínua para diferentes concentrações [g/L] de TiO ₂ em suspensão em função do tempo de deposição	38
Figura 13	– Imagens obtidas por MEV da superfície dos filmes de TiO ₂ produzidos por deposição eletroforese contínua (A-B Filme de TiO ₂ depositado em suspensão com concentração de 4,0 g/L durante 60 segundos. C-D Filme de TiO ₂ depositado com concentração de 10g/L durante 60 segundos	40
Figura 14	– Imagem ampliada obtida por MEV da superfície porosa do filme de TiO ₂ obtidos por deposição eletroforética contínua na concentração de 4 g/L durante 30 segundos)	41
Figura 15	– EDX da superfície dos filmes de TiO ₂ (A) com a respectiva imagem de mapeamento em linha dos filmes (B) para um filme de TiO ₂ depositado	42

por deposição eletroforética na concentração de 2 g/L por 60 segundos)

Figura 16 – Diâmetro das partículas de TiO_2 pela quantidade dessas partículas nas diversas concentrações [g/L] de TiO_2 em suspensão	43
Figura 17 – Diâmetro das partículas de TiO_2 na suspensão em função da concentração de TiO_2 em suspensão	44
Figura 18 – Imagens produzidas por MEV da superfície dos filmes de TiO_2 formados por deposição eletroforética em camadas. 1 deposição (A), 2 deposições (B), 3 deposições (C), 4 deposições (D) e 5 deposições (E)	46
Figura 19 – Imagem obtida por MEV da sessão transversal do filme de TiO_2 com 4 camadas	47
Figura 20 – Espectro de absorção na região do UV-Vis do corante N3 desorvido dos filmes de TiO_2 em diferentes deposições (A). Imagem dos filmes de TiO_2 em diferentes deposições com o corante N3 adsorvido (B)	48
Figura 21 – Curvas corrente vs. tensão das células construídas com os filmes de TiO_2 em diferentes deposições	49
Figura 22 – Circuito equivalente utilizado nas análises de EIE	51
Figura 23 – Diagramas de Nyquist e circuito equivalente das DSSCs com diferentes deposições para o filme de TiO_2	51
Figura 24 – Diagrama de Bode das DSSCs com diferentes espessuras para o filme de TiO_2	53
Figura 25 – Curvas I-V das DSSCs com filmes sinterizados em diferentes temperaturas	54
Figura 26 – Difratoograma do pó dos filmes de TiO_2 sinterizados em diferentes temperaturas.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Participação de energias renováveis na matriz energética no Brasil e no mundo	17
Tabela 2 – Características das técnicas de eletrodeposição	26
Tabela 3 – Lista de reagentes	30
Tabela 4 – Potencial zeta das partículas de TiO ₂ em suspensão	44
Tabela 5 – Espessuras médias obtidas por MEV, dos filmes de TiO ₂ depositados por deposição eletroforética por camadas	45
Tabela 6 – Parâmetros fotoeletroquímicos das DSSCs	49
Tabela 7 – Valores para os elementos de circuito das DSSCs com diferentes espessuras para o filme de TiO ₂	52
Tabela 8 – Tempo de vida do elétron nos diferentes filmes de TiO ₂	53
Tabela 9 – Parâmetros fotoeletroquímicos para as DSSCs cujos filmes de TiO ₂ foram sinterizados em diferentes temperaturas	55
Tabela 10 – Tamanho dos cristalitos e área superficial dos filmes de TiO ₂	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
DRX	Difração de raios-x
DSSC	<i>Dye Sensitized Solar Cell</i>
e^-	Elétron
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x
FF	<i>Fill fator</i>
FTO	<i>Fluorine doped tin oxide</i>
h ν	Energia do fóton
I _{SC}	Corrente de curto circuito
IV	Infravermelho
I-V	Corrente <i>versus</i> Tensão
L _n	Comprimento de difusão efetivo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N3	<i>cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)rutênio(II)</i>
R _{CT}	Resistência de transferência de carga
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
V _{OC}	Voltagem de circuito aberto
ϵ	Constante dielétrica
η	Eficiência de fotoconversão
τ	Tempo de vida do elétron
D	Corante sensibilizador
D ⁺	Corante sensibilizador oxidado
D [*]	Corante sensibilizador no estado excitado
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
MLCT	Metal-to-ligand charge transfer

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Energia e impactos ambientais	15
1.2	Células solares sensibilizadas por corantes	17
<i>1.2.1</i>	<i>Corante sensibilizador</i>	<i>19</i>
<i>1.2.2</i>	<i>O eletrólito</i>	<i>23</i>
<i>1.2.3</i>	<i>Filme mesoporoso de TiO₂</i>	<i>24</i>
1.3	Deposição Eletroforética	26
<i>1.3.1</i>	<i>Fatores que influenciam o depósito na deposição eletroforética</i>	<i>27</i>
2	OBJETIVOS	29
2.1	Objetivos gerais	29
2.2	Objetivos específicos	29
3	PARTE EXPERIMENTAL	30
3.1	Reagentes	30
3.2	Equipamentos e técnicas experimentais	30
<i>3.2.1</i>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)</i>	<i>30</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Espalhamento de Luz Dinâmica e Potencial Zeta</i>	<i>30</i>
<i>3.2.3</i>	<i>Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região UV-Visível</i>	<i>31</i>
<i>3.2.4</i>	<i>Difração de Raios X</i>	<i>31</i>
<i>3.2.5</i>	<i>Caracterização Fotoeletroquímica das DSSCs</i>	<i>31</i>
<i>3.2.6</i>	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	<i>32</i>
<i>3.2.7</i>	<i>Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (BET)</i>	<i>32</i>
3.3	Deposição eletroforética	32
<i>3.3.1</i>	<i>Limpeza dos substratos</i>	<i>32</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Deposição Eletroforética</i>	<i>32</i>
<i>3.2.2.1</i>	<i>Deposição eletroforética contínua</i>	<i>34</i>
<i>3.2.2.2</i>	<i>Deposição eletroforética por camadas</i>	<i>34</i>
<i>3.3.3</i>	<i>Contra eletrodo</i>	<i>34</i>
<i>3.2.4</i>	<i>Eletrólito</i>	<i>35</i>
<i>3.2.7</i>	<i>Construção e caracterização dos dispositivos</i>	<i>35</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	Deposição eletroforética contínua	38
4.2	Deposição eletroforética em camadas	44

4.3	Caracterização fotoeletroquímica das DSSCs construídas com filmes de TiO₂ por deposição eletroforética em camadas	47
4.4	Influência da temperatura na sinterização dos filmes	53
5	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS	59
	APÊNDICE A – IMAGENS DOS ELETRODOS DEPOSITADOS POR DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA CONTÍNUA	66
	APÊNDICE B – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE FILMES SINTERIZADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS E PARÂMETROS DE REFINAMENTO	71
	APÊNDICE C - DIAGRAMAS DE NYQUIST (EXPERIMENTAL E CALCULADO)	73

1 INTRODUÇÃO

1.1 Energia e impactos ambientais

O petróleo é um líquido viscoso, formado há cerca de milhões de anos e tem alimentado a maior parte do consumo global de energia devido ao baixo custo e sua versatilidade para diversos usos. O uso descontrolado desse combustível associado a queima de outros combustíveis fósseis (carvão e gás natural) são as maiores fontes emissoras de CO₂, um dos gases causadores do efeito estufa. No ano de 2013 foi lançado na atmosfera cerca de $9,78 \times 10^9$ toneladas de carbono por causa da queima dos combustíveis fósseis, sendo que o Brasil é responsável por $1,4 \times 10^8$ toneladas de carbono de tais emissões, além dos gases CO, SO₂, NO_x e dos aerossóis.¹⁻⁴

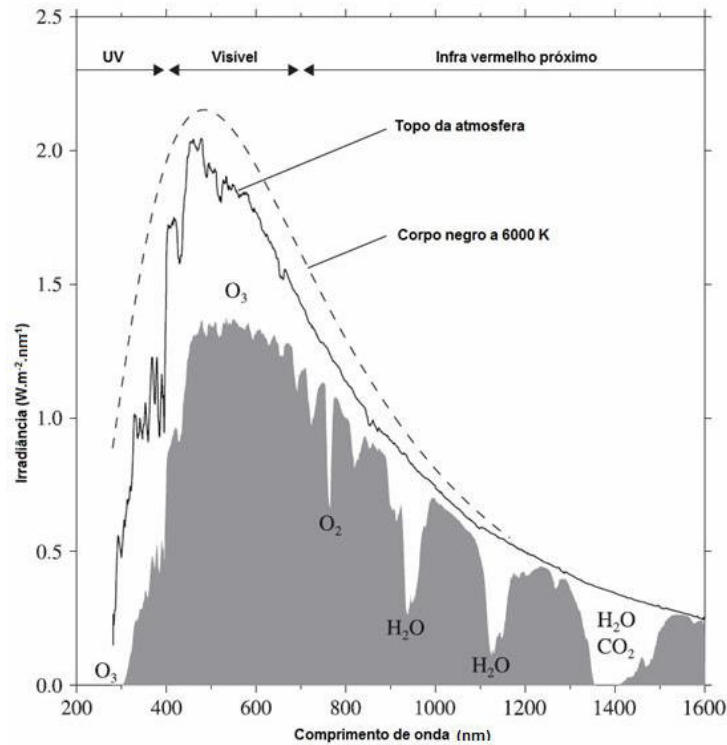
Nesse contexto as fontes renováveis de energia surgem como uma alternativa economicamente viável e sustentável para a substituição dos combustíveis fósseis na matriz energética. Entre as fontes renováveis de energia podem ser citadas: eólica, geotérmica, biomassa, hídrica e solar. A energia solar se destaca devido ao potencial que representa, pois utiliza o Sol como fonte de energia e seu aproveitamento é uma das alternativas mais promissoras para enfrentar a crise energética do novo milênio.⁵⁻⁷

A quantidade de radiação solar anual que atinge a Terra equivale a 7.500 vezes o consumo de energia primária de sua população. Se apenas 0,1% da energia solar pudesse ser convertida em energia elétrica com uma eficiência de 10% (taxa de conversão baixa se for levado em conta a eficiência proporcionada pelos atuais sistemas fotovoltaicos), ainda assim a energia gerada seria quatro vezes maior que a capacidade mundial de geração de energia. A radiação solar que atinge anualmente a superfície da Terra, $3,4 \times 10^{24}$ J, é uma ordem de grandeza maior que a soma de todas as fontes não renováveis (provadas e estimadas), incluindo os combustíveis fósseis e nucleares.^{8,9}

A radiação provinda do sol perde intensidade, principalmente em contato com atmosfera onde sofre reflexão, absorção e dispersão, sendo que o nível de irradiação que atinge a superfície da Terra possui um valor total aproximado de 1000 W/m² ao meio dia, em certas condições climáticas e é composta por 45% de radiação na região visível, 50% de radiação na região do infravermelho e 5% de radiação na região do ultravioleta¹⁰ como mostra a Figura 1. A radiação solar no Brasil varia de 8 a 22 MJ m⁻² dia⁻¹, sendo que as menores variações ocorrem nos meses de maio a julho, variando de 8 a 18 MJ m⁻² dia⁻¹. O Nordeste brasileiro possui radiação comparável às melhores regiões do mundo nessa variável, como a

cidade de Dongola, no deserto do Sudão, e a região de Dagget, no Deserto de Mojave, Califórnia.¹²

Figura 1 – Distribuição espectral da radiação solar



Fonte: Adaptado de ANDREWS, 2010.¹¹

Os dispositivos que transformam a energia solar diretamente em energia elétrica são as células solares. Esses dispositivos apresentam as seguintes vantagens: não poluem o ambiente durante a conversão de energia, convertem diretamente a luz em eletricidade e esses dispositivos podem ser montados rapidamente.¹

A participação da energia solar é pouco expressiva na matriz energética mundial. Em 2014, a potência total instalada atingiu 185,9 GW. No Brasil, a potência total contratada atingiu 2,6 GW, igualmente divididos entre sistemas de telecomunicações e sistemas rurais remotos.⁹ A Tabela 1 informa a participação de energias renováveis na matriz energética no Brasil, e no mundo (OCDE: Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico).

Tabela 1 – Participação de energias renováveis na matriz energética no Brasil e no mundo

Mundo	14,0 %
OCDE	10,0 %
Brasil (2013)	40,4 %
Brasil (2014)	39,4 %

Fonte: BEN, 2015.⁹

1.2 Células solares sensibilizadas por corantes

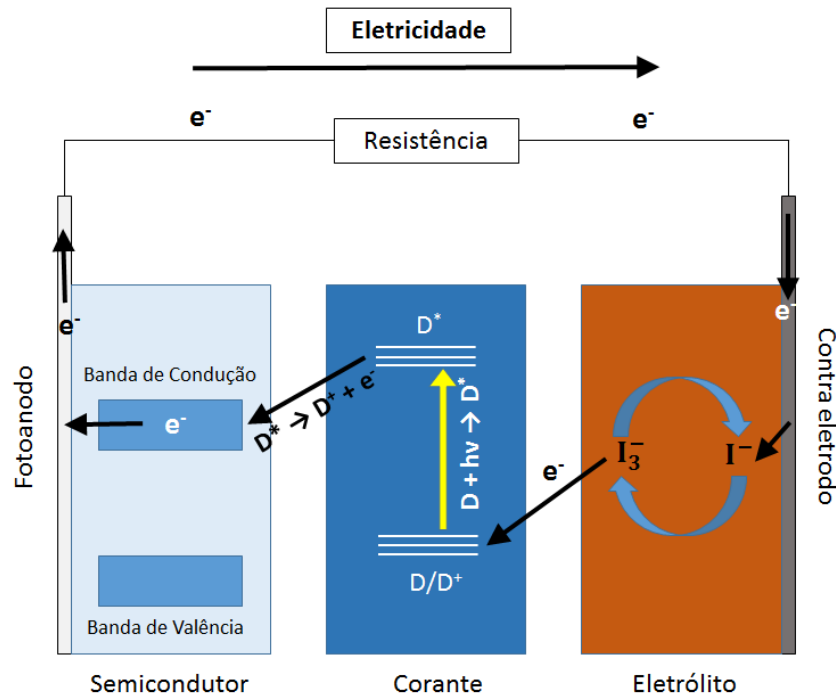
As células solares podem ser feitas de diferentes materiais semicondutores, orgânicos ou inorgânicos, cada qual com suas próprias vantagens e desvantagens. De um modo geral as células fotovoltaicas podem ser divididas em três categorias (gerações) de acordo com os materiais utilizados e eficiência.¹³ As células solares de silício cristalino correspondem à primeira geração. A segunda geração é considerada aquela baseada em filmes finos inorgânicos, por exemplo: telureto de cádmio (CdTe), disseleneto de cobre e índio (CIS), disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) e silício amorfo (a-Si). Fazem parte da terceira geração as células solares sensibilizadas por corantes (DSSC - *dye sensitized solar cell*), as *organic photovoltaics solar cells (OPV cells)*¹⁴ e *perovskite solar cells*¹⁵. As células solares que fazem parte desse grupo foram desenvolvidas com o objetivo de diminuir os custos e aumentar a eficiência de fotoconversão relacionados as células solares das gerações anteriores.

Os estudos das DSSCs foram iniciados na década de 70, utilizando corantes a base de clorofila como sensibilizadores para o óxido de zinco (semicondutor), mas a eficiência desses dispositivos era da ordem de 1%.¹⁶ Em 1991, Michael Grätzel e Brian O'Regan na *École Polytechnique Fédérale* de Lausanne atingiram um valor de eficiência para esse dispositivo de 7%, introduzindo um filme mesoporoso de TiO₂ como fotoanodo.¹⁷

Uma DSSC típica é formada por duas placas de vidro, coberta em um dos lados com um substrato condutor transparente de óxido de estanho (SnO) dopado com flúor (FTO - *Fluorine doped tin oxide*) ou material similar. Sobre o lado condutor de um dos vidros é depositado um filme fino de um semicondutor, usualmente TiO₂ (ou ZnO) com espessura de alguns micrometros. Essa superfície é sensibilizada com um corante capaz de promover a injeção de elétrons na banda de condução do semicondutor. Na outra placa de vidro, sobre o substrato condutor é depositado um material catalítico, como platina, sendo o contra eletrodo da célula. As duas estruturas, fotoanodo e contra eletrodo, são colocadas em contato através de um eletrólito. As placas são vedadas para não ocorrer o vazamento do eletrólito.^{17,18} A

Figura 2 mostra a estrutura de uma DSSC.

Figura 2 – Esquema da estrutura de uma DSSC

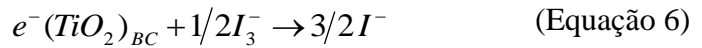
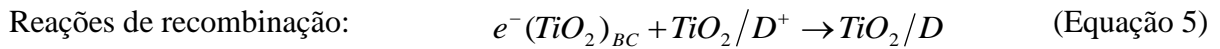
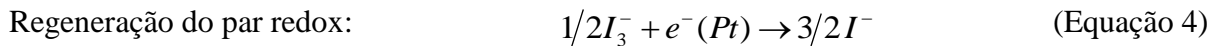
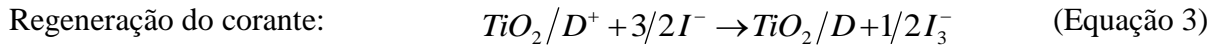


Fonte: Adaptado de SHAHID *et al.*, 2013.¹⁹

Quanto ao funcionamento de uma DSSC, a luz solar deve passar através do vidro, do substrato condutor e incidir no corante adsorvido na superfície do filme de TiO₂. O filme de TiO₂ absorve apenas fótons na região do UV provenientes da luz solar enquanto que o corante absorve fótons na região do visível. Ao absorver luz, o corante atinge seu estado excitado, pela promoção do elétron no HOMO para o LUMO (Equação 1), de onde o elétron pode ser injetado na banda de condução do TiO₂ (Equação 2). O elétron então se difunde através do TiO₂ até o contra eletrodo. Devido a perda do elétron, o corante se oxida, mas em seguida é regenerado pelo elétron proveniente do iodeto (I⁻), que é oxidado ao íon triiodeto (I₃⁻) (Equação 3). Esta reação ocorre rapidamente se comparado ao tempo que leva para o elétron que foi injetado voltar à molécula que foi oxidada. Por sua vez, o íon triiodeto é reduzido a iodeto através da difusão até o contra eletrodo, onde no contra eletrodo o elétron é transferido após este fluir através do circuito externo (Equação 4).^{20,21}

Excitação do corante: $\text{TiO}_2/\text{D} + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2/\text{D}^*$ (Equação 1)

Injeção de elétrons: $\text{TiO}_2/\text{D}^* \rightarrow \text{TiO}_2/\text{D}^+ + e^- (\text{TiO}_2)_{\text{BC}}$ (Equação 2)



Um dos fatores que pode limitar a eficiência da DSSC é a recombinação de cargas, que pode ocorrer entre o TiO_2 e o corante por meio da injeção dos elétrons da banda de condução do TiO_2 no corante oxidado (Equação 5), e a redução do íon triiodeto pela injeção de elétrons provindos da banda de condução do TiO_2 (Equação 6). Esse último fenômeno representa a principal via de perda da eficiência da célula por meio de um processo fotoeletroquímico.^{21,23}

As células sensibilizadas por corante apresentam as seguintes vantagens em relação às demais tecnologias de células solares:

- a) por serem utilizados materiais e métodos de preparação de baixo custo, os valores chegam a 80% abaixo dos valores atribuídos as células convencionais de silício¹⁷;
- b) menor sensibilidade ao ângulo de incidência da radiação, podendo utilizar a radiação difusa;
- c) menor sensibilidade às condições de nebulosidade parcial;
- d) melhor aproveitamento sobre uma faixa mais ampla de luminosidade por usar corantes que absorvem radiação na região do visível.^{22,24}

1.2.1 Corante sensibilizador

Nas DSSCs, o corante sensibilizador é um dos componentes mais importantes para uma alta eficiência na conversão da energia solar em energia elétrica. Sua função é absorver a radiação solar (faixa visível) e injetar elétrons na banda de condução do dióxido de titânio.^{19,25,26}

Para ser considerado um bom sensibilizador, é necessário que o corante atenda a algumas condições:

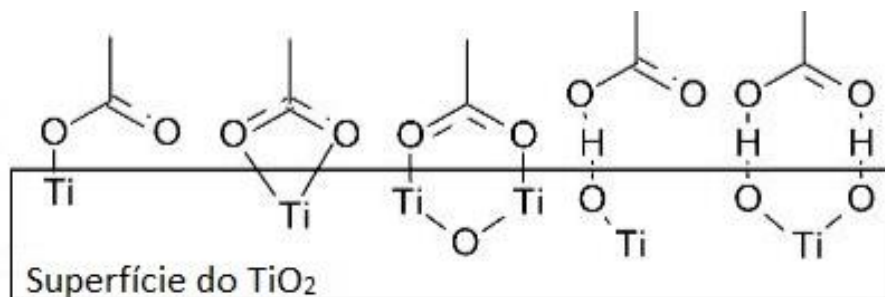
- a) ter alta absorção de luz na região do visível;

- b) adsorver na superfície do óxido semiconductor, isto é, possuir sítios capazes de ancorar na superfície do óxido para garantir a condução eletrônica através do filme;
- c) possuir processos de transferência de elétrons no estado excitado;
- d) deve ser facilmente regenerado pelo mediador (eletrólito) através de processos de transferências de elétrons;
- e) ser estável no estado fundamental e no estado excitado;
- f) deve ser estável o suficiente para sustentar pelo menos 10^8 ciclos de oxidação e redução sob iluminação correspondente a cerca de 20 anos de exposição à luz solar natural.²⁶⁻²⁸

Diferentes compostos foram investigados como sensibilizadores de semicondutores, tais como porfirinas²⁹, ftalocianinas³⁰, cumarinas³¹, derivados carboxilados de antraceno e filmes poliméricos. Entre os sensibilizantes investigados, os complexos de metais de transição têm sido os melhores até agora, tanto em eficiência como em estabilidade.

Complexos metálicos sensibilizadores geralmente possuem ligantes ancoradores e ligantes auxiliares. Os ligantes de ancoragem são responsáveis pela adsorção do complexo na superfície do semiconductor e os ligantes auxiliares não estão diretamente ligados a superfície do semiconductor e podem ser utilizados para ajustar as propriedades globais dos complexos.³² Os grupos carboxilatos ligam o complexo metálico à superfície do óxido semiconductor através de uma ligação éster monodentada, quelante bidentada ou bidentada do tipo ponte³³ como ilustra a Figura 3.

Figura 3 – Tipos de ligações entre os grupos carboxilatos do corante sensibilizador e a superfície do TiO_2

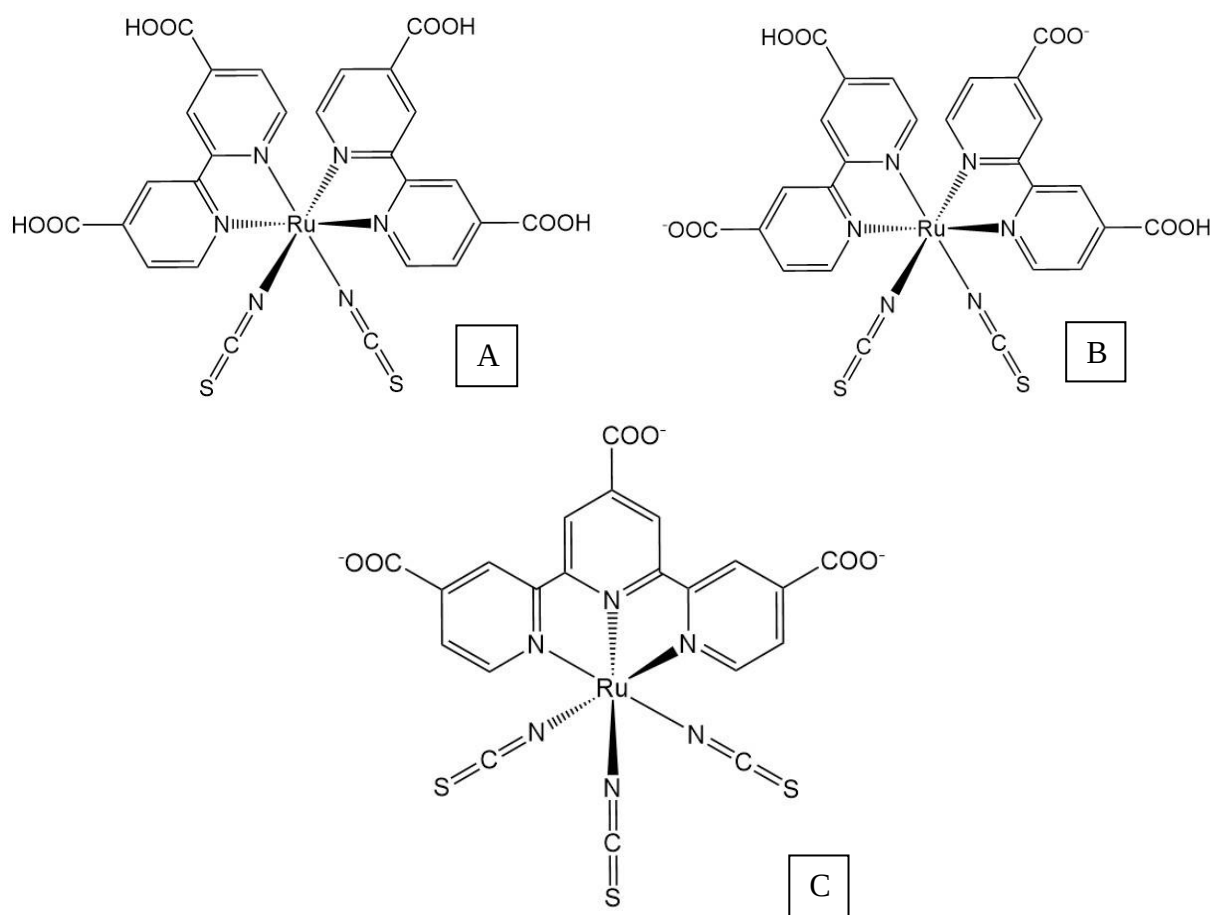


Fonte: Adaptado de AGRAWAL, 2012.³³

Em 1993, foi reportada uma DSSC com 10,3% de eficiência, usando o corante *cis*-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)rutênio(II), chamado N3. Esse

corante foi modificado a partir do primeiro corante de rutênio reportado por Grätzel em 1991.^{34,17} Complexos polipiridínicos de rutênio(II) têm sido bastante estudados, em particular os complexos N3, N719 - *cis*-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)rutenato(II) de ditetrabutilamônio e *Black-dye* - tris(isotiocianato)(2,2':6',2''-terpiridina-4,4',4''-tricarboxilato)rutenato(II) de tri-tetrabutilamônio. A estrutura química desses corantes são mostradas na Figura 4.

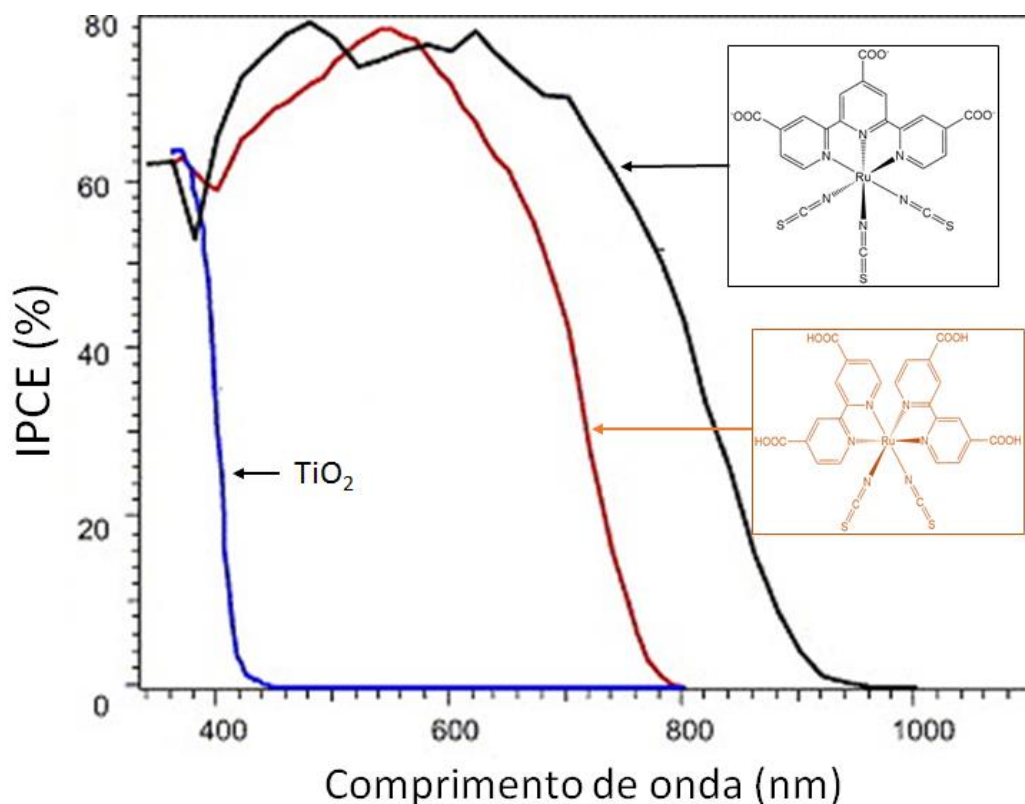
Figura 4 – (A) Estrutura do corante N3, (B) Estrutura do corante N719,
(C) *Black-dye*



Fonte: o autor

A Figura 5 mostra o espectro de incidência de conversão de fótons à corrente (IPCE - *incident photon to current efficiency*) dos corantes N3 (vermelho) e *Black-dye* (preto) quando adsorvidos na superfície do filme de TiO₂.

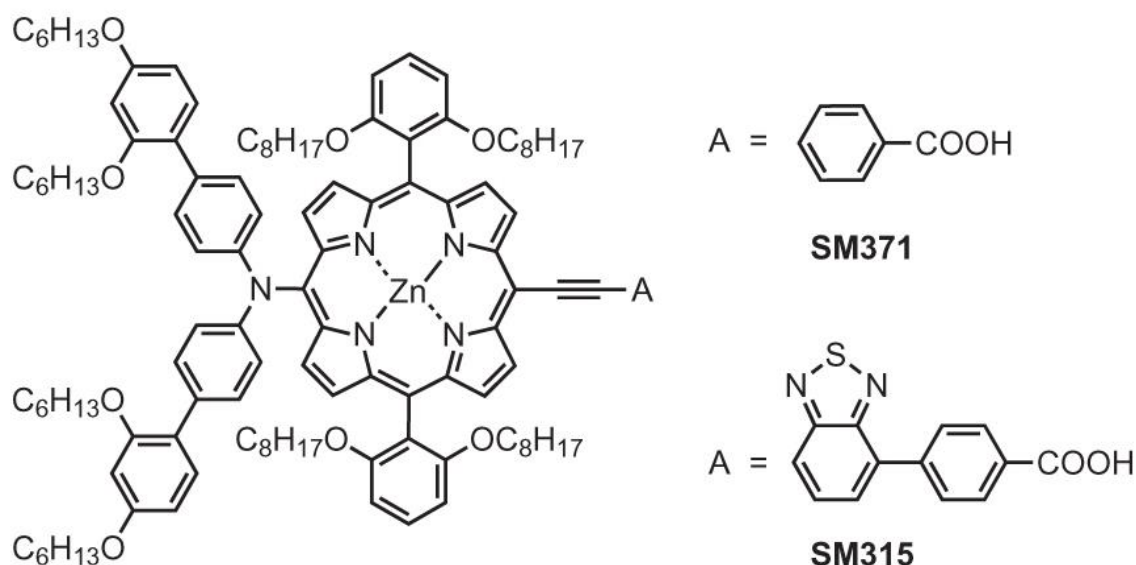
Figura 5 – Espectro de incidência de conversão de fótons à corrente (IPCE) dos corantes de N3 (vermelho) e *Black-dye* (preto) quando adsorvidos na superfície do filme de TiO₂



Fonte: Adaptado de GRÄTZEL, 2004.³⁵

Apesar da eficiência alcançada acima de 10% na fotoconversão da energia solar, substituintes para os complexos polipiridínicos de rutênio(II) estão sendo investigados, devido ao rutênio ser um metal nobre e raro, fato que encarece a produção dos dispositivos. Porfirinas coordenadas com zinco e corantes orgânicos com alto coeficiente de extinção molar são candidatos promissores na substituição dos corantes polipiridínicos de rutênio(II).³⁶⁻³⁸ Alguns pesquisadores já reportaram algumas porfirinas coordenadas com zinco como corantes sensibilizadores em DSSCs com eficiências acima de 10%, superando valores de fotoconversão observadas nas células que utilizam complexos de rutênio(II). A Figura 6 ilustra a estrutura de duas porfirinas coordenadas com zinco desenvolvida por Mathew e colaboradores.²⁹

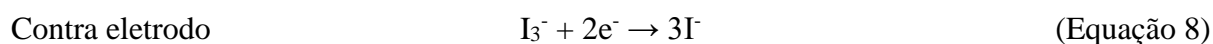
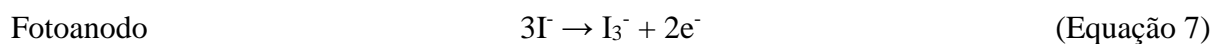
Figura 6 – Estrutura química dos corantes porfirínicos SM317 e SM315, que em DSSCs apresentaram eficiência de 12% e 13% respectivamente



Fonte: MATHEW, 2014.²⁹

1.2.2 O eletrólito

As DSSCs são baseadas em princípios fotoeletroquímicos regenerativos. O eletrólito utilizado é formado por um par redox, normalmente dissolvido em solvente orgânico, o qual é responsável pela regeneração do corante sensibilizador oxidado após a injeção de elétrons no semicondutor. Nos dispositivos que utilizam o par redox iodeto/triiodeto, os íons iodeto reagem com o corante oxidado, sendo oxidados a triiodeto, regenerando o corante. No contra eletrodo, um importante componente das DSSCs, ocorre a redução dos íons triiodeto (I_3^-) para os íons iodeto (I^-).³⁸⁻⁴⁰



Como já foi dito anteriormente, o principal mediador utilizado nos eletrólitos em DSSC é o I_3^-/I^- , devido ao fato de este possuir estabilidade em alta iluminação e um potencial redox capaz de regenerar o corante sensibilizador oxidado. No entanto esse par redox possui uma significativa absorção da luz visível e é corrosivo para maioria dos metais, o que impede seu uso em grandes módulos. Por isso outros mediadores estão sendo investigados como o

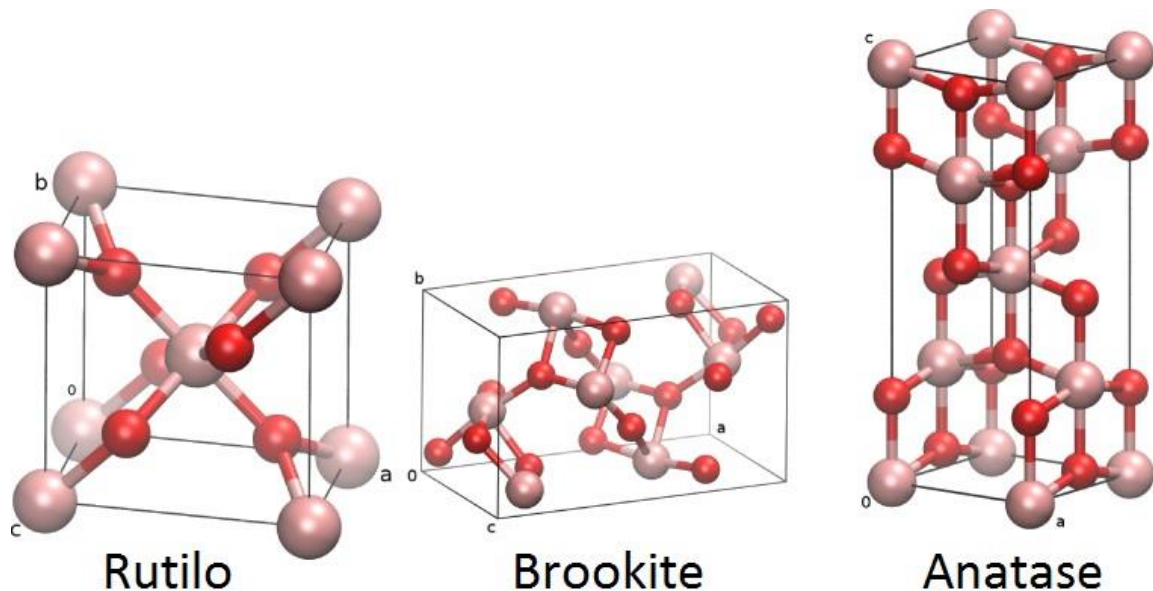
ferroceno/ferrocênio⁴¹, complexos polipiridínicos de cobalto(II/III)⁴² e selenocianato⁴³, mas o par iodeto/triiodeto continua o mais eficiente como mediador em eletrólitos de DSSC.

1.2.3 Filme mesoporoso de TiO_2

O fotoanodo é formado por um filme fino de TiO_2 sensibilizado por um corante. A literatura, entretanto, apresenta filmes finos contendo outros óxidos sendo utilizados no fotoanodo; óxidos de zinco⁴⁴, óxidos de alumínio, óxidos de nióbio, entre outros^{45,46}, mas atualmente nenhum supera o TiO_2 como semicondutor nos fotoanodos.

O TiO_2 ocorre em 3 formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookite (Figura 7). Termodinamicamente, a fase rutilo é a mais estável, aproximadamente 5-12 kJ a mais que a fase anatase, entretanto para cristais com tamanho de 10-20 nm a fase anatase é a mais estável. Quando a fase anatase é tratada termicamente, ocorre uma conversão para a fase rutilo. A temperatura dessa conversão é entre 700 °C e 1000 °C, isso depende do tamanho do cristal e das impurezas contidas.⁴⁷

Figura 7 – Estruturas cristalinas do TiO_2 .



Fonte: MOELLMANN, 2012

O dióxido de titânio oferece propriedades únicas, tornando-o o semicondutor preferido nas DSSC, podendo-se citar:

- a) a energia da banda de condução está um pouco abaixo do nível de energia do estado excitado de muitos corantes (que é uma das condições para uma injeção eletrônica eficiente);
- b) a constante dielétrica do TiO_2 é elevada ($\epsilon = 80$ para anatase) o que proporciona uma boa blindagem eletrostática de injeção do elétron na molécula do corante oxidado, evitando reações secundárias de recombinação;
- c) a luz é eficientemente espalhada nos poros dos filmes devido ao alto índice de refração do TiO_2 ($\eta = 2,5$ para o anatase) resultando uma maior absorção da luz pelo corante adsorvido na superfície do filme mesoporoso;
- d) é um material estável nas células fotoeletroquímicas, mesmo sob condições extremas;
- e) é um material abundante, barato e não tóxico.^{17,22,48}

A fase rutilo é mais utilizada em tintas para a formulação de pigmento branco, devido essa fase provocar um espalhamento de luz mais eficiente que a fase anatase⁴⁹, característica desejável no filme semicondutor para uso em DSSCs. A fase anatase, entretanto, é a mais utilizada para na formulação do filme semicondutor nas DSSCs por suas propriedades morfológicas, como maior área superficial devido ao empacotamento dos cristalitos que garante uma maior adsorção de corante e por consequência uma maior corrente de curto circuito⁵⁰, por seu valor de *band gap* maior (0,2 eV maior que a fase rutilo) proporcionando valores maiores de tensão de circuito aberto.⁵¹

A aplicação de um semicondutor em processo de conversão de energia depende da excitação óptica através de seu *band gap*. O TiO_2 possui um *band gap* de 3,0 eV para a fase rutilo e 3,2 eV para a fase anatase. A radiação UV apresenta energia aproximadamente entre 3 – 124 eV. A maioria dos fótons gerados pelo Sol que atingem a superfície da Terra possuem energia superior a 1 eV. O espectro solar em um dia de verão sem nuvens às 12 h é composto por aproximadamente por 50% de infravermelho (IV), 45% de luz visível e 5% de ultravioleta (UV).¹⁰ Assim para obter um bom aproveitamento da radiação solar é fundamental que ocorra a absorção da luz visível. Então, uma monocamada do corante que absorve a luz na região do visível é adsorvida sobre a superfície do semicondutor para facilitar o processo de absorção na faixa do visível.^{17, 21} Desta forma, os elétrons que se encontram no LUMO do corante sensibilizador podem ser excitados e injetados na banda de condução do TiO_2 .

Entre os diferentes fabricantes, o TiO_2 fabricado pela Degussa, TiO_2 P 25 (80% anatase), é o mais comumente utilizado devido à sua alta fotoatividade quando comparado à de outras fontes. Isto se deve à sua alta área superficial de 50 m^2/g e à sua complexa

microestrutura cristalina que promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação.^{34,52}

Há diversas formas de depositar o TiO₂ na superfície condutora de um substrato, entre as mais comuns são: *doctor blade*⁵³, *silk-screen*⁵⁴, *spin coating*⁵⁵, *spray pyrolysis*⁵⁶ e deposição eletroquímica⁵⁷. Em todas as técnicas citadas há inconvenientes relativos a execução da técnica em si, ou a preparação muito elaborada das pastas para a deposição.

1.3 Deposição Eletroforética

Quando uma partícula em suspensão é submetida a uma diferença de potencial, ocorre a migração para o polo de sinal contrário à sua carga. Os contra íons que se encontram na camada compacta estão fortemente atraídos à partícula e são capazes de migrarem junto com ela, diferente dos íons que estão na camada difusa, que só alguns possuem essa capacidade. O ponto limite dessa capacidade de migrar juntamente com a partícula é chamado de plano de cisalhamento e o potencial manifestado nesse plano é chamado de potencial zeta.⁵⁸

O processo pelo qual é depositado um material na superfície de um eletrodo de trabalho por meio da eletroforese se chama deposição eletroforética. Essa técnica de deposição possui muitas vantagens em sua utilização por ser rápida, reprodutível, de baixo custo e o aparato para sua execução ser relativamente simples. A deposição eletroforética se diferencia da deposição eletrolítica, no último é usado uma solução de sais, enquanto no primeiro é usado uma suspensão coloidal. Outras diferenças estão listadas na Tabela 2.⁵⁹⁻⁶¹

Há dois tipos de deposição eletroforética: *deposição eletroforética anódica* e *deposição eletroforética catódica*. Nas deposições eletroforética anódica e catódica, a deposição ocorre, respectivamente no eletrodo positivo e no eletrodo negativo.

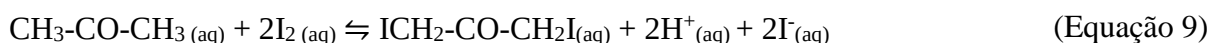
Tabela 2 – Características das técnicas de eletrodeposição

PROPRIEDADE	ELETROLÍTICA	ELETROFORÉTICA
Partículas em movimento	Íons	Partículas sólidas
Transferência de carga na deposição	Redução do íon	Não há
Condutância requerida do solvente	Alta	Baixa
Solvente	Água	Orgânico

Fonte: BESRA, 2007.⁶⁰

Em geral, os solventes utilizados no processo de deposição eletroforética são orgânicos devido aos altos potenciais aplicados entre os eletrodos. A utilização de água como solvente é inviável; em virtude da formação de bolhas ocasionadas pela eletrólise, do efeito de aquecimento, produção de defeitos no filme depositado e oxidação dos metais utilizados como eletrodos. Por outro lado, a baixa condutividade dos líquidos orgânicos requeira algumas centenas de volts para dar prosseguimento ao processo de deposição.⁶²

Em alguns casos, dependendo do depósito a ser formado e do solvente utilizado é necessário a utilização de compostos que aumentem a condutividade da suspensão. Foi reportado⁶⁰ que íons H^+ são produzidos pela reação de cetonas e iodo. A reação de iodo com 2-propanona é demonstrada pela equação química a seguir.



Similarmente, a reação de iodo com acetilacetona é demonstrada pela equação química a seguir



A adsorção de íons H^+ sobre as partículas em suspensão confere carga positiva as partículas, por consequência essas sob influência de um campo elétrico serão movidas até o cátodo e lá ocorre a deposição, isto é, ocorre uma deposição eletroforética catódica ou cataforese.

1.3.1 Fatores que influenciam o depósito na deposição eletroforética

Fatores inerentes a suspensão, como potencial zeta das partículas em suspensão, condutividade e constante dielétrica do solvente e fatores relacionados ao processo de deposição eletroforética influenciam as características do depósito. Os principais fatores podem ser citados:

- a) potencial zeta: é um parâmetro de extrema importância quanto a estabilidade das partículas em suspensão e seu valor define a morfologia do filme depositado. Partículas fortemente carregadas são estabilizadas em suspensão devidos as forças eletrostáticas repulsivas diminuindo a probabilidade de formar aglomerados. A carga das partículas afeta o depósito formado durante a

deposição eletroforética; para intensidades maiores de repulsão o depósito formado tende a ser mais denso e empacotado. Para o uso em DSSCs o filme de TiO_2 formado deve ter a característica de alta área superficial para uma maior adsorção de corante sensibilizador, então é necessário haver um equilíbrio quanto ao parâmetro de potencial zeta para evitar a formação de aglomerados, mas também obter um filme de TiO_2 poroso;⁶³

- b) tempo de deposição: o tempo de deposição influencia na espessura e morfologia do filme depositado. Durante a deposição eletroforética, as partículas são depositadas no eletrodo de trabalho devido ao campo elétrico aplicado, quanto maior o período de potencial aplicado, maior será a camada de deposição, mas em um determinado período a taxa de deposição diminui. Com o decorrer do tempo de deposição haverá a formação de uma camada isolante de partículas na superfície do eletrodo, diminuindo o campo elétrico na solução;⁶⁴
- c) potencial aplicado: Com o aumento do potencial aplicado, mais rapidamente as partículas da suspensão são depositadas no eletrodo, embora a morfologia desse filme se torne mais irregular resultando numa maior área superficial;⁶⁵
- d) concentração da suspensão: O aumento da concentração das partículas em suspensão influencia a morfologia do depósito formado devido a maior disponibilidade das partículas em suspensão e aumento do diâmetro das partículas devido a formação de aglomerados em suspensão.⁶⁶

Em 2009, Dor e colaboradores⁶¹ relataram a deposição de dióxido de titânio por meio de deposição eletroforética em substrato de FTO com potencial uso em DSSC. Utilizando como solvente orgânico o isopropanol e adicionando água, iodo e acetona como aditivos a suspensão eletroforética. A facilidade de preparo da suspensão levou outros autores⁶⁷⁻⁷¹ a investigarem essa técnica de deposição na fabricação dos filmes de TiO_2 e aplicaram a mesma na fabricação de DSSCs.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Desenvolver eletrodos de TiO_2 pela técnica de deposição eletroforética, para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes.

2.2 Objetivos específicos

- a) depositar filmes de TiO_2 sobre uma superfície de um vidro condutor FTO por deposição eletroforética;
- b) caracterizar morfologicamente os filmes de TiO_2 depositados;
- c) correlacionar a temperatura de sinterização dos filmes de TiO_2 com a eficiência obtida;
- d) construir e caracterizar as células solares sensibilizadas utilizando como fotoanodo os filmes de TiO_2 obtidos por deposição eletroforética.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Nesse trabalho será abordado a deposição e caracterização dos filmes depositados por dois métodos diferentes de deposição eletroforética, aqui mencionados como deposição contínua e deposição em camadas.

3.1 Reagentes

A Tabela 3 informa todos os reagentes usados nos experimentos desse trabalho e a respectiva procedência dos mesmos.

Tabela 3 – Lista de reagentes

REAGENTES	PROCEDÊNCIA
TiO ₂ – P25	Degussa
Álcool Etílico – Absoluto	Tedia
Vidro condutor FTO	FLEXITEC
Iodo	Sigma
Acetilacetona	Sigma
Acetona	Fluka
N ₃	Sigma
Iodeto de Lítio	Sigma
Acetonitrila	Tedia
Ácido Hexacloroplatínico	Sigma
Álcool Isopropílico	Tedia

Fonte: elaborado pelo autor.

3.2 Equipamentos e técnicas experimentais

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Os ensaios de MEV e EDX foram realizados usando os microscópios eletrônicos de varredura Vega II XMU (Tecsán USA, Inc.) conectado a um detector EDX Bruker Xflash e INSPECT 50 (FEI).

3.2.2 Espalhamento de Luz Dinâmica e Potencial Zeta

A distribuição de tamanho das partículas e potencial zeta foram determinados pela técnica de espalhamento de luz dinâmica utilizando o equipamento Nano Zeta Sizer Malvern,

modelo ZS 3600 com feixe de luz contínuo em comprimento de onda 633 nm e ângulo espalhamento de 173°.

3.2.3 Espectroscopia Eletrônica de Absorção nas regiões do ultravioleta e visível

Para a análise de espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Visível foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis-NIR Cary 5000 Varian e cubetas de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm, à temperatura ambiente.

3.2.4 Difração de Raios X

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um aparelho Rigaku equipado com tubo de Cu, K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), utilizando voltagem de 40kV com uma corrente de 25 mA.

As fases cristalinas do TiO₂ comercial da Degussa foram confirmadas utilizando o software X'pert Highscore Plus e o banco de dados PDF-2 2003. O refinamento dos parâmetros estruturais foi feito pelo método Rietveld, usando a interface gráfica e o programa da série DBWStools, para determinar a concentração (em massa) de cada fase presente nas amostras de TiO₂. De posse dos dados de difração de raios X foi feito o refinamento dos parâmetros estruturais e instrumentais, sendo possível assim, determinar a concentração de cada fase presente na amostra de TiO₂ e o tamanho de cristalito para as famílias dos planos cristalográficos (hkl) usando a Equação de Scherrer (Equação 11), onde λ é o comprimento de onda da radiação a ser utilizada (1,54 Å), β é a largura a meia altura do pico (FWHM) e θ o ângulo de difração.

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 11})$$

3.2.5 Caracterização Fotoeletroquímica das DSSCs

As curvas de densidade de corrente (I) x potencial (V) foram obtidas utilizando potenciostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm) conectado a um simulador solar (Newport - 94042). As medidas foram obtidas utilizando o software GPES. Todas análises foram feitas sob iluminação de uma lâmpada de Xe com potência de 450 W (Newport) e um filtro Air Mass 1.5 Global (Oriel), capaz de simular o espectro solar quando o Sol está em ângulo

zenital 48.2°. Em todas as medidas a irradiância foi calibrada para potência próxima de 100 mW/cm² (1 Sol) com auxílio de um *Power Meter* (Newport) conectado a um detector de Si.

3.2.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As análises de impedância eletroquímica foram realizadas com a aparelhagem descritas em 3.2.5, utilizando o software FRA. Durante as análises as células permaneceram sob iluminação. Os experimentos foram realizados sob aplicação de potencial de circuito aberto (OCP) com amplitude de perturbação de 10 mV, em uma faixa de frequência de 100 kHz a 1,0 Hz.

3.2.7 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (BET)

As isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio foram obtidas a -196 °C sob uma ampla faixa de pressão relativa, de 0,001 a 0,1 em equipamento modelo Autosorb 1 Quantachrome Instrument. Todas as amostras foram degasadas a 150 °C por 12 horas utilizando gás nitrogênio antes das medidas. As áreas superficiais foram determinadas através da teoria das isotermas de adsorção de nitrogênio de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

3.3 Deposição Eletroforética

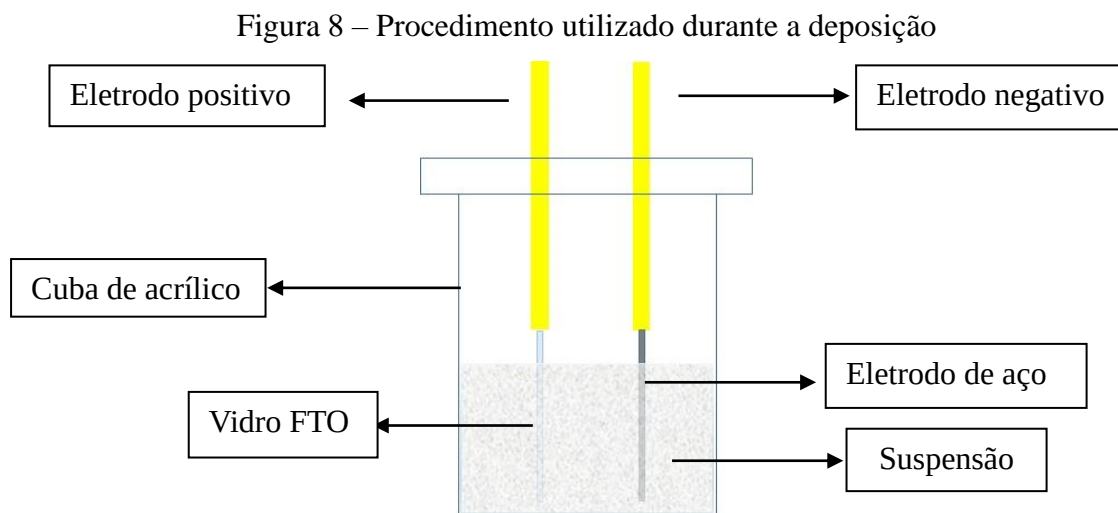
3.3.1 Limpeza dos substratos

Em todos os experimentos, os filmes de TiO₂ foram depositados em substrato de vidro condutor (FLEXITEC) recobertos com película de SnO dopado com flúor (FTO) com resistência variando de 11,0 – 20,0 Ω/cm². Os substratos foram previamente limpos utilizando os seguintes solventes: acetona, álcool isopropílico e água deionizada, nesta ordem. Os substratos condutores foram mantidos imersos por 2,0 minutos em banho de ultrassom em cada solvente.

3.3.2 Deposição Eletroforética

Os vidros condutores foram cortados em dimensões de 1,5 cm x 2,5 cm para serem usados em uma cuba de acrílico como eletrodos de trabalho durante a deposição

eletroforética dos filmes de TiO_2 . A Figura 8 ilustra uma esquematização do procedimento utilizado durante a deposição.



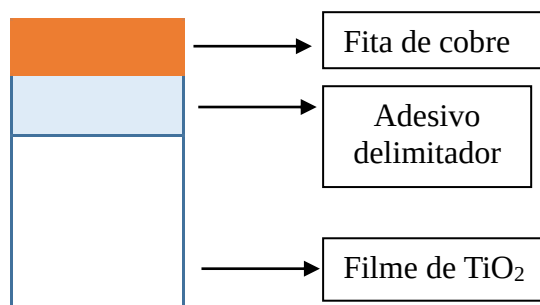
Fonte: elaborado pelo autor

Foram utilizados 250 mL de suspensão etanólica de TiO_2 com 0,5 mL de acetilacetona que permaneceu sob agitação durante 24 horas em um agitador magnético. Próximo ao momento de efetuar a deposição foi acrescentado uma solução de carga a essa suspensão que consistia de iodo (60 mg), acetona (5,0 mL) e água deionizada (5,0 mL) em 50 mL de etanol. A suspensão e a solução foram misturadas e permaneceram durante 20 minutos em banho de ultrassom.

O contra eletrodo utilizado foi uma chapa de aço previamente polido com lixa 400 e posteriormente com lixa 600 e lavado com água deionizada. A distância entre os eletrodos manteve-se fixa em 0,80 cm sob uma diferença de potencial de 10,0 V com o eletrodo de FTO com a face condutora posicionada para o eletrodo de aço.

A área de deposição foi de 1,5 cm x 1,5 cm no vidro condutor. O eletrodo de trabalho foi montado conforme a Figura 9.

Figura 9 – Esquemática do eletrodo de trabalho



Fonte: elaborado pelo autor.

A massa dos depósitos foi verificada por meio da raspagem dos filmes depositados, para isso foi utilizado uma espátula plástica e uma balança de micro pesagem.

3.3.2.1 Deposição eletroforética contínua

Diferentes concentrações de TiO₂ na suspensão foram usadas durante a deposição eletroforética dos filmes em diferentes períodos de tempo, a saber; 2,0 g/L; 4,0 g/L; 6,0 g/L; 8,0 g/L e 10,0 g/L por períodos de tempo de 15, 30, 45 e 60 segundos. Todas as suspensões mencionadas foram separadas para serem testadas no Zetasizer para averiguação de estabilidade, potencial zeta e mobilidade eletroforética.

Nessa deposição, os eletrodos foram imersos na suspensão e permaneceram submersos durante todo o tempo determinado na deposição. Os eletrodos secaram a temperatura ambiente e posteriormente foram sinterizados a temperaturas de 450°C (5,0 °C/min) durante 30 minutos.

3.3.2.2 Deposição eletroforética por camadas

Uma suspensão etanólica de TiO₂ com concentração de 2,0 g/L foi usada na deposição eletroforética por camadas. Essa metodologia difere da anterior, pois nessa os filmes sofrem deposição por 60 segundos e, após secaram a temperatura ambiente, realizou-se uma nova deposição nos substratos. Foram fabricados filmes de uma a cinco camadas. Todos foram sinterizados a 450°C (5,0 °C/min) por 30 minutos.

3.3.3 Contra eletrodo

Foi preparada uma solução etanólica de ácido hexacloroplatínico hexaidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) com concentração de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Vidros condutores (FTO) de $1,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$ ($5,0 - 10,0 \ \Omega/\text{cm}^2$) foram limpos segundo a metodologia citada em 3.3.1 e posteriormente $10 \ \mu\text{L}$ da solução de ácido hexacloroplatínico foram gotejadas na superfície condutora do vidro deixando-se evaporar a temperatura ambiente.⁷²

Os vidros condutores recobertos com ácido hexacloroplatínico foram levados a um forno mufla e sinterizados a 400°C por 15 minutos. A taxa de aumento da temperatura foi de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.3.4 Eletrólito

O eletrólito utilizado nas DSSCs fabricadas consistiu em uma solução de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de LiI e $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ de I_2 em acetonitrila. As massas dos compostos foram adicionadas em acetonitrila e permaneceram sob agitação por 3 horas em um agitador magnético protegido da luz.

3.3.7 Construção e caracterização das DSSCs

As DSSCs com área efetiva de $0,20 \text{ cm}^2$ foram construídas utilizando os componentes mencionados anteriormente.

O eletrodo de TiO_2 foi depositado em uma área de $1,5 \text{ cm} \times 1,5 \text{ cm}$ e posteriormente reduzida para $0,20 \text{ cm}^2$. O eletrodo foi imerso em uma solução etanólica ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$) do corante N3 por 3 horas para assegurar que todos os sítios de ancoragem do semicondutor fossem preenchidos com o corante sensibilizador. Posteriormente o eletrodo de TiO_2 com o corante sensibilizador adsorvido foi lavado em etanol para retirar o excesso de corante que não foi adsorvido. Para analisar a quantidade de corante desorvido dos filmes de TiO_2 foi utilizado uma solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em etanol/água ($v = 1:1$) em que nos filmes com o corante adsorvido foram imersos por 5 minutos e analisados no espectrofotômetro.

O eletrólito foi adicionado na célula por meio de um orifício previamente feito no termoplástico (*Surlyn*®). Para isso a célula foi parcialmente imersa no eletrólito em um béquer de 50 mL , o sistema foi levado para um dessecador e feito vácuo. Após o

preenchimento com eletrólito o orifício foi vedado utilizando Araldite® pastosa cinza, com tempo de secagem de 2 minutos. A Figura 10 ilustra a esquematização da montagem dos dispositivos usados durante os testes.

As DSSCs podem ser caracterizadas fotoeletricamente pelos seguintes parâmetros (Figura 11):

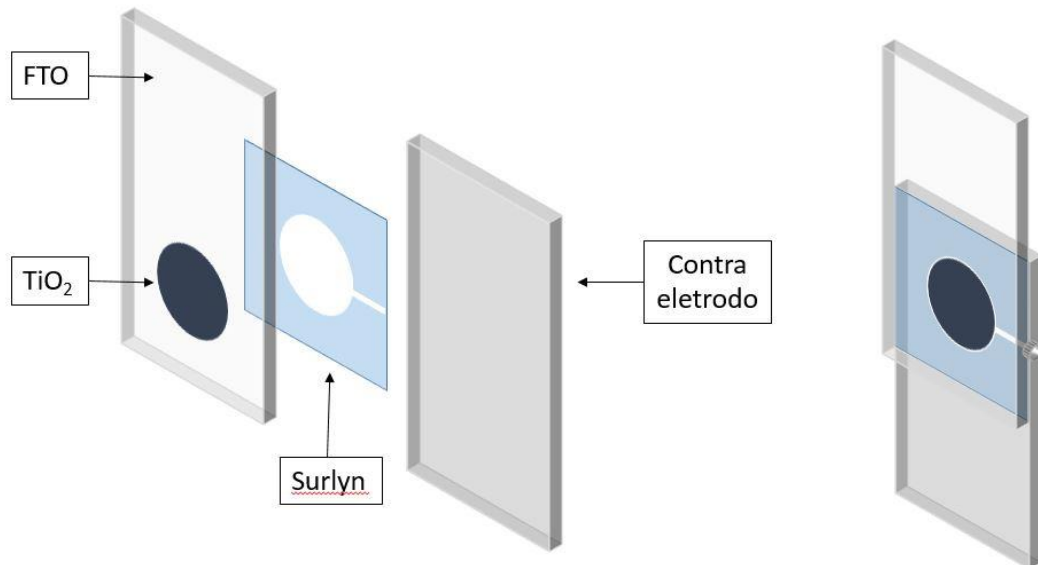
- a) tensão de circuito aberto (V_{OC}): é o valor da tensão medida nos terminais de saída da célula quando a resistência de carga é infinitamente grande, ou seja, quando se tem um caso de circuito aberto;
- b) corrente de curto-circuito (I_{SC}): é a intensidade máxima que pode-se obter de um painel solar sob determinadas condições ou a intensidade obtida entre os terminais de uma célula solar com resistência nula, pelo que a diferença de potencial será nula também;
- c) ponto máximo de potência (P_{MAX}): É o ponto no gráfico $I \times V$, onde o produto da tensão e da corrente serão máximos (V_{MAX} e I_{MAX});
- d) fator de preenchimento (*fill factor* – FF): é uma medida de qualidade das células solares fotovoltaicas. Ele informa o quanto a curva característica corrente vs. tensão se aproxima de um retângulo. Quanto mais próximo da unidade for o valor de FF, melhor é a qualidade da célula solar. Nesse trabalho o valor de FF foi calculada a partir da Equação 12:

$$FF = \frac{V_{MAX} \cdot I_{MAX}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (\text{Equação 12})$$

A eficiência da célula foi calculada pela Equação 13, onde P_{in} é potência luminosa incidente na DSSC.

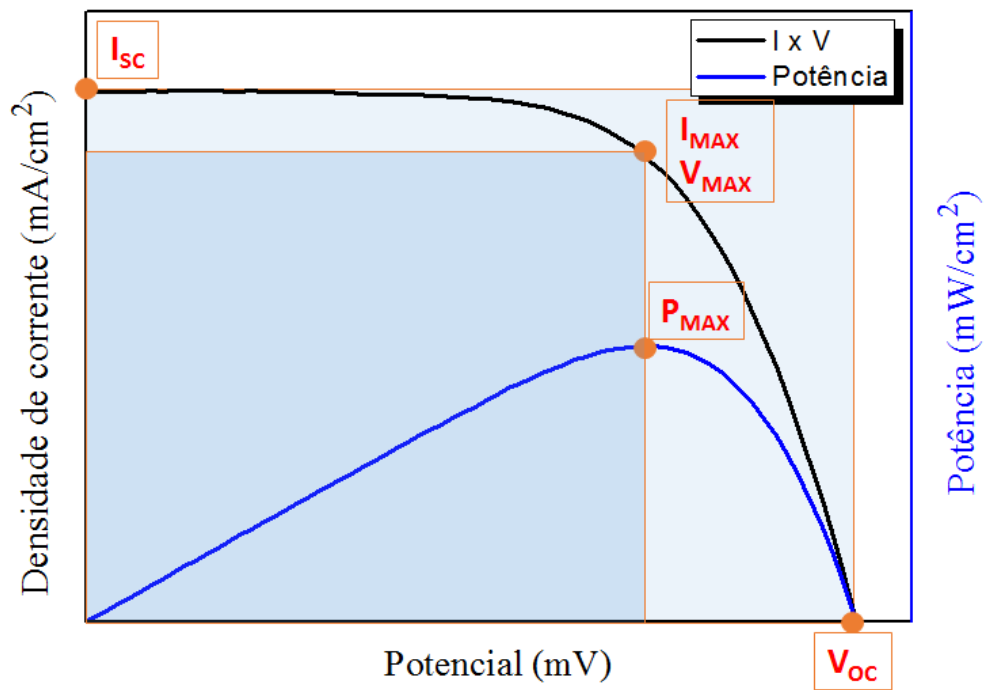
$$\eta = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (\text{Equação 13})$$

Figura 10 – Esquemática da montagem dos dispositivos



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 11 – Parâmetros fotoelétricos das DSSCs



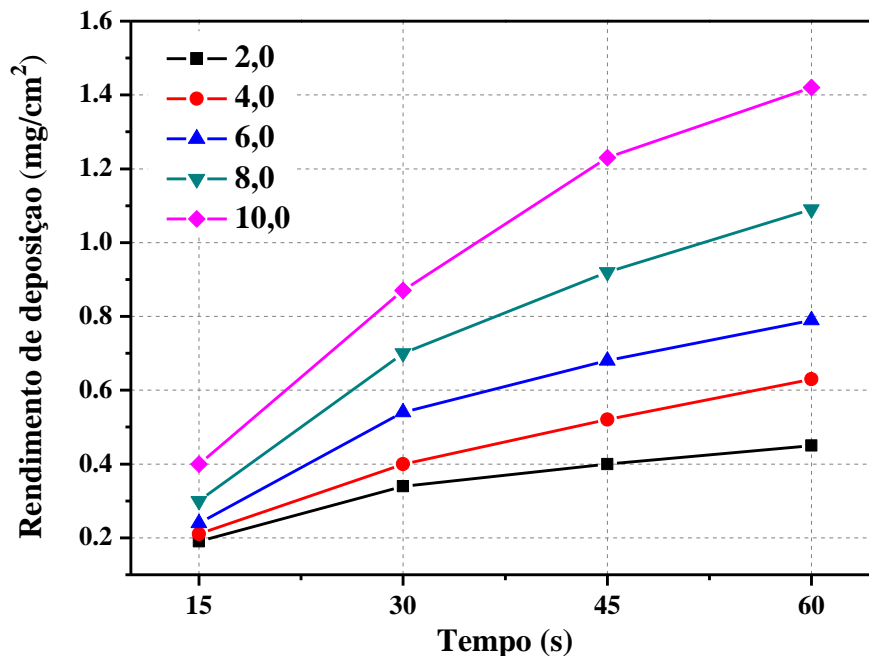
Fonte: elaborado pelo autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Deposição eletroforética contínua

Os filmes de TiO_2 depositados no substrato condutor em diferentes concentrações e períodos de deposição apresentaram aparente uniformidade. A Figura 12 apresenta um gráfico de rendimento de deposição (mg/cm^2) em função do tempo de deposição em todas as concentrações usadas na deposição eletroforética contínua.

Figura 12 – Rendimento de deposição eletroforética contínua para diferentes concentrações [g/L] de TiO_2 em suspensão em função do tempo de deposição



Fonte: elaborado pelo autor.

Durante a deposição do TiO_2 na superfície condutora do vidro é formado um filme semicondutor que com o decorrer da deposição forma uma blindagem à deposição de outras partículas. Ocorre, portanto, um decréscimo na velocidade de deposição devido o depósito de TiO_2 ter uma resistência elétrica maior que a suspensão usada na deposição eletroforética. Levando em consideração que a massa de TiO_2 permanece praticamente constante na suspensão, é possível analisar o gráfico da Figura 12 e sugerir que o decaimento na taxa de deposição está relacionado somente com o depósito formado no substrato condutor.⁶⁰

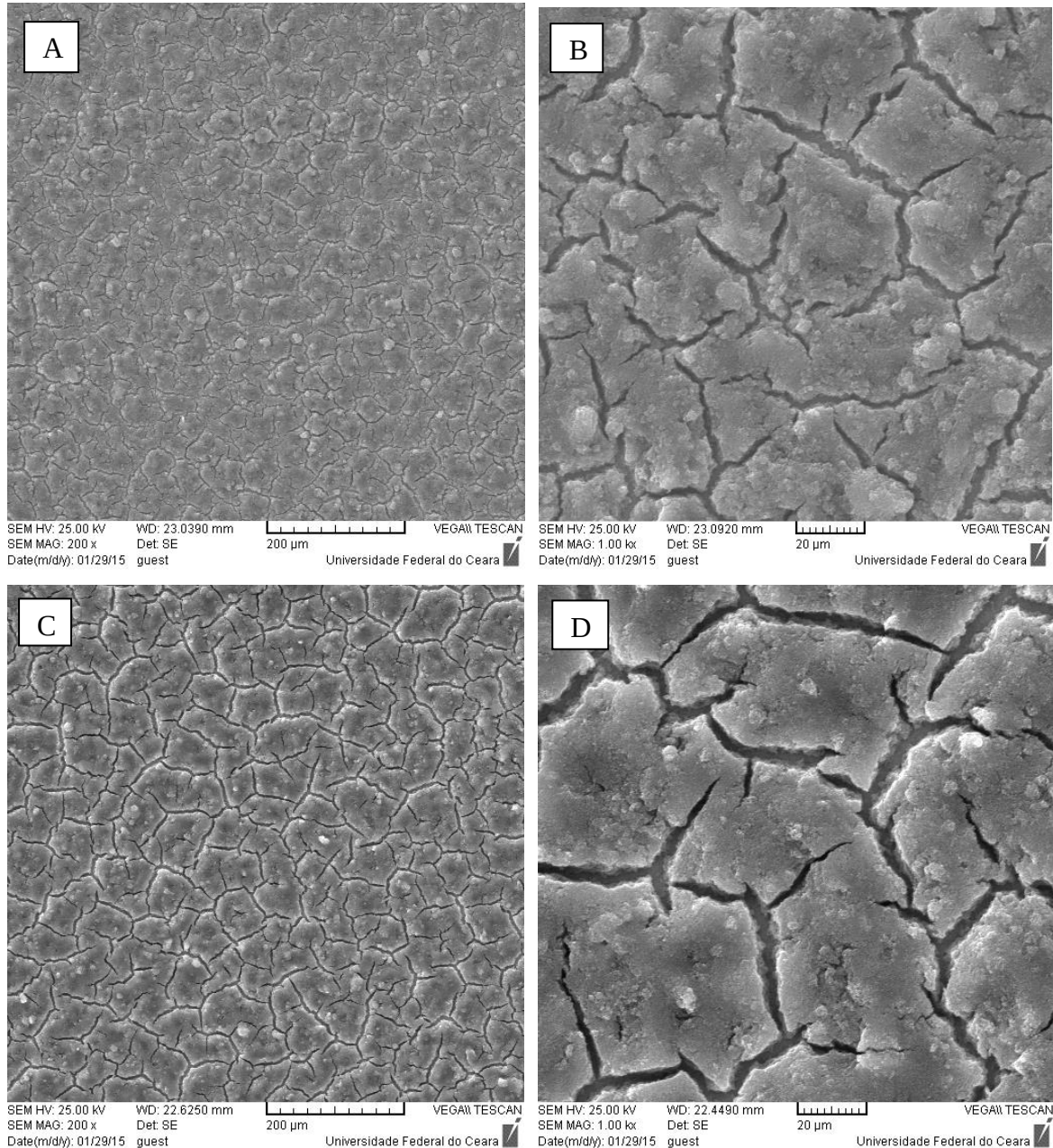
Os filmes depositados apresentaram uma cor branca, coloração relativa ao que foi depositado e uma alta opacidade, até mesmo nos depósitos com menores quantidades em

massa de TiO_2 . As maiores taxas de deposição por tempo foram encontradas nos filmes usando a suspensão com 10,0 g/L de TiO_2 , algo já esperado devido a maior disponibilidade de partículas na suspensão utilizadas na deposição eletroforética contínua.

O vidro condutor utilizado possui transmitância de 80% ($\pm 5\%$) e é notável a diferença de opacidade entre os mesmos recoberto pelo TiO_2 , fato que pode influenciar negativamente a eficiência das DSSCs, pois para filmes fortemente opacos é esperado que seja necessária uma intensidade luminosa maior para excitar o corante sensibilizador adsorvidos no filme semicondutor. Além disso, a opacidade dos filmes pode indicar uma quantidade significativa de aglomerados na formação do filme semicondutor, outro fator que causa um decréscimo na eficiência.^{73,74}

Os filmes de TiO_2 produzidos pelos dois métodos de deposição eletroforética (contínua e por camadas) foram analisados morfologicamente pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. A mesma técnica foi utilizada para obter informações quanto a espessura média dos filmes produzidos. Na Figura 13 é possível ver a superfície dos filmes de TiO_2 produzidos por deposição eletroforética contínua. Todas as imagens dos filmes produzidos por deposição eletroforética contínua estão mostradas no apêndice A.

Figura 13 – Imagens obtidas por MEV da superfície dos filmes de TiO₂ produzidos por deposição eletroforese contínua (A-B Filme de TiO₂ depositado em suspensão com concentração de 4,0 g/L durante 60 segundos. C-D Filme de TiO₂ depositado com concentração de 10,0 g/L durante 60 segundos)



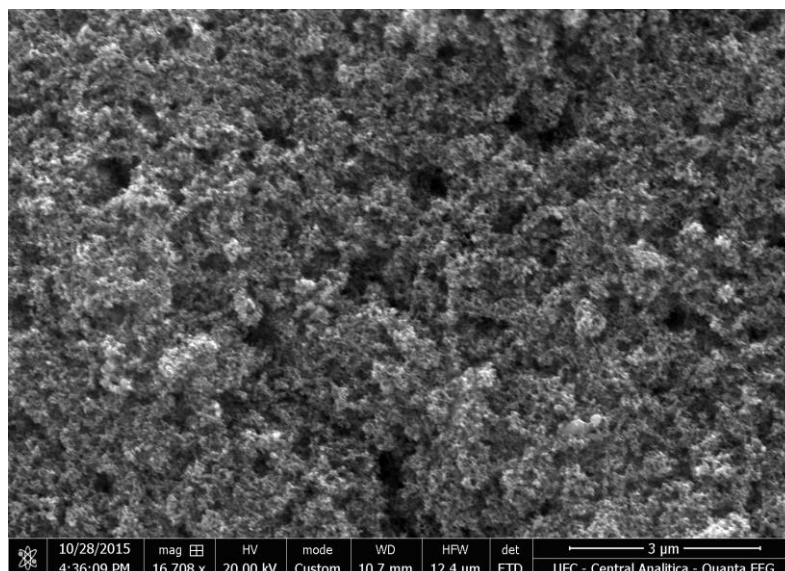
Fonte: elaborado pelo autor.

É possível observar claramente as fissuras (na ordem de micrômetros) nos filmes depositados que estão presentes praticamente em todos os depósitos. Essas rachaduras aumentam com a quantidade de TiO₂ na suspensão e o tempo de deposição. Esse fenômeno já foi largamente mencionado na literatura^{75,76,61} para a deposição por eletroforese e a causa mais provável é a rápida evaporação do etanol (solvente da suspensão).

Essas rachaduras provocam uma descontinuidade na superfície do filme, o que acarreta numa diminuição da condutividade lateral.⁷⁵ Como o objetivo desse trabalho é construir células solares sensibilizadas por corante com eficiência relevante, a superfície do filme de TiO_2 deve conter o menor número possível de rachaduras, a fim de otimizar o desempenho.

Os filmes formados por deposição eletroforética são altamente porosos, segundo a imagem da Figura 14 obtida por MEV, característica bastante importante no desempenho das DSSCs. Por apresentarem muitos poros, a área efetiva dos filmes propicia a adsorção de uma quantidade maior de corante sensibilizador.

Figura 14 – Imagem ampliada obtida por MEV da superfície porosa do filme de TiO_2 obtidos por deposição eletroforética contínua na concentração de 4,0 g/L durante 30 segundos



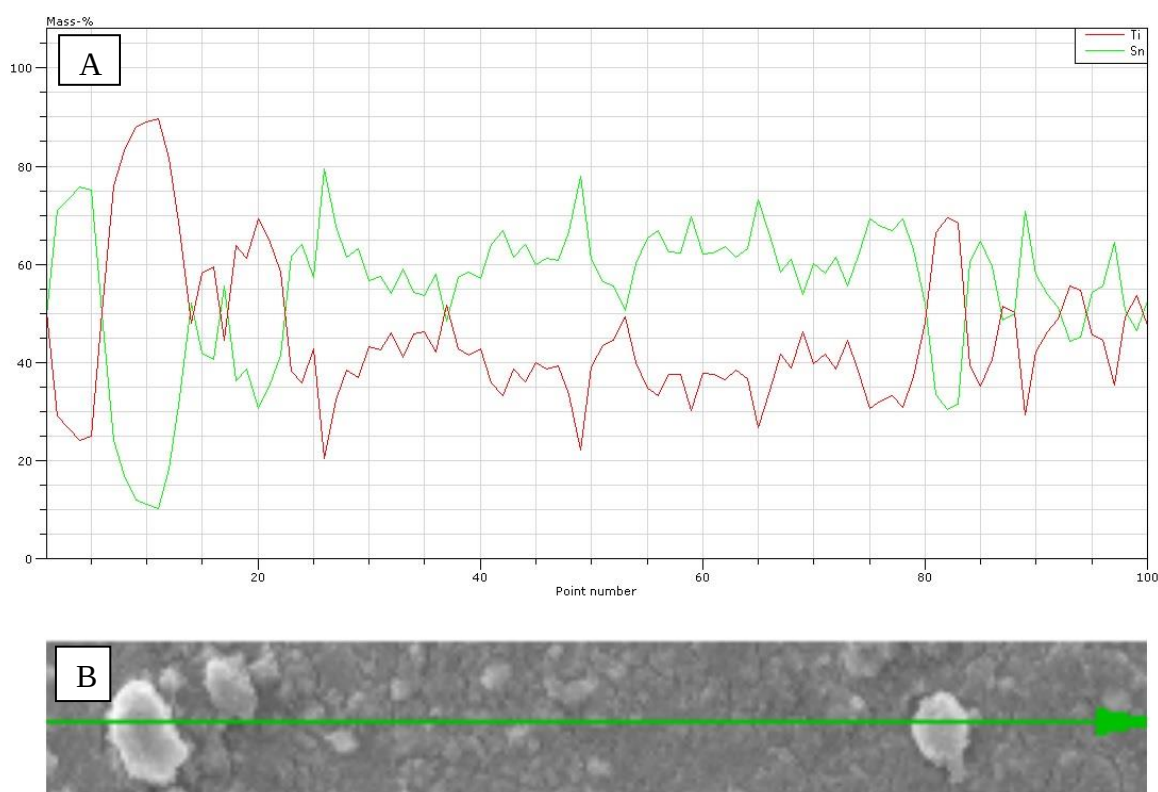
Fonte: elaborada pelo autor.

Medidas de EDX foram realizadas para demonstrar a formação dos aglomerados de TiO_2 visto nas imagens produzidas por MEV. Para alguns filmes estes aglomerados apresentam tamanho médio de 20 μm , explicando a alta opacidade mencionada anteriormente.

A Figura 15 apresenta um gráfico obtido por EDX em que foi feita uma análise microestrutural em linha de uma região do filme de TiO_2 . No gráfico (A) foi plotado os sinais dos elementos Ti (referente ao filme) e Sn (referente ao substrato) no filme de TiO_2 depositado por deposição eletroforética contínua na concentração de 2,0 g/L por 60 segundos. O gráfico obtido é uma relação massa/massa desses dois elementos. Os sinais observados em (A) correspondem a região mapeada indicada em (B) pela seta verde. Os picos em (A) referentes

ao titânio estão relacionados as regiões mais claras em (B), região que se concentra os aglomerados, enquanto que as regiões mais escuras em (B) representam o filme fino de TiO_2 pois o sinal relativo do titânio é menor e o sinal relativo do estanho (substrato condutor) é maior em (A).

Figura 15 – EDX da superfície dos filmes de TiO_2 (A) com a respectiva imagem de mapeamento em linha dos filmes (B) para um filme de TiO_2 depositado por deposição eletroforética na concentração de 2,0 g/L por 60 segundos



Fonte: elaborado pelo autor.

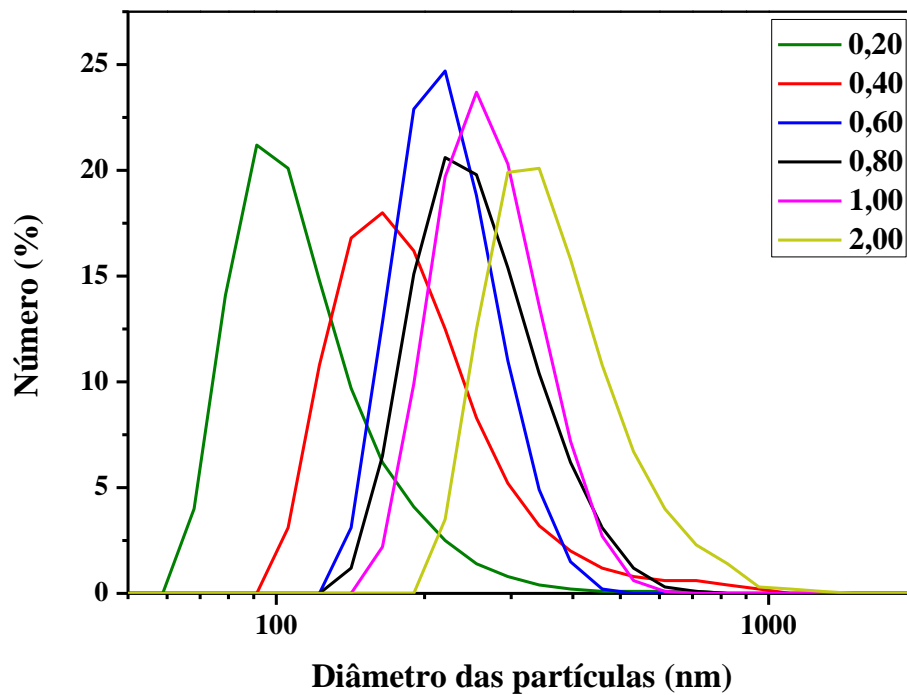
As fissuras que aparecem nos filmes de TiO_2 , como foi dito anteriormente, é um problema reportado na literatura. Alguns autores contornaram esse problema aplicando pressão sobre os filmes fabricados, compactando as partículas e assim produzindo um filme uniforme.^{77,78} Outros autores aplicam a técnica de deposição em camadas⁷⁹, em que é depositado uma primeira camada, espera essa secar e, posteriormente, é depositado uma segunda camada, e assim sucessivamente até chegar a espessura de interesse. Esse último método foi o escolhido para esse trabalho, pois produz filmes mais porosos e regulares.

Primeiramente, foi necessário escolher umas das cinco concentrações usadas para fabricar os filmes por deposição em camadas, levando em consideração a suspensão que

apresentava maior estabilidade. Para isso foi utilizado um Zetasizer da fabricante Malvern para caracterizar as suspensões quanto ao potencial zeta e o tamanho das partículas em suspensão. Devido a opacidade das suspensões de TiO_2 em etanol, foi necessário diluir em 10 vezes as concentrações usadas (o aparelho utilizado calcula os valores usando a técnica de espalhamento de luz dinâmica) para averiguar a relação entre a estabilidade das partículas em suspensão e o aumento da concentração de TiO_2 em suspensão.

A Figura 16 mostra um gráfico do diâmetro das partículas em função da quantidade em porcentagem dessas partículas em suspensão.

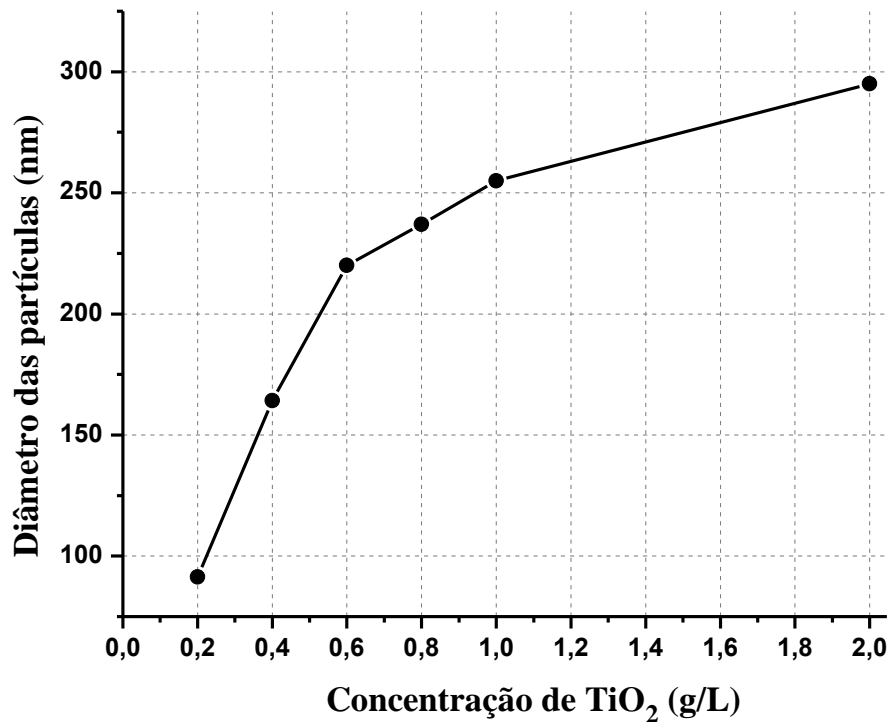
Figura 16 – Diâmetro das partículas de TiO_2 pela quantidade dessas partículas nas diversas concentrações [g/L] de TiO_2 em suspensão



Fonte: elaborado pelo autor.

A suspensão que apresentou as maiores partículas foi a que apresentava a concentração de TiO_2 em 2,0 g/L, sendo possível correlacionar o diâmetro das partículas em função da concentração da suspensão como mostra a Figura 17.

Figura 17 - Diâmetro das partículas de TiO_2 na suspensão em função da concentração de TiO_2 em suspensão



Fonte: elaborado pelo autor.

O potencial zeta das partículas em suspensão também foi medido e conforme listado na Tabela 4 todos apresentaram valor aproximado de + 30 mV, valor esse que indica uma boa estabilidade em suspensão.⁶⁰

Tabela 4 – Potencial zeta das partículas de TiO_2 em suspensão

Concentração (g/L)	Diâmetro (nm)	Zeta
0,20	91	~ + 30 mV
0,40	164	~ + 30 mV
0,60	220	~ + 30 mV
0,80	237	~ + 30 mV
1,00	255	~ + 30 mV
2,00	295	~ + 30 mV

Fonte: elaborado pelo autor.

Levando em consideração os resultados apresentados, a concentração de TiO_2 em suspensão de 2,0 g/L foi escolhida para ser usada na deposição eletroforética em camadas.

4.2 Deposição eletroforética em camadas

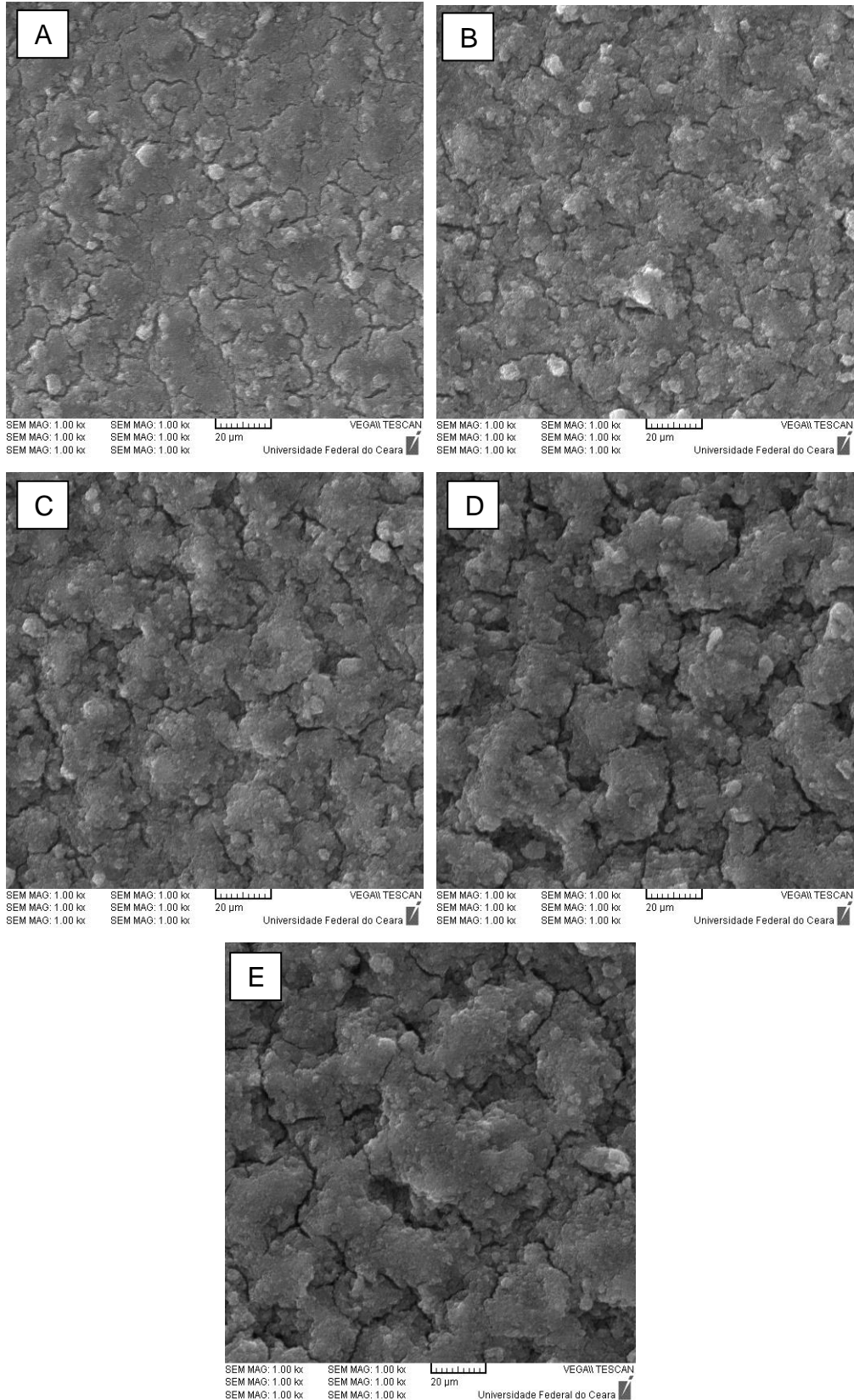
Os filmes produzidos por essa metodologia apresentaram uma grande melhora quanto as fissuras existentes nos filmes produzidos por deposição eletroforética contínua. Como a deposição é feita em camada por camada, a cada camada se espera o solvente evaporar a temperatura ambiente para posteriormente depositar outra camada, isso permite que as camadas mais profundas não sofram fissuras com a evaporação do solvente quando a nova camada for posta para secar. Na Figura 18 é possível visualizar a superfície dos filmes de TiO₂ produzidos por deposição eletroforética em camada, enquanto que as espessuras médias, obtidas por MEV, destes filmes estão listadas na Tabela 5. A Figura 19 mostra uma imagem obtida por MEV da sessão transversal do filme de TiO₂ com 4 camadas.

Tabela 5 – Espessuras médias obtidas por MEV, dos filmes de TiO₂ depositados por deposição eletroforética por camadas

Número de deposições	Espessura (µm)
1	6,6
2	8,3
3	11,3
4	15,1
5	20,9

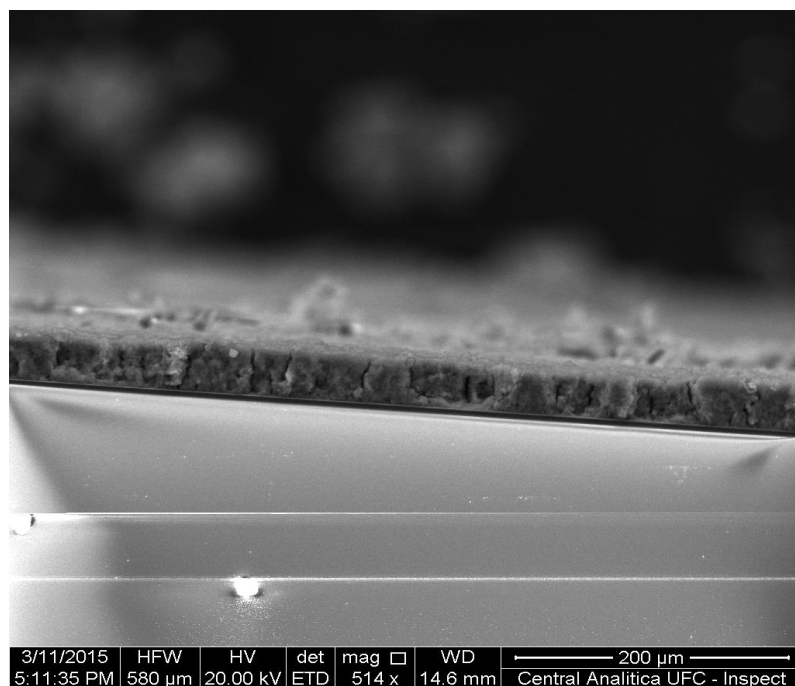
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 18 – Imagens produzidas por MEV da superfície dos filmes de TiO_2 formados por deposição eletroforética em camadas. 1 deposição (A), 2 deposições (B), 3 deposições (C), 4 deposições (D) e 5 deposições (E)



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 19 – Imagem obtida por MEV da sessão transversal do filme de TiO₂ com 4 camadas



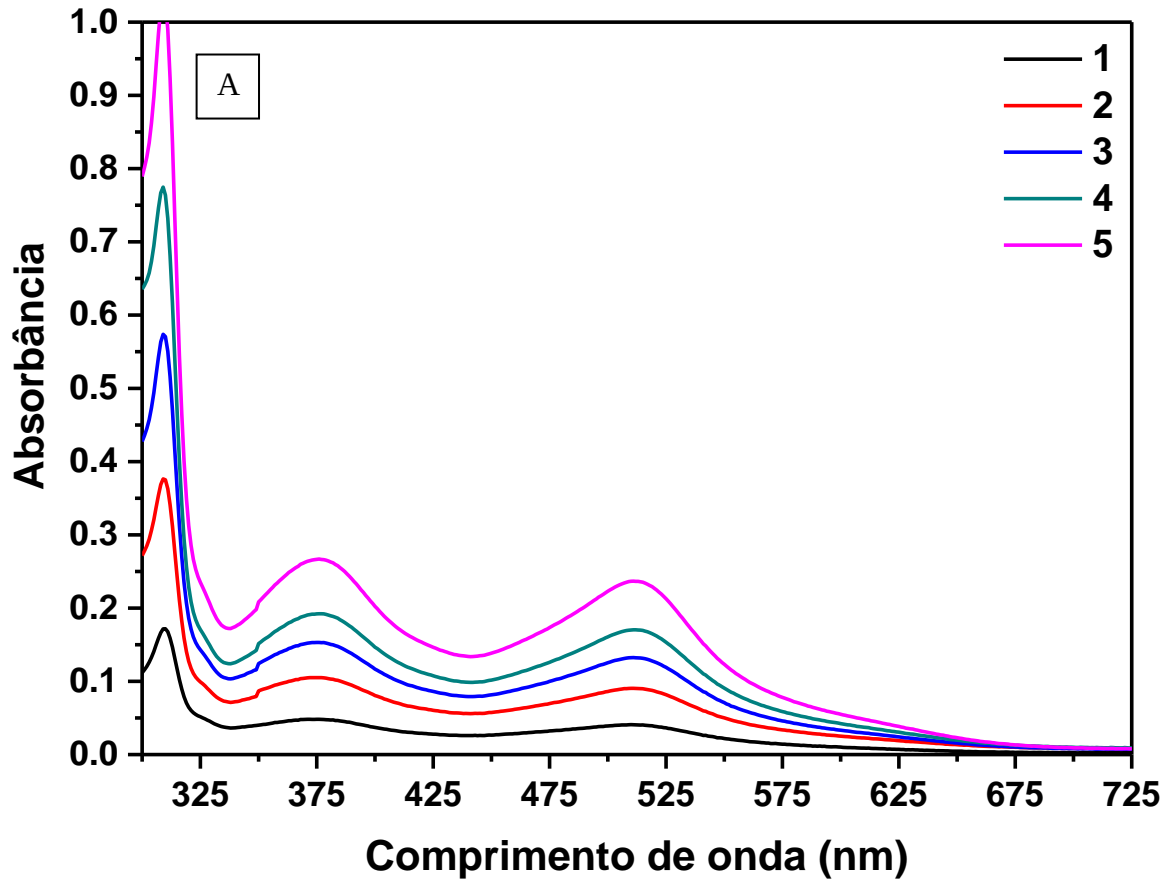
Fonte: elaborado pelo autor.

4.3 Caracterização fotoeletroquímica das DSSCs construídas com filmes de TiO₂ por deposição eletroforética em camadas

Os filmes de TiO₂ utilizados para a fabricação das DSSCs foram produzidos por deposição eletroforética em camadas, uma vez que apresentaram resultados melhores que aqueles obtidos por deposição contínua.

O gráfico de espectroscopia eletrônica UV-Vis do corante N3 desorvido dos filmes de TiO₂ em diferentes quantidades de deposições é mostrado na Figura 20. As bandas com máximos de absorção em 511 e 375 nm são atribuídas a transições de carga metal-ligante (MLCT). Como esperado, a absorbância aumenta com o número de deposições, ou seja, os filmes mais espessos adsorvem uma quantidade maior de corante. O valor da concentração do corante pela área do filme depositado ($N3_{Ads}$, Tabela 7) foi calculado a partir do coeficiente de absorvidade molar ($17800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)⁷⁹ da absorção com o máximo em 511 nm do corante em solução de NaOH ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) em etanol/água ($v = 1:1$).

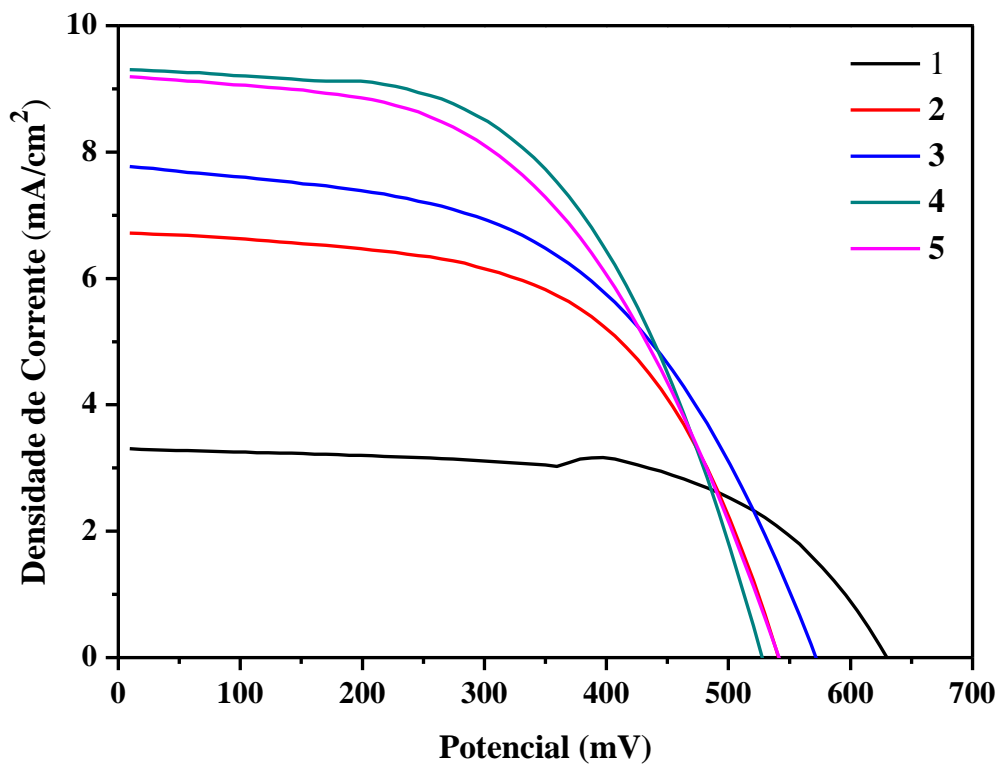
Figura 20 – Espectro de absorção na região do UV-Vis do corante N3 desorvido dos filmes de TiO₂ em diferentes deposições (A). Imagem dos filmes de TiO₂ em diferentes deposições com o corante N3 adsorvido (B)



Fonte: elaborado pelo autor

As curvas I-V das células construídas com as diferentes espessuras de filmes de TiO₂ estão ilustradas na Figura 21. Na Tabela 6 encontram-se listados os desempenhos fotoeletroquímicos destas células.

Figura 21 - Curvas corrente vs. tensão das células construídas com os filmes de TiO₂ em diferentes deposições



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 6 – Parâmetros fotoeletroquímicos das DSSCs

Deposições	Isc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	η (%)	N3 _{Ads} (μmol/cm ²)
1	3,30 ± 0,71	624,3 ± 13,1	0,59 ± 0,05	1,31 ± 0,12	0,010 ± 0,005
2	6,72 ± 0,88	539,2 ± 4,3	0,58 ± 0,04	2,09 ± 0,15	0,023 ± 0,006
3	7,77 ± 0,13	567,6 ± 9,1	0,53 ± 0,06	2,31 ± 0,22	0,033 ± 0,008
4	9,30 ± 0,56	520,3 ± 7,8	0,56 ± 0,02	2,70 ± 0,09	0,042 ± 0,006
5	9,19 ± 0,31	539,2 ± 9,5	0,51 ± 0,02	2,55 ± 0,10	0,059 ± 0,010

Fonte: elaborado pelo autor

Foi observado um aumento de eficiência das células à medida que a espessura dos filmes de TiO₂ aumentava, sendo a maior eficiência média obtida com o filme de 4 deposições (2,7 %). O aumento de camada para 5 deposições (2,55 %) resultou em um decréscimo em relação ao filme com 4 deposições.

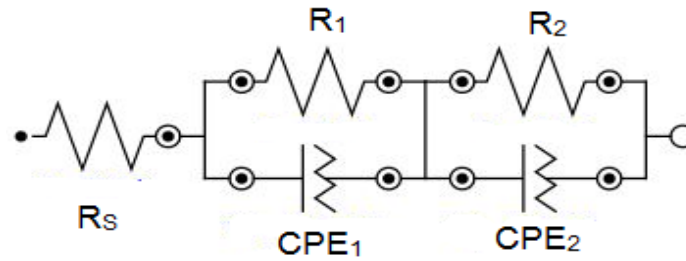
É possível inferir que quanto maior a espessura do filme depositado, maior a quantidade do corante sensibilizador será adsorvido pelos poros do filme de TiO₂, ou seja, maior será a quantidade de moléculas do corante transferindo elétrons para a banda de condução do semiconductor, o que é comprovado pelo aumento da corrente observado no gráfico da Figura 21. À medida que mais camadas são depositadas, por outro lado ocorre uma diminuição da transparência dos filmes, isto é, da transmitância.⁸⁰ Assim, podemos considerar que o filme com 5 deposições (20,9 μm) sendo o de maior espessura, adsorve uma quantidade maior de corante, mas por possuir uma transmitância relativamente menor, muitas moléculas de corante não são excitadas devido à baixa incidência de luz. Outro fator que podemos levar em consideração com o aumento da espessura é o aumento da distância para o elétron ser recolhido no eletrodo de FTO e passar para o circuito externo da célula.

A análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada com o objetivo de estudar o tempo de vida dos elétrons no filme de TiO₂ e a resistência ao transporte de carga relacionada com a recombinação de elétrons na interface TiO₂/corante/eletrolito. A intensidade luminosa utilizada na análise foi de aproximadamente 100 mW/cm² e a variação de frequência aplicada ficou compreendida na faixa de 1 Hz à 100 kHz. O circuito equivalente utilizado está representado na Figura 22 e o diagrama de Nyquist obtido experimentalmente é mostrado na Figura 23. Ilustrados no Apêndice C encontra-se os espectros calculados por meio do circuito equivalente utilizado (FIT). A interseção no eixo real em alta frequência é a resistência de série ôhmica (R_S). CPE₁ e CPE₂ são os elementos de fase constante referentes ao primeiro arco e ao segundo arco, respectivamente. O elemento de fase constante (CPE) é frequentemente usado como substituto do elemento de capacitor para ajustar o comportamento da impedância referente a dupla camada elétrica, quando esta não se comporta como um capacitor ideal. O CPE é definido matematicamente como:

$$Z_{CPE} = 1/Y_0 (j\omega)^N \quad (\text{Equação 14})$$

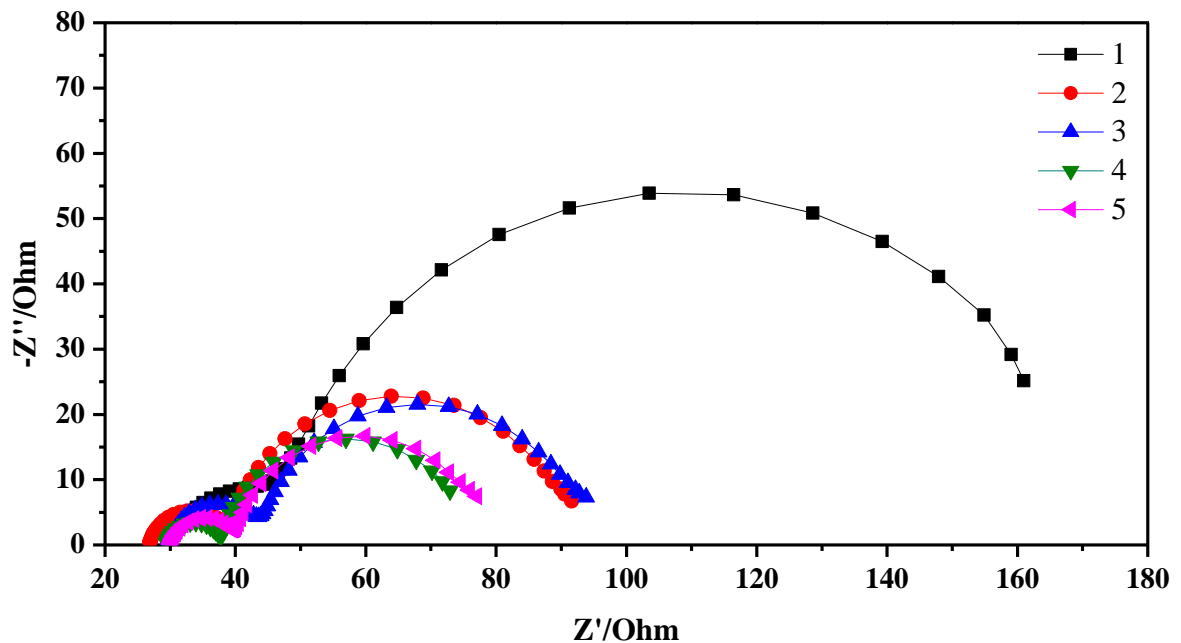
Onde, Y₀ é a admitância do CPE e N pode assumir valores entre 0 e 1 (CPE é um resistor para n=0 ou capacitor ideal para n=1).⁸¹

Figura 22 – Circuito equivalente utilizado nas análises de EIE



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 23 – Diagramas de Nyquist e circuito equivalente das DSSCs com diferentes deposições para o filme de TiO₂



Fonte: elaborado pelo autor.

Os diagramas de Nyquist obtidos mostram dois semicírculos, um com menor circunferência situado em regiões de maior frequência que está relacionado a transferência de carga na interface contra eletrodo/eletrólito (R_1) e outro com uma circunferência maior situado em regiões de menor frequência, este é relacionado à transferência de carga na interface TiO₂/corante/eletrólito (R_2).⁸² É perceptível o decréscimo da circunferência do semicírculo referente a interface TiO₂/corante/eletrólito com o aumento da espessura dos filmes de TiO₂ até o filme formado por 4 deposições. Esse decréscimo é relatado quantitativamente na Tabela 7 nos valores referentes a R_2 (Resistência de transferência de carga na interface TiO₂/corante/eletrólito). O decréscimo dessa resistência de transferência de carga está relacionado com a diminuição da recombinação de carga entre o semicondutor e o

eletrólito. Os valores para os elementos de circuito, obtidos por curvas teóricas calculadas, baseado no circuito equivalente, estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores para os elementos de circuito das DSSCs com diferentes espessuras para o filme de TiO₂

Deposições	R _s (Ω)	R ₁ (Ω)	CPE ₁		R ₂ (Ω)	CPE ₂	
			Y ₀ (μmHo)	N		Y ₀ (μmHo)	N
1	30,4	18,1	25,6	0,779	121,1	77,8	0,931
2	27,9	12,4	11,0	0,897	53,2	373,6	0,905
3	30,4	14,6	13,8	0,889	51,5	472,4	0,895
4	29,8	8,8	11,6	0,895	37,6	1180,9	0,885
5	30,9	10,1	15,0	0,897	39,5	870,4	0,896

Fonte: elaborado pelo autor

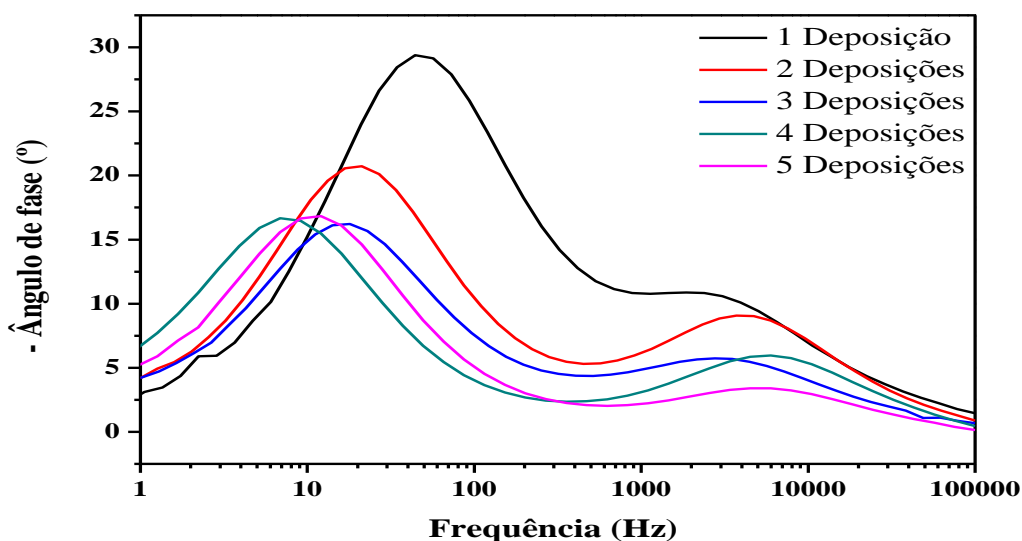
O comprimento de difusão efetivo (L_n) é a distância média que um elétron percorre antes de se recombinar, um fator que influencia na eficiência dos dispositivos conversores. O comprimento de difusão efetivo (L_n) pode ser calculado segundo a seguinte equação:

$$L_n = \sqrt{D_e \cdot \tau} \quad (\text{Equação 15})$$

Em que D_e é o coeficiente de difusão e τ é o tempo de vida do elétron. O comprimento de difusão efetivo é proporcional ao tempo de vida do elétron. O tempo de vida do elétron pode ser calculado usando o valor do primeiro pico de frequência de um diagrama de Bode.⁸³

$$\tau = \frac{1}{2\pi f} \quad (\text{Equação 16})$$

O diagrama de Bode referente às DSSC's fabricadas com filmes de TiO₂ por deposição eletroforética em camadas pode ser visualizado na Figura 24 e os valores de tempo de vida do elétron estão listados na Tabela 8.

Figura 24 – Diagrama de Bode das DSSCs com diferentes espessuras para o filme de TiO₂

Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 8 – Tempo de vida do elétron nos diferentes filmes de TiO₂

Deposições	τ (ms)
1	3,6
2	7,5
3	8,9
4	23,1
5	13,1

Fonte: elaborado pelo autor

Os valores de frequência estão entre 10 Hz e 100 Hz, mostrando valores relevantes de tempo de vida do elétron nas células construídas. O valor do tempo de vida do elétron aumentou com o aumento da camada de espessura dos filmes depositados, mas somente até o número de 4 deposições. Com uma camada composta por 5 deposições houve um decréscimo no tempo de vida do elétron, algo que corrobora com a diminuição da eficiência observada experimentalmente devido ao aumento de recombinação na interface TiO₂/corante/eletrolito.⁸⁴

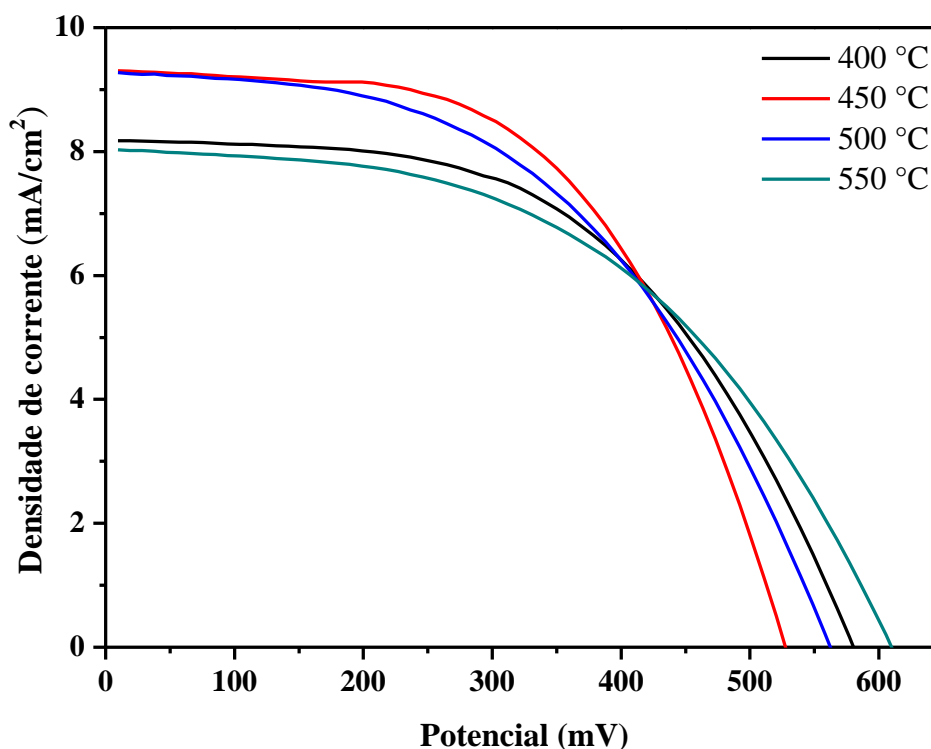
4.4 Influência da temperatura na sinterização dos filmes

O efeito da temperatura na sinterização dos filmes também foi investigado com o

objetivo de obter a melhor eficiência dos dispositivos. A temperatura na sinterização é um ponto crucial na obtenção de uma máxima eficiência das DSSCs. O aumento da temperatura na sinterização dos filmes de TiO_2 provoca um aumento na conexão entre os cristalitos de TiO_2 , ou seja, ocorre uma melhora no efeito de transporte de elétrons entre essas partículas e aumenta a adesão dos filmes de TiO_2 na superfície do substrato condutor,^{85,86} mas a temperatura de sinterização, quando muito alta, pode provocar efeitos indesejados como o aumento da resistividade dos substratos condutores devido ao preenchimento das vacâncias pelo o oxigênio atmosférico na estrutura cristalina do SnO (substrato condutor) presente durante a sinterização.^{87, 88}

A temperatura na sinterização dos filmes foi um fator que precisou ser ajustado para obtenção de uma melhor performance das DSSCs. Foram testadas quatro diferentes temperaturas na sinterização; 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C. A Figura 25 ilustra o gráfico de corrente *versus* potencial dos filmes com 4 deposições sinterizados em diferentes temperaturas e a Tabela 9 lista as informações relevantes quanto a caracterização fotoelétrica das mesmas.

Figura 25 – Curvas I-V das DSSCs com filmes sinterizados em diferentes temperaturas



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 9 – Parâmetros fotoeletroquímicos para as DSSCs cujos filmes de TiO₂ foram sinterizados em diferentes temperaturas

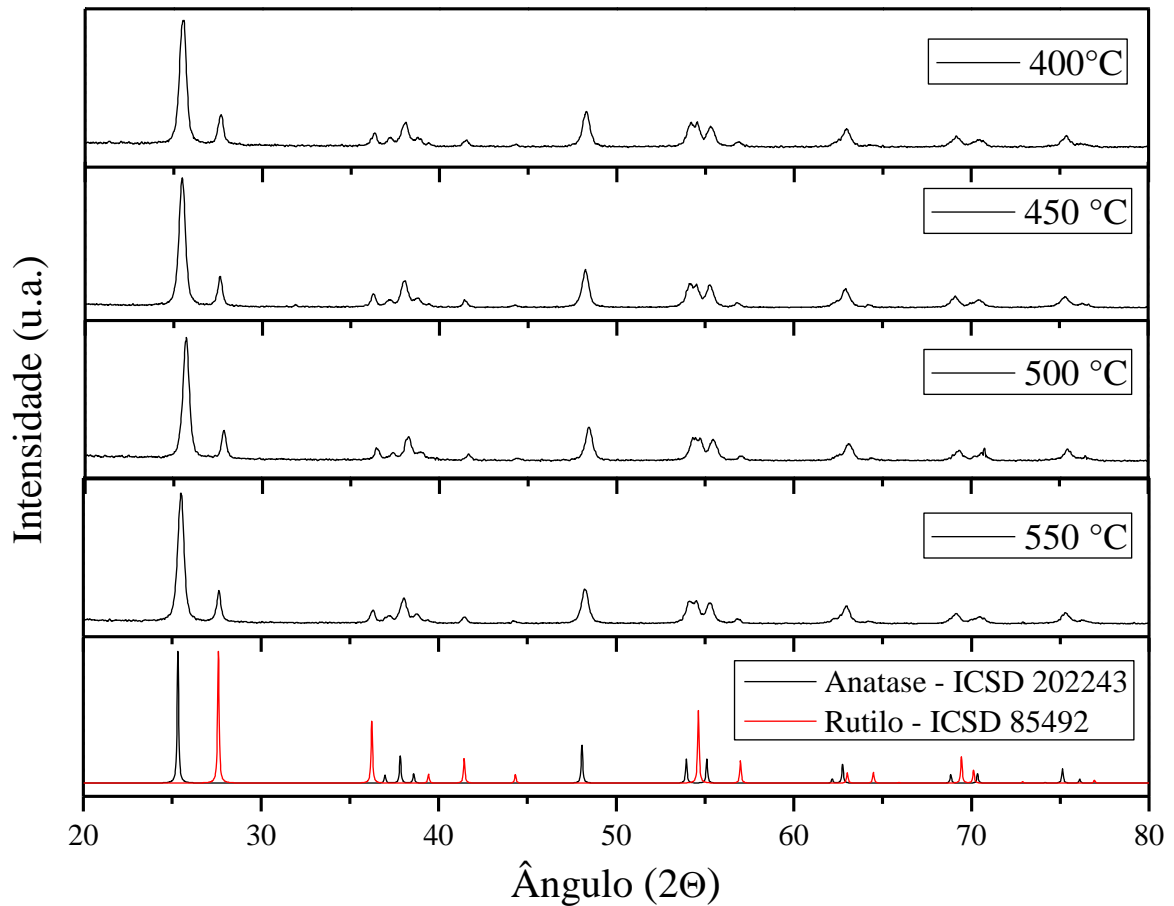
Temperatura (°C)	I _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)
400	8,18 ± 0,21	577,1 ± 7,1	0,53 ± 0,03	2,52 ± 0,21
450	9,30 ± 0,34	520,3 ± 13,6	0,56 ± 0,02	2,70 ± 0,12
500	9,27 ± 0,22	558,2 ± 9,5	0,50 ± 0,02	2,57 ± 0,09
550	8,03 ± 0,47	634,9 ± 15,6	0,48 ± 0,05	2,46 ± 0,11

Fonte: elaborado pelo autor

Observa-se que a eficiência das células mudou para cada temperatura usada durante a sinterização (Tabela 9), sendo que o melhor resultado foi obtido na temperatura de 450 °C. É possível observar também um aumento e posteriormente um decréscimo no *fill factor* das células. Esse fator é importante pois seu valor está correlacionado com a performance elétrica da célula solar. De 400 °C para 450 °C houve um aumento do FF, podendo ser correlacionado com a melhora elétrica entre as partículas de TiO₂ e entre as partículas do TiO₂ e as partículas do substrato. De 450 °C para 550 °C houve um decréscimo desse valor, que pode ser devido ao aumento da resistência do substrato condutor, algo que aumentaria a resistência interna do dispositivo solar.

A cristalinidade e a área superficial dos filmes foram analisadas em função na temperatura de sinterização dos filmes de TiO₂. A Figura 26 ilustra o difratograma do pó obtido dos filmes. O TiO₂ comercial da Degussa apresentou em sua composição as fases cristalinas anatase e rutilo. A proporção entre as fases e o tamanho dos cristalitos foram obtidos por meio do refinamento Rietveld (Apêndice B) e encontram-se listados na Tabela 10.

Figura 26 – Difratoograma do pó dos filmes de TiO₂ sinterizados em diferentes temperaturas



Fonte: Elaborado pelo autor

Durante a sinterização dos filmes as proporções entre as fases rutilo e anatase (X_A/X_B) permanecerem praticamente inalteradas (Tabela 10), mas houve um leve aumento no tamanho dos cristalitos de anatase ($D_{ANATASE}$) e rutilo (D_{RUTILO}), além de uma diminuição da área superficial (A_{BET}) conforme a temperatura de sinterização foi aumentada, mostrando que os cristalitos passam por um efeito de coalescência durante a sinterização que provocou uma diminuição na área superficial dos filmes de TiO₂.

Tabela 10 – Tamanho dos cristalitos e área superficial dos filmes de TiO₂

Temperatura (°C)	X_A/X_R	D_{ANATASE} (nm)	D_{RUTILO} (nm)	A_{BET} m²/g
400	0,79/0,21	20,5 ± 0,47	27,9 ± 0,80	47,9
450	0,8/0,2	21,8 ± 0,53	29,4 ± 0,92	47,8
500	0,8/0,2	21,8 ± 0,53	30,9 ± 1,00	43,2
550	0,8/0,2	22,2 ± 0,55	32,2 ± 1,08	39,1

Fonte: elaborado pelo autor

Como ocorre uma diminuição na área superficial dos filmes sinterizados com o aumento da temperatura de sinterização, é correto afirmar que uma quantidade menor do corante sensibilizador é adsorvida nos filmes, isto é, uma taxa menor de conversão fotovoltaica é esperada, mas como já foi dito anteriormente, a sinterização dos filmes promove uma conexão mais efetiva entre os cristalitos de TiO₂ e também entre esses e a superfície condutora do vidro. A temperatura de sinterização que apresentou a melhor eficiência em célula foi de 450 °C, para um filme com 4 deposições.

5 CONCLUSÃO

A técnica de deposição eletroforética em camadas na fabricação de filmes de TiO_2 , utilizando como solvente o etanol que é barato, não-tóxico e dispensando um aparato mais complicado como ocorre nas outras formas de deposição, mostrou-se bastante promissora. Apesar do aparecimento de alguns aglomerados nas duas formas de deposição que contribuíram para a baixa transmitância dos filmes depositados, a técnica apresentou uma ótima reprodutibilidade quanto a espessura dos filmes. As rachaduras aparentes na forma de deposição contínua desapareceram em sua maior parte nos filmes que foram depositados em camadas, como resultado essa variante da deposição eletroforética foi escolhida para deposição dos filmes posteriores.

A espessura dos filmes depositados influenciou fortemente a eficiência dos dispositivos construídos. O aumento da espessura dos filmes depositados foi seguido de um decréscimo na resistência de transferência de carga na interface TiO_2 /corante/eletrólito. A espessura para os filmes de TiO_2 que mostrou resultados mais satisfatórios foi 15,1 μm (2,7 %), valor esse atingido com 4 deposições. As análises de impedância eletroquímica para estes filmes apresentaram uma menor resistência de transferência de carga na interface TiO_2 /corante/eletrólito e um aumento no tempo de vida do elétron, indicando uma menor taxa de recombinação entre o TiO_2 e os íons triiodeto presentes no eletrólito.

A temperatura de sinterização dos filmes de TiO_2 influencia as características cristalinas e morfológica dos filmes de TiO_2 . Com o aumento da temperatura de sinterização as partículas de TiO_2 passaram por um fenômeno de coalescência, ocasionando a diminuição da área superficial dos filmes e o aumento do tamanho dos cristalitos. Os filmes de TiO_2 sinterizados a temperatura de 450 °C foram os que mostraram melhores resultados em célula.

Apesar da ótima reprodutibilidade que a técnica de deposição eletroforética proporcionou na fabricação dos filmes de TiO_2 em substrato de FTO, a opacidade e defeitos estruturais são fatores que diminuíram a eficiência dos dispositivos se comparados aos reportados na literatura. Como perspectivas para otimização de futuros trabalhos, pretende-se utilizar um novo substrato condutor e adicionar aditivos ao eletrólito para aumento da tensão de circuito aberto.

REFERÊNCIAS

- 1 HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M. **Energia e meio ambiente**. 3 ed. São Paulo: Thomson, 2003. p.18
- 2 SANTIN, M. F. C. L.; AUGUSTO, M. A. **Os impactos do crescimento econômico sobre o aquecimento terrestre: a contribuição dos países em desenvolvimento**. Estudos do CEPE, 2007(26), p.05.
- 3 PINHEIRO, F. C. **Mudança Global do Clima: ciência e políticas públicas**. Revista Ciência Moleculares, 2005.
- 4 OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Carbon Dioxide Information Analysis Center. Oak Ridge**, Tenn., U.S.A. DOI: 10.3334/CDIAC/00001_V2016 Acessado em 22/03/2016
- 5 BERMAN, C. **Energia no Brasil: para quê? Para quem? Crise e alternativas para um país sustentável**. São Paulo. Editora Livraria da Física: FASE, 2011, p. 123.
- 6 KALOGIROU, S. A.; **Solar Energy Engineering Processes and Systems**, 2ed. Academic Press, 2013
- 7 AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília, 2005. p. 77.
- 8 VICHI, F. M., MANSOR, M. T. C., **Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial**. Química Nova, Vol. 32, No. 3, 757-767, 2009.
- 9 EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2015 – Ano base 2014: Resultados Preliminares**. Rio de Janeiro, 2015
- 10 SUKHATME, S. P., NAYAK, J. K. **Solar Energy: Principles of Thermal Collection and Storage** 3rd ed. Tata McGraw-Hill. 2008 . New Delhi
- 11 ANDREWS, D. G. **An Introduction to atmospheric physics**. Ed. 2. New York: Cambridge Univerty Press, 2010. 237
- 12 TIBA, C. **Atlas Solarimétrico do Brasil – banco de dados terrestres**. Recife: Editora Universitária da UFPE, p. 32, 2000.
- 13 RAGOUSI, M., TORRE, T. New generation solar cells: concepts, trends and perspectives. **Chemical Communications**, v.51, p.3957-3972, 2015
- 14 HE, Z., *et al.* Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage. **Nature Photonics**, v.9, p.174-179, 2015.
- 15 JEON, N. J., *et al.* Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. **Nature**, v.517, p.476 - 480, 2015.

- 16 TRIBUTSCH, H., Reactions of excited chlorophyll molecules at electrodes and in photosynthesis. **Photochemistry and photobiology**, v.16, p.261–269, 1972
- 17 KAY, A.; GRATZEL, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**. v. 353, p. 737-740, 1991.
- 18 BELLA, F., *et al.* Aqueous dye-sensitized solar cells. **Chemical Society Reviews**. v.44, p. 3431-3473, 2015
- 19 SHAHID, M., ISLAM, S., MOHAMMAD, F.; Recent advancements in natural dye applications: a review, **Journal of Cleaner Production**, v.53, p.310-331, 2013.
- 20 FILIPIČ, M., *et. al.* Analysis of electron recombination in dye-sensitized solar cell. **Current Applied Physics**. v.12, p. 238–246, 2012.
- 21 AGNALDO, J.S. *et. al.* Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante, **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 28, n. 1, p. 77 – 84, 2006.
- 22 NOGUEIRA, A. F. **Células Solares de Grätzel com Eletrólito Polimérico**. 171 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- 23 WANG, Y., *et. al.* Influence of 4-tert-butylpyridine/guanidinium thiocyanate co-additives on band edge shift and recombination of dye-sensitized solar cells: experimental and theoretical aspects. **Electrochimica Acta**. v. 185, p. 69–75, 2015.
- 24 CALOGERO, G. *et. al.* Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells, **Solar Energy**. v. 86, p.1563–1575, 2012.
- 25 SENTHIL, T.S. *et.al.* Natural dye (cyanidin 3-O-glucoside) sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell fabricated using liquid electrolyte/quasi-solid-state polymer electrolyte, **Renewable Energy**. v. 36, p. 2484-2488, 2011.
- 26 NAZEERUDDIN, M. K. *et. al.* Stepwise assembly of amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cell, **Coordination Chemistry Reviews**. v.284, p. 1317–1328, 2004.
- 27 SHALINI S. *et. al.* Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 51, p. 1306–1325, 2015
- 28 HAGFELDT, A. *et.al.* Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemical Reviews**. v. 110, p. 6595–6663, 2010.
- 29 MATHEW, S., *et al.* Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. **Nature Chemistry** v. 6, p. 242–247, 2014

- 30 SHI, W. *et al.* Synthesis of asymmetric zinc phthalocyanine with bulky diphenylthiophenol substituents and its photovoltaic performance for dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 321, p. 248–256, 2016
- 31 TORRES, E. *et al.* Coumarin dye with ethynyl group as π -spacer unit for dye sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 310, p. 1–8, 2015
- 32 POLO, A. S., ITOKAZU, M. K., IHA, N. Y. M.; Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells, **Coordination Chemistry Reviews**. v. 248, p. 1343–1361, 2004.
- 33 AGRAWAL, S. *et al.* Perspectives on ab initio molecular simulation of excited-state properties of organic dye molecules in dye-sensitised solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 12044–12056, 2012
- 34 NAZEERUDDIN, M. K. *et al.* Conversion of light to electricity by *cis*-X₂ bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes; **Journal of the American Chemical Society** v. 115, p. 6382–6390, 1993
- 35 GRÄTZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 164, p. 3–14, 2004.
- 36 MARCO, R. G. L. *et al.* Molecular engineering of largely π -extended metal-free sensitizers containing benzothiadiazole units: Approaching 10% efficiency dye-sensitized solar cells using iodine-based electrolytes. **Dyes and Pigments**. v. 131, p. 282–292, 2016
- 37 XIE, Y. *et al.* Porphyrin Cosensitization for a Photovoltaic Efficiency of 11.5%: A Record for Non-Ruthenium Solar Cells Based on Iodine Electrolyte. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, p 14055–14058, 2015
- 38 BELLA, F., *et al.* Additives and salts for dye-sensitized solar cells electrolytes: what is the best choice? **Journal of Power Sources**, v. 264, p. 333–343, 2014.
- 39 YELLA, A., *et al.* Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt(II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. **Science**, v. 334, p. 629–634, 2011.
- 40 WANG, Y. Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 93, p. 1167–1175, 2009
- 41 DAENEKE, T., *et al.* High-efficiency dye-sensitized solar cells with ferrocene-based electrolytes. **Nature Chemistry**. v. 3, p. 211–215, 2011
- 42 KOUSSI-DAOUD, S., *et al.* 3,4-Ethylenedioxythiophene-based cobalt complex: an efficient co-mediator in dye-sensitized solar cells with poly(3,4-

- ethylenedioxythiophene) counter-electrode. **Electrochimica Acta**. v. 179, p. 237–240, 2015
- 43 LIN, Y-F., *et al.* Multifunctional Iodide-Free Polymeric Ionic Liquid for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells with a High Open-Circuit Voltage. **ACS Applied Materials & Interfaces**, vol. 8, p. 15267-15278, 2016
- 44 LEE, C-P., *et. al.* Zinc oxide-based dye-sensitized solar cells with a ruthenium dye containing an alkyl bithiophene group. **Journal of Power Sources**. v. 246, p. 1–9, 2014
- 45 XIA, J.; YANAGIDA, S.; Strategy to improve the performance of dye-sensitized solar cells: Interface engineering principle. **Solar Energy**, v. 85, p. 3143 – 3159, 2011
- 46 BANDARANAYAKE, K.M.P., *et. al.* Dye-sensitized solar cells made from nanocrystalline TiO₂ films coated with outer layers of different oxide materials **Coordination Chemistry Reviews**. v. 248, p. 1277–1281, 2004
- 47 BANFIELD, J., VEBLEN, D., SMITH, D., The identification of naturally occurring TiO₂, (B) by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance least-squares refinement. **American Mineralogist**, v. 76, p. 343-353, 1991
- 48 KALYANASUNDARAM K., **Dye sensitized solar cells**, EPFL press, 2010, p. 47.
- 49 <http://www.dupont.com/tipure/coatings/index.html> Acessado em 15 de janeiro de 2016
- 50 PARK, N.-G., LAGEMAAT, J., FRANK, A. J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v.104, p. 8989 – 8994, 2000
- 51 KAMBE, S. *et al*, Effects of crystal structure, size, shape and surface structural differences on photo-induced electron transport in TiO₂ mesoporous electrodes, **Journal of Materials Chemistry**, v.12, p.723 – 728, 2002
- 52 BICKLEY, R. I.; *et. al.* A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 92, p. 178-190, 1991.
- 53 AGUILAR, T. *et al.* Incorporation of Al-(hydr)oxide species onto the surface of TiO₂ nanoparticles: Improving the open-circuit voltage in dye-sensitized solar cells. **Thin Solid Films**, v. 578, p. 167–173, 2015
- 54 SEWVANDI, G.A. *et al.* Interplay between Dye Coverage and Photovoltaic Performances of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Organic Dyes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 20184–20192, 2014
- 55 WANGA, X., *et al.* A sol – gel dip/spin coating method to prepare titanium

- oxide films. **Thin Solid Films**, v.548, p. 34-39, 2013.
- 56 CHANDIRAN, A.K. *et al.* Sub-Nanometer Conformal TiO₂ Blocking Layer for High Efficiency Solid-State Perovskite Absorber Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 26, p. 4309–4312, 2014.
- 57 EDRI, E. *et al.* Higher Open Circuit Voltage and Reduced UV-Induced Reverse Current in ZnO-Based Solar Cells by a Chemically Modified Blocking Layer. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 16884–16891, 2014.
- 58 TECHNICAL note, **Zeta Potential an Introduction in 30 minutes**. Em <http://www.malvern.com>. Acessado em 16 de janeiro de 2016
- 59 FELIX, C., *et al.* Electrophoresis and stability of nano-colloids: History, theory and experimental examples. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 211, p. 77–92, 2014.
- 60 BESRA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**. v. 52, p. 1–61, 2007
- 61 DIBA, M., *et al.* Electrophoretic deposition of graphene-related materials: A review of the fundamental. **Progress in Materials Science**. v. 82, p. 83–117, 2016.
- 62 DOR, S. *et al.* The influence of suspension composition and deposition mode on the electrophoretic deposition of TiO₂ nanoparticle agglomerates. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 342, p. 70–75, 2009
- 63 BIJARBOONEH, F. H., *et al.* Aqueous Colloidal Stability Evaluated by Zeta Potential Measurement and Resultant TiO₂ for Superior Photovoltaic Performance. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, p. 2636 – 2643, 2013
- 64 MIRZAEIA, M., *et al.* Electrophoretic deposition and sintering of a nanostructured manganese – cobalt spinel coating for solid oxide fuel cell interconnects. **Ceramics International**, v.42, p.6648 – 6656, 2016
- 65 WANG, Y-C., LEU, I., HON, M. Kinetics of electrophoretic deposition for nanocrystalline zinc oxide coatings. **Journal of the American Chemical Society**, v.87, p.84, 2004
- 66 XIANGA, Q., *et al.* Cathodic electrophoretic deposition of nano-B₄C coating. **Materials Letters**, v.176, p.127 – 130, 2016.
- 67 GRINIS, L. *et al.* Conformal Nano-Sized Inorganic Coatings on Mesoporous TiO₂ Films for Low-Temperature Dye-Sensitized Solar Cell Fabrication. **Advanced Functional Materials**, v. 20 p. 282–288, 2010.

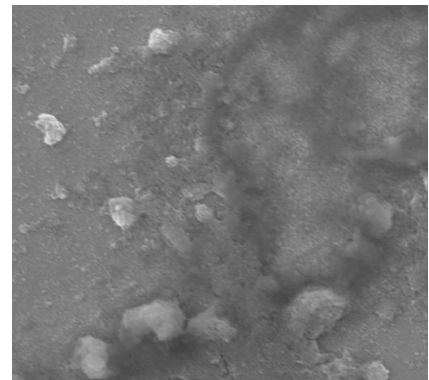
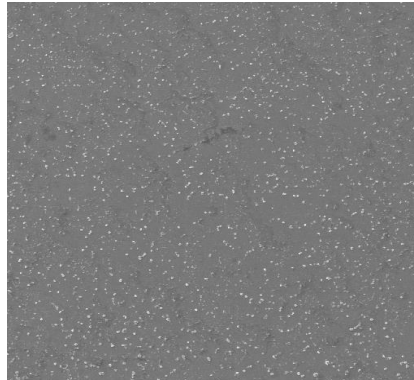
- 68 YUM, J.H. *et al.* Electrophoretically deposited TiO₂ photo-electrodes for use in flexible dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 173, p. 1–6, 2005.
- 69 ZHU, G. *et al.* Electrophoretic deposition of carbon nanotubes films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 10288–10291, 2011.
- 70 WANG, S. J. *et al.* Conversion enhancement of flexible dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotube arrays with TiO₂ nanoparticles by electrophoretic deposition. **Electrochimica Acta**, v.56, p. 6184–6188, 2011.
- 71 TAN, W. *et al.* Electrophoretic deposition of nanocrystalline TiO₂ films on Ti substrates for use in flexible dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 4467–4472, 2009.
- 72 PAPAGEORGIOU, N.; MAIER, W. F.; GRÄTZEL, M. An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, p. 876-884, 1997
- 73 KAO, M.C. *et al.* The effects of the thickness of TiO₂ films on the performance of dye-sensitized solar cells. **Thin Solid Films**. v. 517, p. 5096–5099, 2009
- 74 SYRROKOSTAS, G.; GIANNOULI, M.; YIANOULIS, P. Effects of paste storage on the properties of nanostructured thin films for the development of dye-sensitized solar cells. **Renewable Energy**. v. 34, p. 1759–1764, 2009.
- 75 JARERNBOON, W. *et al.* Effects of multiwall carbon nanotubes in reducing microcrack formation on electrophoretically deposited TiO₂ film. **Journal of Alloys and Compounds** v. 476, p. 840–846, 2009.
- 76 SADEGHIA, A.A. *et al.* Electrophoretic deposition of TiO₂ nanoparticles in viscous alcoholic media. **Ceramics International**. v. 39, p. 7433–7438, 2013.
- 77 GRINIS, L. *et al.* Electrophoretic deposition and compression of titania nanoparticle films for dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v. 198, p. 52–59, 2008
- 78 YUMA, J.H. *et al.* Electrophoretically deposited TiO₂ photo-electrodes for use in flexible dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 173, p. 1–6, 2005.
- 79 HAMADANIAN, M. *et al.* Band gap engineering of TiO₂ nanostructure-based dye solar cells (DSCs) fabricated via electrophoresis. **Surface and Coatings Technology**. v. 206, p. 4531–4538, 2012.
- 80 KAO, M.C. *et al.* The effects of the thickness of TiO₂ films on the performance of dye-sensitized solar cells. **Thin Solid Films**. v. 517, p. 5096–5099, 2009.
- 81 EL-MAHDY, G. A; ATTA, M; AL-LOHEDAN, H. A. Water Soluble Nonionic

- Rosin Surfactants As Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in 1 M HCl. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 5052 – 5066, 2013.
- 82 WANG, Q.; MOSER, J.; GRÄTZEL, M. Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology B**, v. 109, p. 14945–14953, 2005
- 83 SHIN, I. *et al.* Analysis of TiO₂ thickness effect on characteristic of a dye-sensitized solar cell by using electrochemical impedance spectroscopy. **Current Applied Physics**, v. 10, p. 422–424, 2010.
- 84 BISQUERT, J. *et al.* Electron Lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells: Theory and Interpretation of Measurements. **Journal of Photochemistry and Photobiology C**, v. 113, p. 17278–17290, 2009.
- 85 CHEN, C.; HSU, Y.; CHERNG, S. Effects of annealing conditions on the properties of TiO₂/ITO-based photoanode and the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 872–877, 2011
- 86 NGAMSINLAPASATHIAN, S. *et al.* Doubled layered ITO/SnO₂ conducting glass for substrate of dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 90, p. 2129–2140, 2006.
- 87 GOTO, K.; KAWASHIMA, T.; TANABE, N. Heat-resisting TCO films for PV cells **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 90, p. 3251–3260, 2006.
- 88 KOO, H. J. *et al.* Size dependent scattering efficiency in dye-sensitized solar cell. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, p. 677–683, 2008.

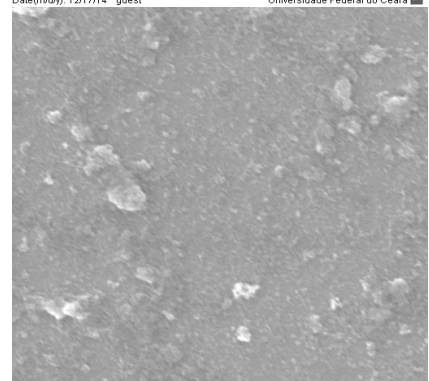
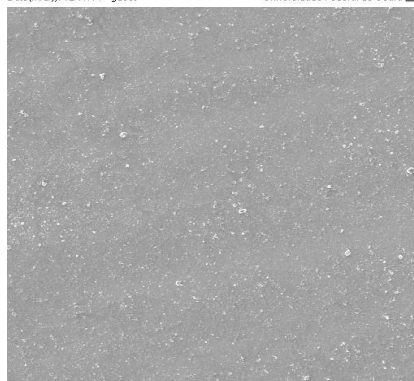
APÊNDICE A – IMAGENS DOS ELETRODOS DEPOSITADOS POR DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA CONTÍNUA

2 g/L

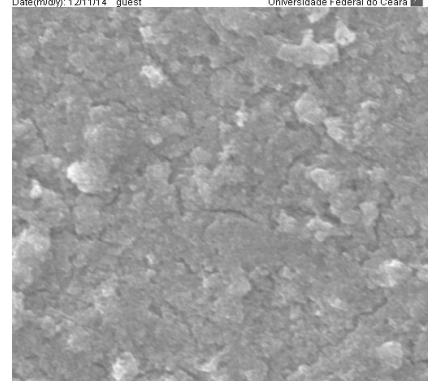
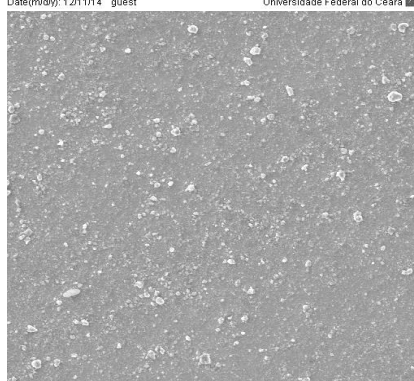
15 segundos



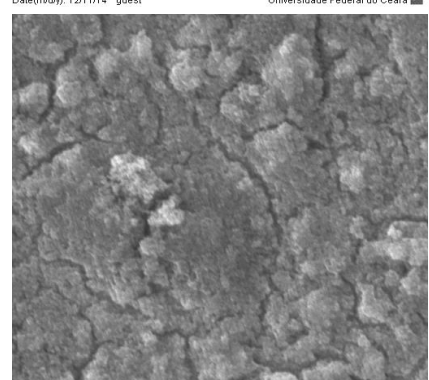
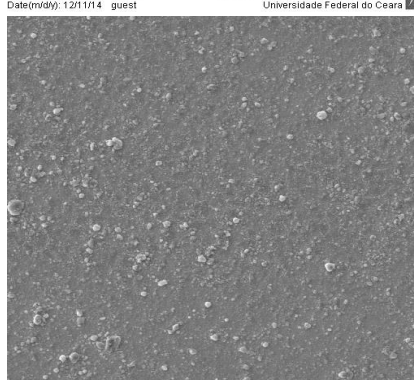
30 segundos



45 segundos

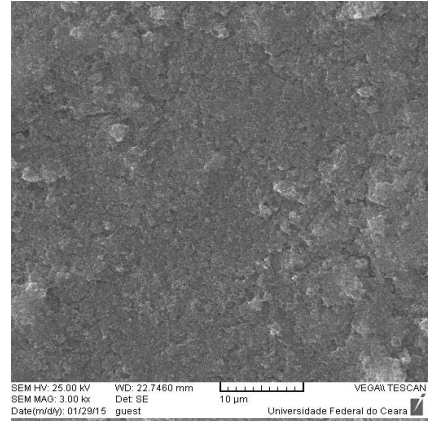
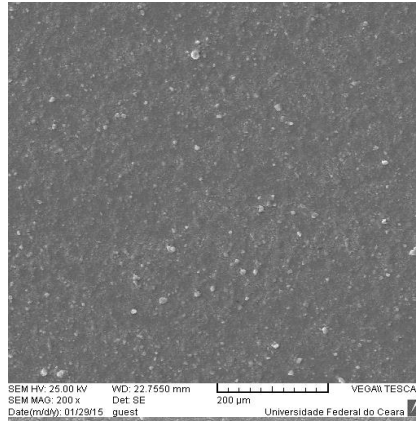


60 segundos

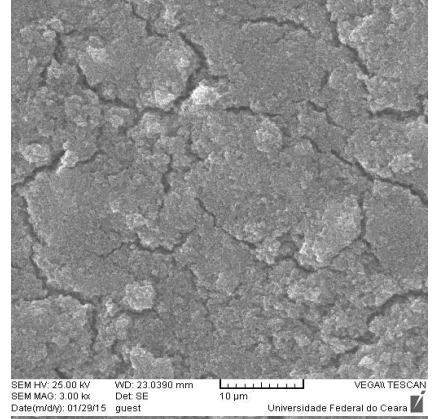
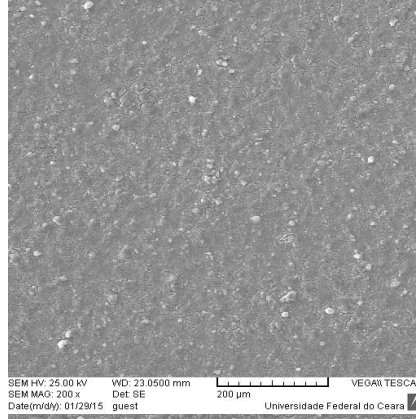


4 g/L

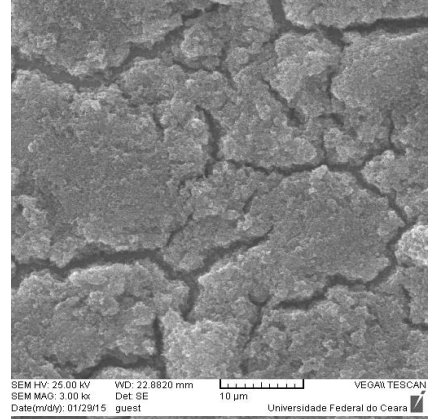
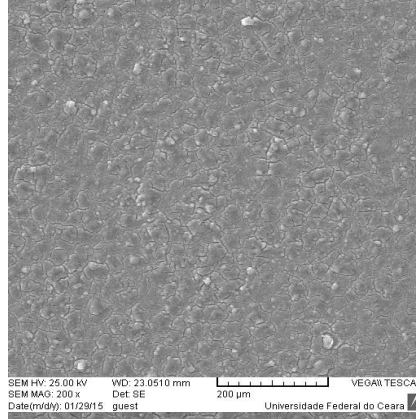
15 segundos



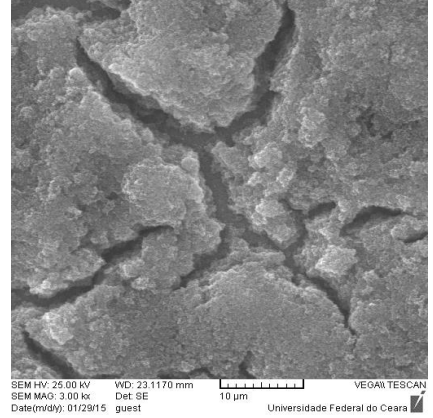
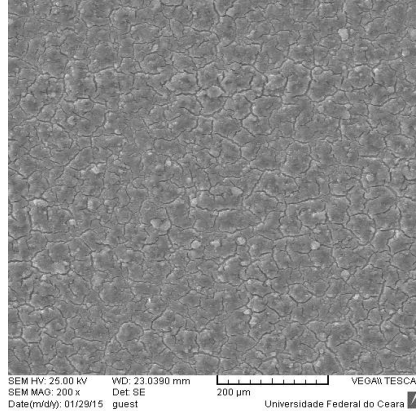
30 segundos



45 segundos

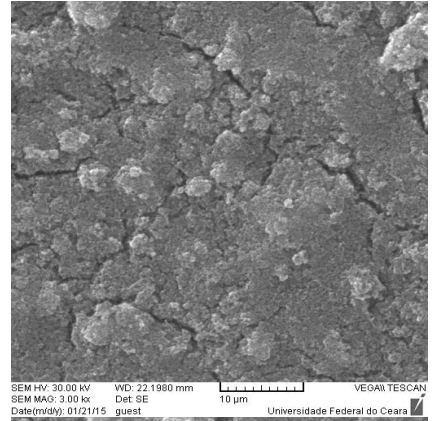
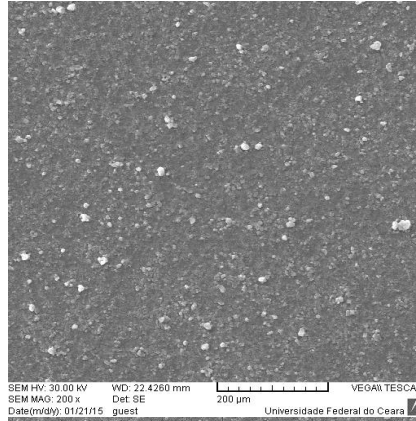


60 segundos

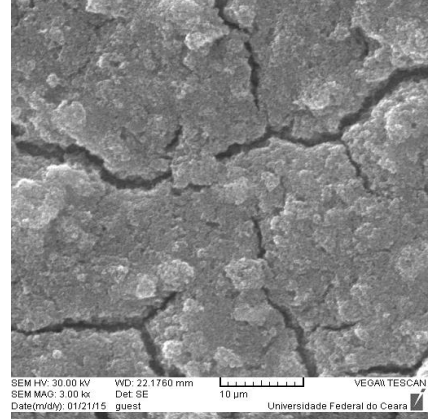
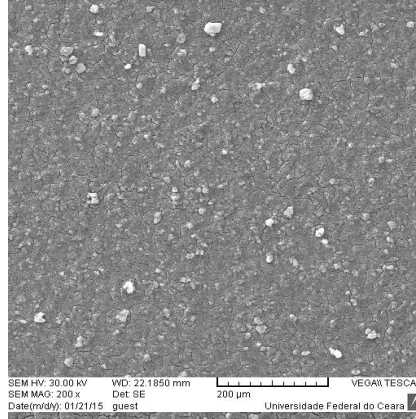


6 g/L

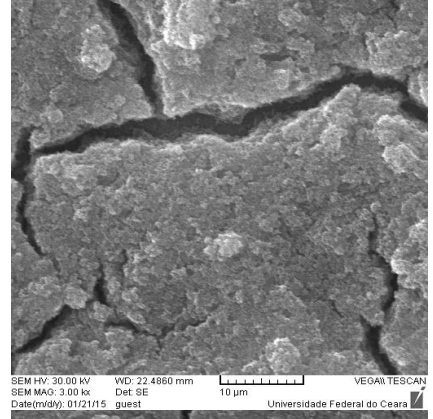
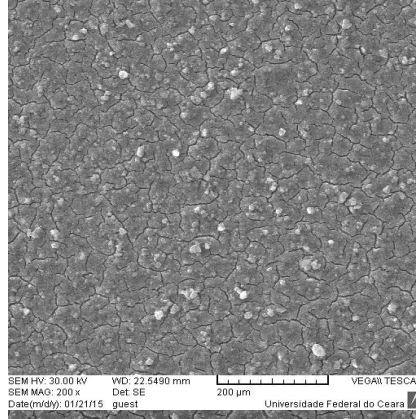
15 segundos



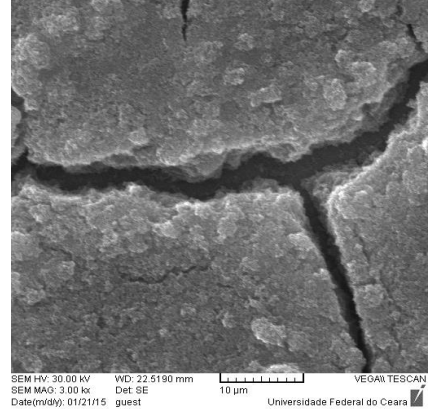
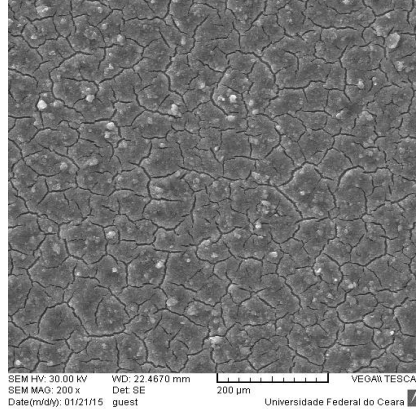
30 segundos



45 segundos

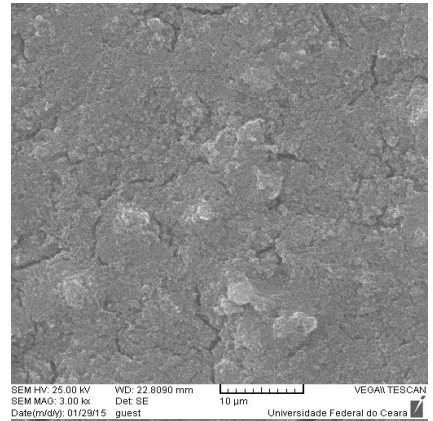
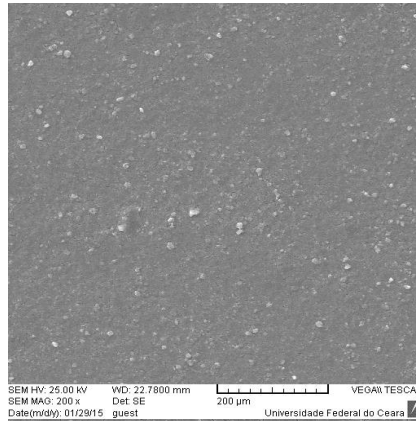


60 segundos

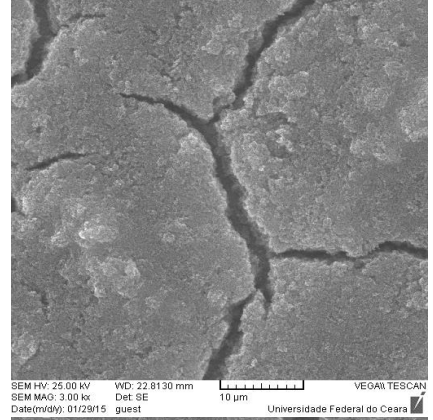
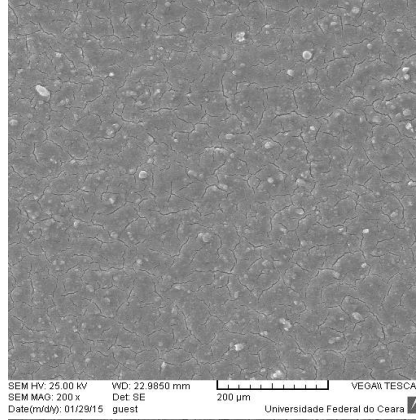


8 g/L

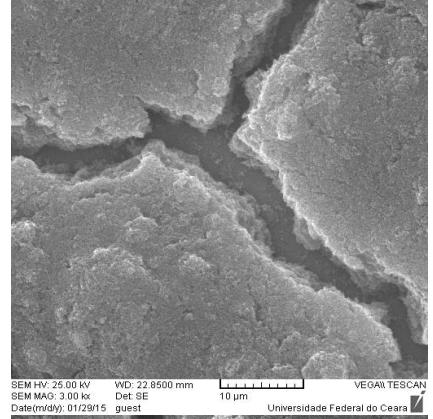
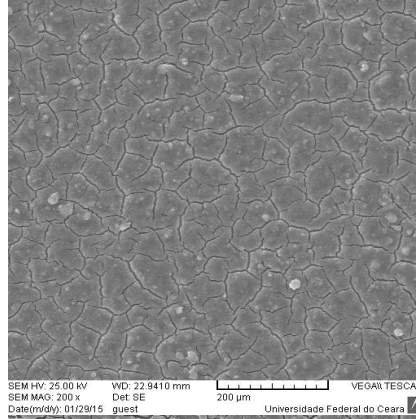
15 segundos



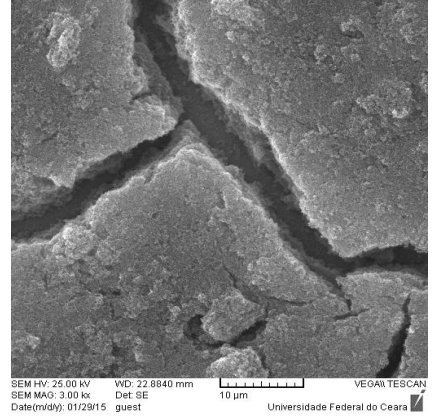
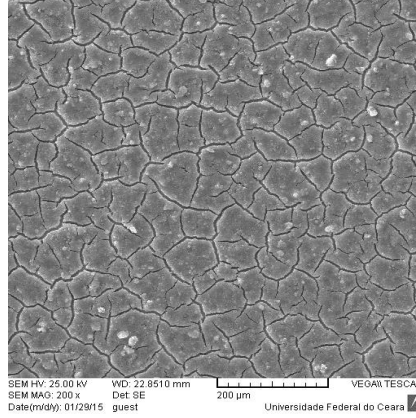
30 segundos



45 segundos

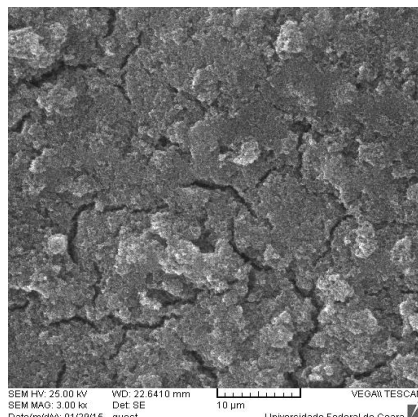
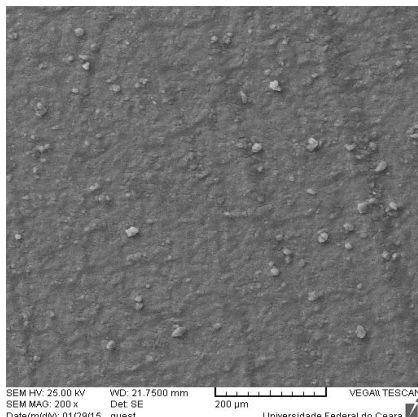


60 segundos

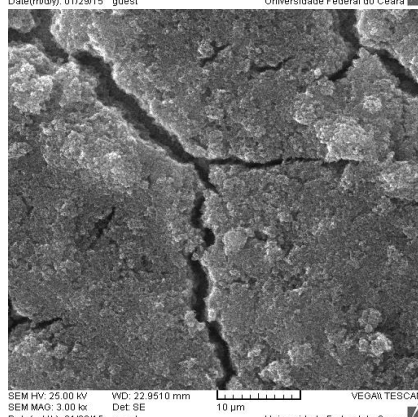
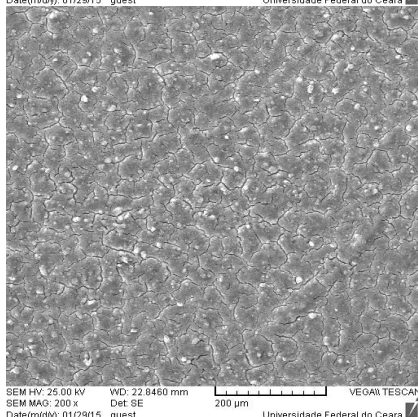


10 g/L

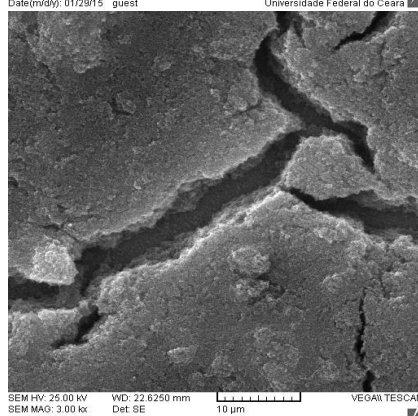
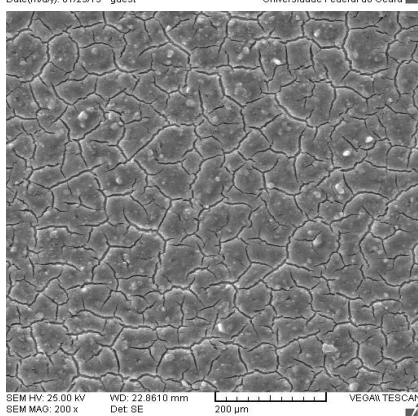
15 segundos



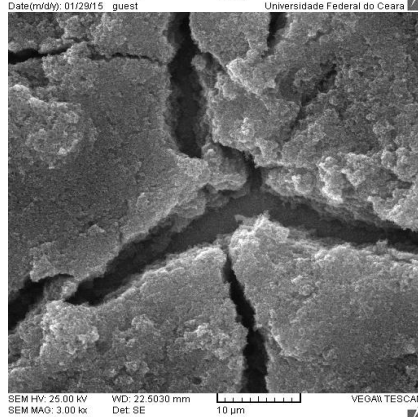
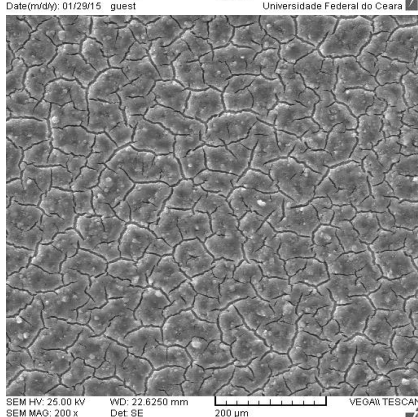
30 segundos



45 segundos

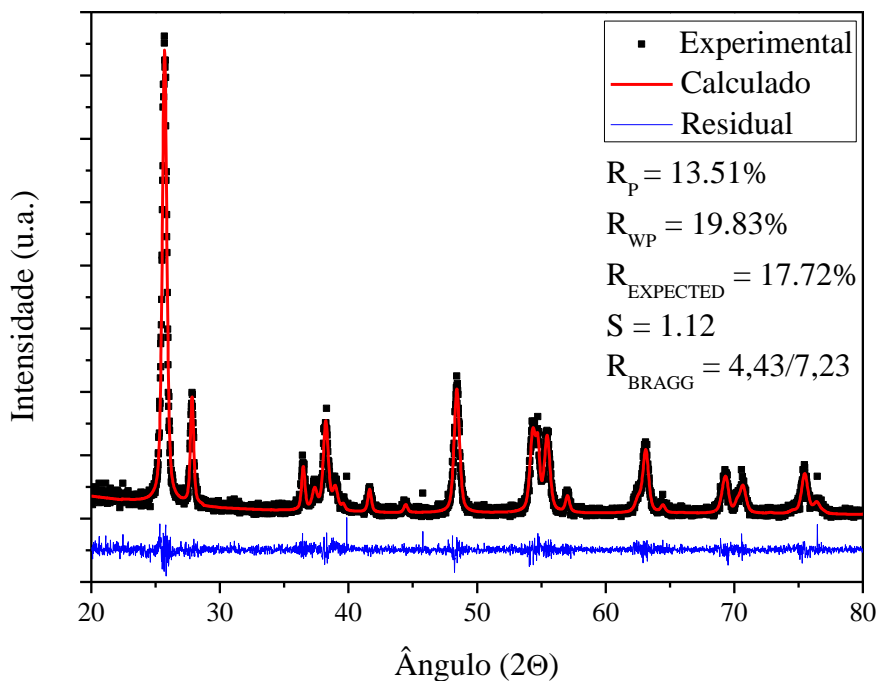


60 segundos

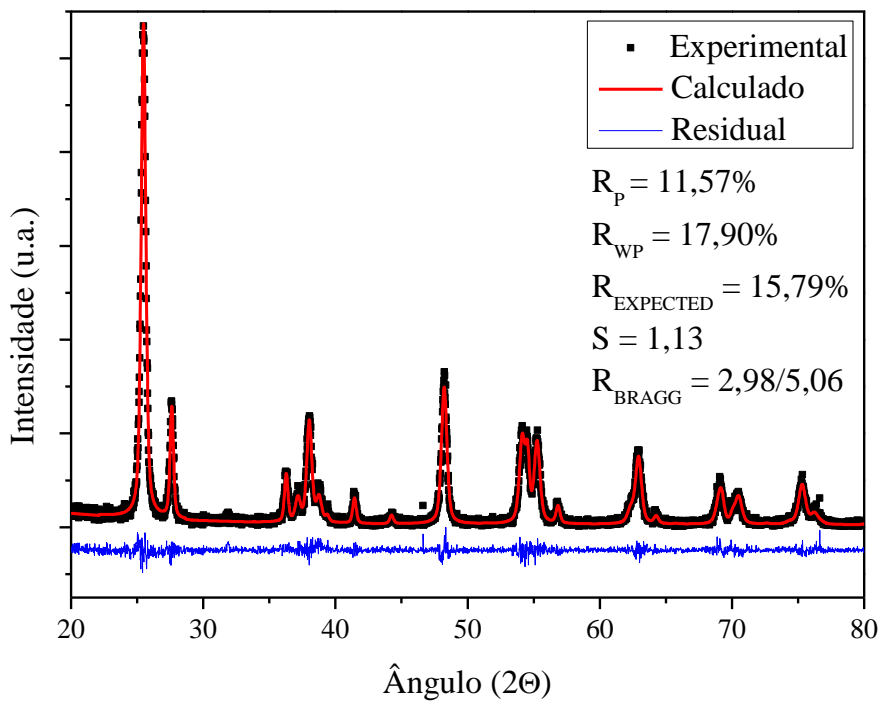


APÊNDICE B – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE FILMES SINTERIZADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS E PARÂMETROS DE REFINAMENTO

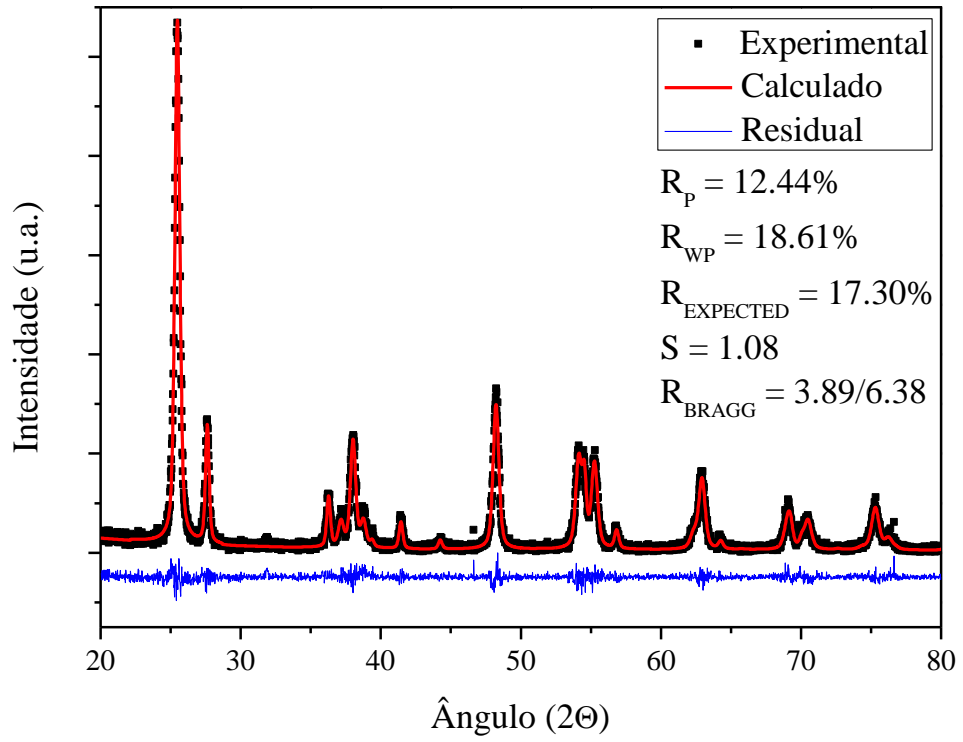
Amostra – 400 °C



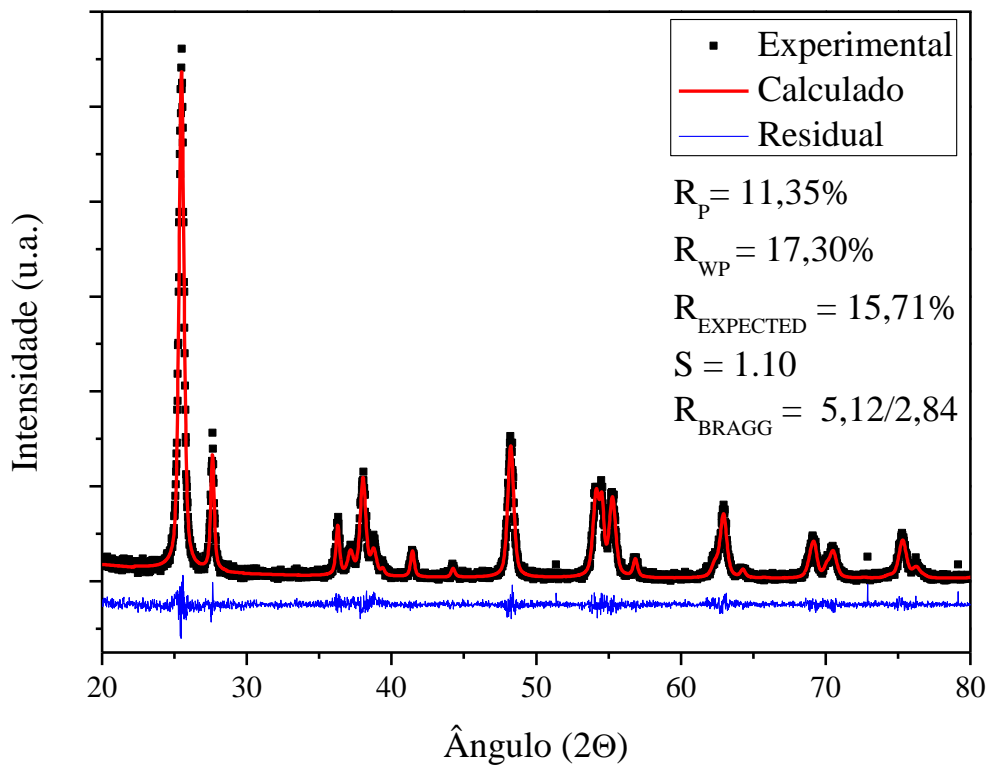
Amostra – 450 °C



Amostra – 500 °C



Amostra – 550 °C



APÊNDICE C – DIAGRAMAS DE NYQUIST (EXPERIMENTAL E CALCULADO)

DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA CONTÍNUA

