



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE
MATERIAIS

ANTONIO PAULO SANTOS SOUZA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES
FOTOSENSIBILIZADAS POR CORANTE BASEADAS EM FILMES FINOS
DE TITANATOS E ÓXIDOS METÁLICOS NANOESTRUTURADOS

FORTALEZA

2019

ANTONIO PAULO SANTOS SOUZA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES
FOTOSENSIBILIZADAS POR CORANTE BASEADAS EM FILMES FINOS DE
TITANATOS E ÓXIDOS METÁLICOS NANOESTRUTURADOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

FORTALEZA

2019

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)

S713p Souza, Antonio Paulo Santos.
Produção e caracterização de células solares fotossensibilizadas por corante baseadas em filmes finos de titanatos e óxidos metálicos nanoestruturados / Antonio Paulo Santos Souza. – 2019.
122 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

1. Titanates. 2. SnO₂. 3. Thin films. 4. Electrophoresis. 5. Sensitized solar cell. I. Título.

CDD 620.11

ANTONIO PAULO SANTOS SOUZA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES
FOTOSENSIBILIZADAS POR CORANTE BASEADAS EM FILMES FINOS DE
TITANATOS E ÓXIDOS METÁLICOS NANOESTRUTURADOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovada em 25 / 06 / 2019.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Ana Fabiola Leite Almeida
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça
Universidade de Aveiro (UA)

Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

AGRADECIMENTOS

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

A minha esposa Raniane Alves Dias e minha Filha Paolla Sophia Dias Souza pelo apoio, carinho e compreensão.

A minha Família, pelo apoio, amizade e auxílio durante nosso cotidiano.

Aos professores Ana Fabíola Leite Almeida, Francisco Nivaldo, Odair Pastor Ferreira pelo apoio durante o período de Doutorado.

Ao com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, pela concessão da bolsa que contribuiu para realização do presente trabalho.

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

Aos colegas membros do Laboratório de Filmes Finos em Energia Renováveis (LAFFER).

Aos profissionais dos laboratórios da Universidade Federal do Ceará (UFC) em especial do Departamento de Física.

RESUMO

As nanopartículas de TiO_2 têm sido o principal semicondutor aplicado nas células solares sensibilizadas por corantes (CSSCs). Porém com o avanço das pesquisas em nanotecnologia, novos semicondutores com características morfológicas variadas têm sido amplamente estudados. Nesta tese de doutorado, nanotubos (NaTiNT) e nanofitas de titanato foram obtidos pelo método hidrotérmico alcalino a partir do TiO_2 anatase. Estes materiais foram depositados por eletroforese em substrato condutor e, com e sem tratamento térmico, sensibilizados por corante à base de rutênio e utilizados como eletrodo de trabalho de células solares. Expondo esses dispositivos fotovoltaicos à radiação visível, com os filmes sem tratamento térmico observou-se uma densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}) de $0,0012 \text{ mA/cm}^2$ para a célula com NaTiNT, uma densidade de corrente de $0,0398 \text{ mA/cm}^2$ para a célula com nanofitas, e uma densidade de corrente de $0,4028 \text{ mA/cm}^2$ para a célula com TiO_2 como eletrodo. Após o tratamento térmico, foi observada uma densidade de corrente de curto-circuito de $0,4269 \text{ mA/cm}^2$ para a célula com NaTiNT, uma densidade de corrente de $0,0765 \text{ mA/cm}^2$ para a célula com nanofitas e, finalmente, uma densidade de corrente de $0,3310 \text{ mA/cm}^2$ para a célula com TiO_2 como eletrodo. Além disso, filmes finos de óxido de estanho (SnO_2) foram sintetizados pela técnica de eletroforese e, também, aplicados como eletrodos de trabalho em células solares sensibilizadas por corantes. Nesta etapa, cinco amostras de filmes foram obtidas por diferentes tempos de deposição, tratadas termicamente e caracterizadas por técnicas estruturais e ópticas, enquanto as células foram testadas por medidas de corrente por tensão, impedância eletroquímica e eficiência quântica. A maior eficiência obtida foi de 3,89% usando filme fino de SnO_2 sem nenhum pós-tratamento químico. As novas características morfológicas, estruturais e ópticas dessas nanopartículas podem contribuir para o desenvolvimento e pesquisa de dispositivos fotovoltaicos de nova geração.

Palavras-chave: Titanatos. SnO_2 . Filmes finos. Eletroforese. Célula solar sensibilizada.

ABSTRACT

Nanoparticles of TiO_2 have been the main semiconductor applied in dye-sensitized solar cells. However, with the progress made in the nanotechnology field, new semiconductors with varied morphologic characteristics are being broadly investigated. In this thesis work titanate nanotubes (NaTiNT) and nanoribbons, were obtained by the hydrothermal method from TiO_2 anatase. These materials were deposited on conductive substrate by electrophoresis, with and without thermal treatment, sensitized by ruthenium-based dye and used as work electrode. Exposing those photovoltaic devices to visible radiation, with films before thermal treatment, a short-circuit current density (J_{SC}) of 0.0012 mA/cm^2 was observed for the cell with NaTiNT, a current density of 0.0398 mA/cm^2 for the cell with Nanoribbons, and a current density of 0.4028 mA/cm^2 for the cell with TiO_2 as electrode. After thermal treatment, a short-circuit current density of 0.4269 mA/cm^2 was observed for the cell with NaTiNT, a current density of 0.0765 mA/cm^2 for the Nanoribbons cell, and, finally, a current density of 0.3310 mA/cm^2 for the cell with TiO_2 as electrode. Moreover, thin films of tin oxide were synthesized by technique of electrophoresis and applied as working electrodes in dye sensitized solar cells (DSSCs). In this stage, five samples of films were obtained by different time of deposition, heat treated and characterized by structural and optical techniques while the cells were tested by current vs. voltage, electrochemical impedance and quantum efficiency measurements. The highest efficiency obtained was 3.89% using a SnO_2 thin film without any chemical post-treatment. The new morphological, structural and optical characteristics of these nanoparticles may contribute for the development and research of new generation photovoltaic devices.

Keywords: Titanates. SnO_2 . Thin films. Electrophoresis. Sensitized solar cell.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Ilustração de uma CSSC	16
Figura 1.2 - Principal processo de transferência de elétrons que ocorre nas DSSCs: a) migração dos elétrons através da célula solar a partir do corante e b) Possível processo de recombinação dos elétrons	17
Figura 3.1 - Distribuição pelo mundo da irradiância solar	23
Figura 3.2 - Total de insolação no plano horizontal Brasil (B) e Alemanha (A).....	23
Figura 3.3 - Distribuição espectral da radiação solar	24
Figura 3.4 - Ilustração de uma célula solar de silício em operação.....	26
Figura 3.5 - Melhores eficiências obtidas em laboratório para diferentes tecnologias	27
Figura 3.6 - Caracterização elétrica de célula fotovoltaica genérica.....	28
Figura 3.7 - Parâmetros fotoelétricos das células	28
Figura 3.8 - Circuito elétrico equivalente.....	29
Figura 3.9 - Influência de R_S	30
Figura 3.10 - Influência de R_P	30
Figura 3.11 - Estruturas de bandas de energia para materiais sólidos	32
Figura 3.12 - Processo de absorção por transição (a) direta e (b) indireta	34
Figura 3.13 - Refletância de um pigmento branco da marca DuPont.....	37
Figura 3.14 - Criação de um par elétron-buraco devido a um fóton incidente com energia superior ao gap do material semiconductor e o efeito catalítico	39
Figura 3.15 - Projeção no plano formado pelas direções cristalográficas [1 0 0] e [0 0 1] da estrutura cristalina de um (a) trititanato e (b) de um hexatitanato.....	40
Figura 3.16 - Empilhamento das camadas de octaedros que formam os titanatos ao longo da direção cristalográfica [0 1 0].....	40
Figura 3.17 - Esquema de estrutura da célula unitária do SnO_2	43
Figura 4.1 - Imagens ilustrativas para as nanoestruturas de titanato: Nanofolhas (a), nanoesferas (b), nanofibras em seção retangular (c), Nanotubos (d) e nanofios ou nanobastões (e)	52
Figura 4.2 - Fluxograma do processo de síntese dos TiNTs.....	57
Figura 4.3 - Difractogramas de Raio X das amostras de TiO_2 e NaTiNT e NaTiNT-Fitas	63
Figura 4.4 - Espectros Raman das amostras de NaTiNT, NaTiNT-Fitas e TiO_2	64
Figura 4.5 - MEV: (A) Nanopartículas de TiO_2 , (B) NaTiNT na forma de pó, ((C) e (D)) Imagens de TEM dos nanotubos na forma de pó	65

Figura 4.6 - MEV: ((A) Filme de TiO ₂ , (B) Filme de NaTiNT e (C) Filme de NaTiNT- Fitas) sem tratamento térmico e ((D) Filme de TiO ₂ , (E) Filme de NaTiNT-Fitas e (F) Filme de NaTiNT)) com tratamento térmico	66
Figura 4.7 - Absorbâncias dos filmes: (A) TiO ₂ , (B) NaTiNT, (C) NaTiNT-Fitas e (D) sobreposição dos espectros antes e após o tratamento térmico.....	68
Figura 4.8 - Curvas J-V: (A) TiO ₂ , (A1) TiO ₂ -450 °C, (B) NaTiNT, (B1) NaTiNT-450 °C, (C) NaTiNT-Fitas e (C1) NaTiNT-Fitas-450 °C.....	69
Figura 4.9 - Diagramas Nyquist das Células com: (A) TiO ₂ e (A1) TiO ₂ -450 °C	72
Figura 4.10 - Diagramas Nyquist das Células com: (B) NaTiNT e (B1) NaTiNT-450 °C....	72
Figura 4.11 - Diagramas Nyquist das Células com: (C) NaTiNT e (C1) NaTiNT-Fitas-450 °C.....	72
Figura 4.12 - Diagramas Nyquist sobrepostos das células: A) TiO ₂ /TiO ₂ -450 °C, B) NaTiNT/NaTiNT-450 °C e C) NaTiNT-Fitas/ NaTiNT-Fitas-450 °C	73
Figura 4.13 - Circuitos Elétricos Referentes às Curvas Teóricas de (EIE).....	117
Figura 5.1 - Ilustração do processo de deposição eletroforética.....	84
Figura 5.2 - Filmes de SnO ₂ depositados por EPD.....	85
Figura 5.3 - Esquema de montagem da célula.....	86
Figura 5.4 - Imagens dos dispositivos fotovoltaicos montados.....	86
Figura 5.5 - Difrátogramas de raio-X das amostras de SnO ₂ puro à 450 °C: (A) forma de Pó e (B) forma de filme	90
Figura 5.6 - MEV/EDX 1000X: (A, a) amostra 1 , (B, b) amostra 2 , (C, c) amostra 3 , (D,d) amostra 4 , (E, e) amostra 5 e (F, f) SnO ₂ na forma de pó tratado à 450 °C	93
Figura 5.7 - MEV 100.000X: (A) amostra 1 , (B) amostra 2 , (C) amostra 3 , (D) amostra 4 , (E) amostra 5 e (F) SnO ₂ na forma de pó tratados à 450°C	95
Figura 5.8 - Tamanho médio de poros e grãos estimados apartir das medidas de MEV e auxílio do <i>software Image J</i>	96
Figura 5.9 - (A) Absorbâncias dos filmes das amostras (1, 2, 3, 4, e 5) com suas respectivas energias de <i>band gap óptico</i> em (B)	98
Figura 5.10 - Absorbâncias dos filmes das amostras (1, 2, 3, 4, e 5) com o corante N719 adsorvido	98
Figura 5.11 - Curvas J-V (A) Gráficos de IPCE (B) e (C) Gráficos de Nyquist das CSSCs construídas com os fotoanodos dos filmes de SnO ₂ (amostra 1, amostra 2, amostra 3, amostra 4 e amostra 5)/Modelo de circuito.....	103

Figura 5.12 - Imagem de MEV da Amostra 1 ampliada 300.000X: vista do substrato de FTO deixada pelos poros do filme de nanopartículas de SnO ₂ puro depositados por eletroforese	118
Figura 5.13 - Modelos de Circuitos Elétricos Referentes às Curvas Téóricas de (EIE) Apresentadas nas Figuras (5.14 e 5.11(C)).....	119
Figura 5.14 - Curvas de Nyquist Experimentais e Calculados para EIE dos Dispositivos com as Amostras (1, 2, 3, 4, 5)	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Lista de reagentes	56
Tabela 4.2 - Propriedades importantes para o TiO ₂ de partida	62
Tabela 4.3 - Estimativa das energias de <i>band gap</i> por extrapolação	67
Tabela 4.4 - Parâmetros fotoeletroquímicos da célula: (A) TiO ₂ , (A1) TiO ₂ -450 °C, (B) NaTiNT, (B1) NaTiNT-450 °C, (C) NaTiNT-Fitas e (C1) NaTiNT-Fitas-450 °C	70
Tabela 4.5 - Parâmetros para os elementos de circuito das Células TiO ₂ (A), TiO ₂ -450 °C (A1), NaTiNT (B), NaTiNT-450 °C (B1), NaTiNT-Fitas (C) e NaTiNT-Fitas-450 °C (C1).....	74
Tabela 5.1 - Lista de reagentes	81
Tabela 5.2 - Parâmetros de refinamento obtidos para o SnO ₂ nas formas de pó e filme.....	91
Tabela 5.3 - Parâmetros fotoeletroquímicos das células contendo as amostras	104
Tabela 5.4 - Parâmetros para os elementos de circuito das amostras com SnO ₂ puro	107
Tabela 5.5 - Tempo médio de recombinação dos elétrons.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

J	Joule
ITO	<i>Indium tin oxide</i>
ZnO	Oxido de Zinco
SnO ₂	Dióxido de estanho
TiO ₂	Dióxido de titânio
SnO ₂ -F	Dióxido de estanho dopado com flúor
FTO	Dióxido de estanho dopado com flúor
Ga	Gálio
In	Índio
P	Fósforo
As	Arsênio
Ge	Germânio
Cu	Cobre
S	Enxofre
Se	Selênio
Cd	Cádmio
Te	Telúrio
DSSCs	<i>Dye Sensitized Solar Cells</i>
CSSCs	Células Solares Sensibilizadas por Corantes
CSNS	Célula solar nanocristalina sensibilizada
B _v	Banda de valência
B _c	Banda de condução
B _G	<i>Band gap</i>
Sc	Semicondutor
eV	eletrovolt
Si	Silício
cm	Centímetro
mm	Milímetro
E	Energia
E _F	Energia de Fermi
E _g	Energia de <i>gap</i>
k _B	Constante de Boltzman

T	Temperatura absoluta
K	Kelvin
Al	Alumínio
MOCVD	<i>Molecular Organical Chemical Vapour Deposition</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
HCl	Ácido Clorídrico
g	Gramas
mL	Mililitro
C	Celsius
W	Watts
V	Volts
LPT	Laboratório de Produtos e Tecnologia em processos
M	Molar
I ₂	Iodo molecular
I	Iodeto
I ₃ ⁻	Tri-iodeto
NaN ₂ T	Nanotubos de titanato de sódio
HNTT	Nanotubos de titanato protonados
NTiNTs	Nanotubos de titanatos
TiNT	<i>Titanate nanotubes</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração por Raio-X
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
nm	Nanômetro
u.a.	unidade arbitrária
Sn	Estanho
UV-vis	Ultravioleta – visível
μA	Micro ampère
mV	Milivolt
I _{cc}	Corrente de curto circuito
V _{co}	Voltagem de circuito aberto
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

LISTA DE SÍMBOLOS

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

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo geral	20
2.2	Objetivos específicos	20
2.3	Organização da tese	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	Aspectos gerais da energia solar: fonte de energia renovável	22
3.1.1	<i>Distribuição do espectro solar</i>	24
3.2	Energia solar fotovoltaica	25
3.2.1	<i>Efeito Fotovoltaico</i>	25
3.2.2	<i>Parâmetros Elétricos: Célula Solar Fotovoltaica</i>	27
3.2.3	<i>Eficiência quântica externa</i>	31
3.3	Semicondutores	31
3.3.1	<i>Propriedades dos semicondutores</i>	32
3.4	Dióxido de titânio TiO₂	37
3.5	Titanatos	39
3.5.1	<i>Nanotubos de titanato</i>	41
3.5.2	<i>Formação dos nanotubos de titanatos pela síntese hidrotérmica</i>	41
3.6	Dióxido de estanho SnO₂ - Propriedades e características	43
	Referências	45
4	NANOESTRUTURAS DE TITANATO COMO FILMES FINOS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE ...	51
4.1	Introdução	51
4.1.2	<i>Propriedades ópticas e eletrônicas das estruturas de titanato</i>	52
4.1.3	<i>Propriedades de condutividades</i>	53
4.1.4	<i>A eletroquímica das nanoestruturas de titanato</i>	54
4.2	Materiais e métodos	56
4.2.1	<i>Preparação dos nanotubos e nanofitas de titanatos</i>	56
4.2.2	<i>Equipamentos e técnicas experimentais</i>	57
4.2.2.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X(EDX)</i>	57
4.2.2.2	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	57

4.2.2.3	<i>Espectrofotometria nas regiões do ultravioleta e visível</i>	58
4.2.2.4	<i>Espectroscopia Raman</i>	58
4.2.2.5	<i>Caracterização Fotoeletroquímica das Células Solares</i>	58
4.2.3	<i>Deposição Eletroforética</i>	59
4.2.3.1	<i>Limpeza dos substratos</i>	59
4.2.3.2	<i>Deposição das nanoestruturas por eletroforese</i>	59
4.2.4	<i>Construção das células solares sensibilizadas por corante</i>	60
4.3	Resultados e discussões	61
4.3.1	<i>Síntese dos NaTiNT e NaTiNT-Fitas a partir do TiO₂ anatase</i>	61
4.3.1.1	<i>Análise por Difração de raio X</i>	62
4.3.1.2	<i>Análise por Espectroscopia Raman</i>	63
4.3.1.3	<i>Análise Morfológica</i>	65
4.3.1.3.1	<i>Análise Morfológica dos Filmes de NaTiNT, NaTiNT-Fitas e TiO₂ sobre FTO</i>	65
4.3.1.4	<i>Caracterização óptica dos filmes de TiO₂, NaTiNT e NaTiNT-Fitas com e sem tratamento térmico</i>	67
4.3.2	<i>Caracterização fotoeletroquímica das células construídas com filmes de TiO₂, NaTiNT e NaTiNT-Fitas com e sem tratamento térmico</i>	68
4.4	Conclusão	75
	Referências	76
5	ANÁLISE DE DESEMPENHO DE CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE COM ELETRODOS DE FILMES FINOS DE SnO₂ DEPOSITADOS POR ELETROFORESE	79
5.1	Introdução	79
5.2	Materiais e métodos	81
5.2.1	<i>Preparação dos eletrodos com SnO₂</i>	81
5.2.3	<i>Equipamentos e técnicas experimentais</i>	82
5.2.3.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X(EDX)</i>	82
5.2.3.2	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	82
5.2.3.3	<i>Espectrofotometria nas regiões do ultravioleta e visível</i>	82
5.2.3.4	<i>Caracterização Fotoeletroquímica das Células Solares</i>	82
5.2.4	<i>Deposição Eletroforética</i>	83
5.2.4.1	<i>Limpeza dos substratos</i>	83
5.2.4.2	<i>Deposição das nanopartículas de SnO₂ sobre FTO por eletroforese</i>	83

5.2.5	<i>Construção das células solares sensibilizadas por corante</i>	85
5.3	Resultados e discussão	87
5.3.1	<i>Síntese dos filmes de SnO₂</i>	87
5.3.2	<i>Análise por Difração de raio X</i>	87
5.3.3	<i>Análise Morfológica</i>	91
5.3.4	<i>Caracterização óptica dos filmes de SnO₂</i>	96
5.3.5	<i>Caracterizações fotoeletroquímicas:(J-V),(IPCE) e (EIE) das células construídas com filmes de SnO₂ puro</i>	99
5.4	Conclusão	108
	Referências	110
6	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	115
6.1	Conclusões	115
6.2	Trabalhos Futuros	116
	APÊNDICE A	117
	APÊNDICE B	118
	APÊNDICE C	119
	APÊNDICE D	120

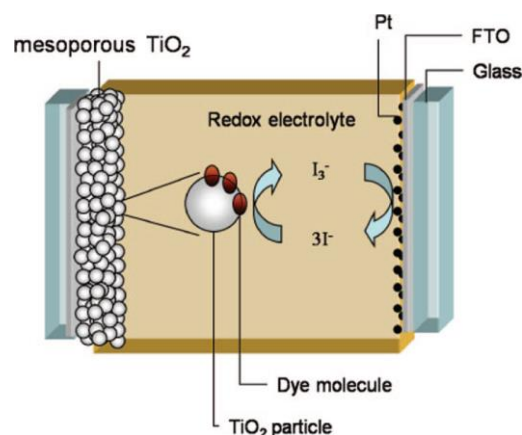
1 INTRODUÇÃO

Células Solares Sensibilizadas por Corantes, ou simplesmente, CSSCs tiveram sua origem relatada no final do século XIX, quando Moser¹ verificou o aumento da fotocorrente gerada em placas de prata halogenada quando sensibilizada por corante. No entanto, somente em 1991 estas células chamaram a devida atenção, quando O' Regan e Grätzel publicaram um artigo mostrando que é possível fabricar as CSSCs altamente eficientes.² Desde então, este trabalho rendeu milhares de citações dando origem a um novo campo de investigação, o campo das células solares de terceira geração.

Essas células são convencionalmente constituídas por uma camada nanoporosa de um material semicondutor de largo *gap*, em geral TiO_2 , ZnO ou SnO_2 coberta por uma camada de um corante fotoexcitável, geralmente, os compostos contendo complexos polipiridínicos de Rutênio(II).^{3,4} Porém o efeito fotovoltaico é observado em várias moléculas biológicas importantes como carotenos, clorofilas e outras porfirinas, assim como em algumas estruturas de ftalocianinas.^{4,5,6,7,8} O eletrodo de trabalho é conectado a um contraeletrodo de material catalítico (Platina, Ouro ou carvão ativado) por meio de um eletrólito com um par redox iodeto/tri-iodeto (em geral o $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$) o qual possui boa estabilidade e reversibilidade.⁹

Um esquema ilustrativo da célula de Grätzel em operação é mostrado na Figura 1.1.

Figura 1.1– Ilustração de uma CSSC



Fonte: Dye-sensitized solar cells (2010) ¹⁰

As células solares sensibilizadas por corantes são células excitônicas, ou seja, a fotocorrente gerada por estes dispositivos ocorre, principalmente, devido à separação de

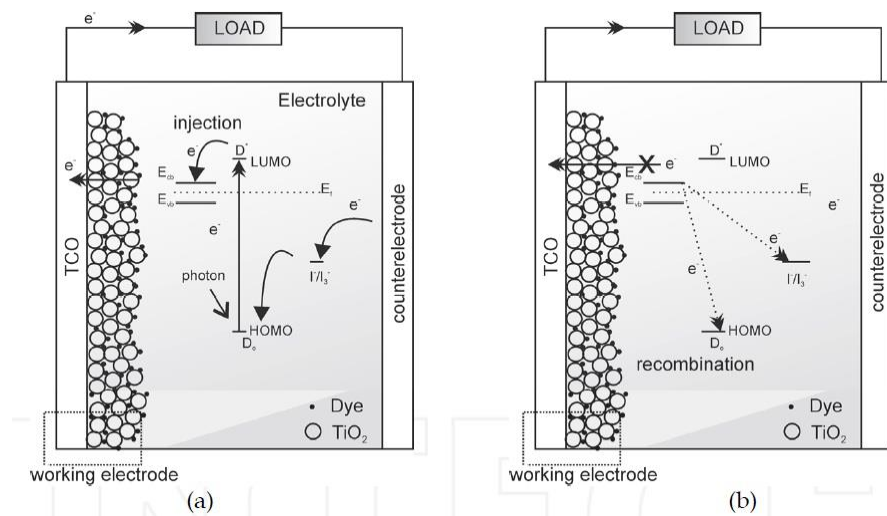
cargas na interface corante/óxido semiconductor.⁹ Neste processo a energia de dissociação de carga está relacionada proporcionalmente à energia de ligação dos éxcitons do corante.

Portanto, um dos fatores fundamentais na eficiência das CSSCs é o processo de separação dos éxcitons.

A Figura 1.2 mostra o processo de transferência de elétrons que ocorre no interior de uma célula solar sensibilizada por corante.

Figura 1.2 – Principal processo de transferência de elétrons que ocorre nas CSSCs:

a) Migração dos elétrons através da célula solar a partir do corante e b) Possível processo de recombinação dos elétrons



Fonte: The Chemistry and Physics of Dye-Sensitized Solar Cells (2011)¹¹

Neste processo, quando a luz incide sobre o corante, este passa para um estado oxidado ao injetar elétrons na banda de condução do óxido semiconductor. Para os corantes à base de complexos de Rutênio, a transferência de carga ocorre muito rápida ($10^{-10} - 10^{-15} \text{ s}^{-1}$).¹⁰ Para que seja efetiva a transferência de carga, o tempo de recomposição do corante para seu estado fundamental deverá ser menor que o tempo de injeção do elétron na banda de condução do óxido semiconductor. Para os corantes à base de complexos de Rutênio este tempo é estimado em ($2 \times 10^{-8} - 6 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$).⁹

O corante oxidado poderá ser regenerado, via redução, por meio do par redox iodeto/tri-iodeto em um tempo de 10^{-8} s^{-1} . Na mesma escala de tempo o corante oxidado captura um elétron do iodeto (I⁻) do eletrólito regenerador, oxidando-o a tri-iodeto (I₃⁻). O tri-iodeto recupera seu elétron por meio do contraeletrodo, quando o dispositivo é ligado a uma carga externa.

No óxido semicondutor de trabalho, ou fotoanodo, o processo de transição do elétron ocorre por difusão em um tempo estimado de ($10^{-3} - 10^0 \text{ s}^{-1}$). O processo de recombinação que ocorre entre os elétrons foto-injetados na banda de condução do semicondutor de trabalho e a forma oxidada (tri-iodeto (I_3^-)) do eletrólito ocorrem em diferentes escalas de tempo ($10^{-6} - 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) dependendo da concentração de elétrons na banda de condução e da intensidade de luz incidente.⁹ A voltagem de circuito aberto entregue pelo dispositivo sob iluminação é calculada pela diferença de energia entre o nível quasi-Fermi do elétron no óxido semicondutor e o potencial de Nernst do eletrólito mediador.

As nanopartículas de TiO_2 depositadas de forma randômica no fotoanodo das células sensibilizadas por corantes convencionais possuem grandes áreas superficiais assegurando uma carga suficiente. No entanto, as elevadas perdas de cargas por recombinações que podem ocorrer nos contornos dessas nanopartículas depositadas de forma desordenada podem limitar a eficiência de dispersão da luz. Para tentar reduzir essas perdas, materiais com nanoestruturas unidimensionais têm recebido bastante atenção por serem capazes de criar atalhos no caminho dos elétrons e contribuir para o processo de difusão eletrônica que ocorre frequentemente nessas células.^{12,13,14,15}

Recentemente, células solares com eletrodos contendo nanotubos de titanatos têm atraído bastante interesse devido as importantes características destes materiais. A combinação de um caminho contínuo para os elétrons fotogerados com a estrutura mesoporosa dos nanotubos, aliada à elevada área superficial específica, às eficientes propriedades de troca iônica e à relativa boa condutividade protônica e eletrônica, fazem dessas nanoestruturas materiais promissores para várias aplicações.^{16,17,18,19}

A vantagem da utilização dos nanotubos de titanato comparado a outros materiais na construção de eletrodos em células solares sensibilizadas por corantes reside essencialmente na sua maior capacidade de absorção dos íons (positivos) dos corantes na sua superfície (negativa). Estima-se que seja possível formar uma camada de corante com cerca de 1000 moléculas ao longo da superfície de um nanotubo de titanato. Esta monocamada de corante melhora a eficácia da absorção da radiação o que, combinada com a morfologia alongada dos TiNTs, permite uma maior eficiência no transporte e armazenamento de elétrons nas CSSCs.²⁰

Os titanatos podem sofrer alterações estruturais induzidas por trocas iônicas ou dopagem, ou o caso da combinação de TiNTs com um material semicondutor ou com um elemento que absorva radiação visível ($\lambda = 380 - 780 \text{ nm}$) e/ou que promova a redução da taxa de recombinação de carga, de que pode resultar num material nanocompósito funcional

com propriedades ópticas distintas e performances fotoquímicas melhoradas relativamente às dos materiais que lhe deram origem.^{20,21,22}

As nanoestruturas de titanatos, de um modo geral, podem ser sintetizadas por vários métodos, tais como o método sol-gel²³, síntese por combustão²⁴, deposição eletroquímica²⁵, deposição química de vapor (CVD), deposição física de vapor (PVD), anodização, tratamento hidrotérmico^{26,27,28,29}, por decomposição de Na_2TiO_3 e ultrasonificação, entre outros. Porém, em 1998 Kasuga e colaboradores³⁰ demonstraram uma alternativa simples e eficiente para a produção de nanoestruturas 1D baseadas em TiO_2 . O método proposto baseia-se no tratamento hidrotérmico do dióxido de titânio em uma solução altamente alcalina (NaOH), assim são submetidos a um aquecimento sob pressão por um longo período de tempo. Os materiais resultantes apresentam nanoestruturas com diâmetro médio próximo de 9 nm e diâmetro interno médio de 5 nm, além de comprimento superior a 100 nm.^{31,32}

Neste trabalho, busca-se estudar CSSCs com fotoanodo contendo nanoestruturas de titanatos, obtidos pelo método hidrotérmico alcalino. Além disso, analisar o desempenho destes tipos de células contendo os filmes dos óxidos semicondutores comerciais, TiO_2 e SnO_2 .

As nanoestruturas obtidas serão depositadas por eletroforese e, algumas, caracterizadas pelas seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia Raman; Difração de Raios-X (DRX) e por espectrofotometria no ultravioleta visível (UV-vis). As características elétricas das CSSCs poderão ser obtidas por medidas de corrente-tensão e por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Espera-se que os resultados obtidos sejam úteis no desenvolvimento de células sensibilizadas por corantes, além de outros processos fotocatalíticos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar filmes finos com nanoestruturas de titanato e filmes com óxidos metálicos semicondutores. Depositar sobre substrato condutor, por eletroforese, as nanoestruturas obtidas, e utilizá-las como eletrodos de trabalho de células solares sensibilizadas por corante.

2.2 Objetivos específicos

- a) Sintetizar nanotubos e nanofitas de titanato através do tratamento hidrotérmico do TiO_2 anatase, em meio alcalino;
- b) Depositar, por eletroforese, filmes finos de múltiplas camadas contendo as nanoestruturas de titanato sintetizadas, e filmes contendo óxidos semicondutores TiO_2 e SnO_2 comerciais;
- c) Realizar tratamento térmico em algumas amostras de filmes depositados, a fim de reduzir a resistência elétrica das camadas e diminuir as recombinações;
- d) Estudar o desempenho dos filmes com SnO_2 puro em CSSC, depositados em múltiplas camadas e diferentes tempos de deposição eletroforética;
- e) Analisar as principais camadas, sintetizadas e caracterizadas por meio de técnicas físico-químicas:
 - Microscopias eletrônicas (MEV / TEM);
 - Difratomia de raios X (XRD);
 - Uv-vis (Ultra-violeta/visível);
 - Espectroscopia Raman e propriedades elétricas;
- f) Montar os dispositivos fotovoltaicos e caracterizá-los eletricamente com auxílio de um simulador solar e por medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), a fim de obter a eficiência final dos dispositivos.

2.3 Organização da tese

Este trabalho de tese está organizado da seguinte maneira:

O Capítulo 3 revisa a literatura no campo de células solares, com atenção especial para às células solares de Grätzel e à aplicação de nanoestruturas de titanato e de óxidos de metais de transição como elementos desses dispositivos. Este capítulo foi escrito de maneira a fornecer ao leitor uma base de conhecimento dos assuntos e ajudar a obter uma compreensão completa dos resultados em capítulos posteriores;

O capítulo 4 apresenta os procedimentos experimentais das sínteses das nanoestruturas de titanato, e a partir das caracterizações destes materiais são analisados e discutidos os resultados. As técnicas de caracterização destes materiais e dos dispositivos fotovoltaicos preparados neste capítulo são apresentadas para apoiar a discussão dos resultados;

O capítulo 5 apresenta análises sobre a aplicação de filmes de nanopartículas de SnO₂ puro produzidos pela técnica de eletroforese e utilizados como fotoanodos em células solares sensibilizadas por corantes. Nos dois capítulos, 4 e 5, os fotoanodos foram caracterizados pelas técnicas apresentadas nos escopos dos respectivos capítulos. Os resultados, discussões e conclusões, também estão inseridos nos próprios capítulos em forma de subseções;

Já o Capítulo 6 mostra a conclusão final acerca da aplicação das nanoestruturas nas células solares estudadas nesta tese. Além disso, também são apresentadas neste capítulo, algumas estratégias para melhorar a estabilidade e eficiência das células solares, através de sugestões para trabalhos futuros.

Nos apêndices são mostradas algumas figuras que darão apoio à análise e discussão dos resultados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos gerais da energia solar: fonte de energia renovável

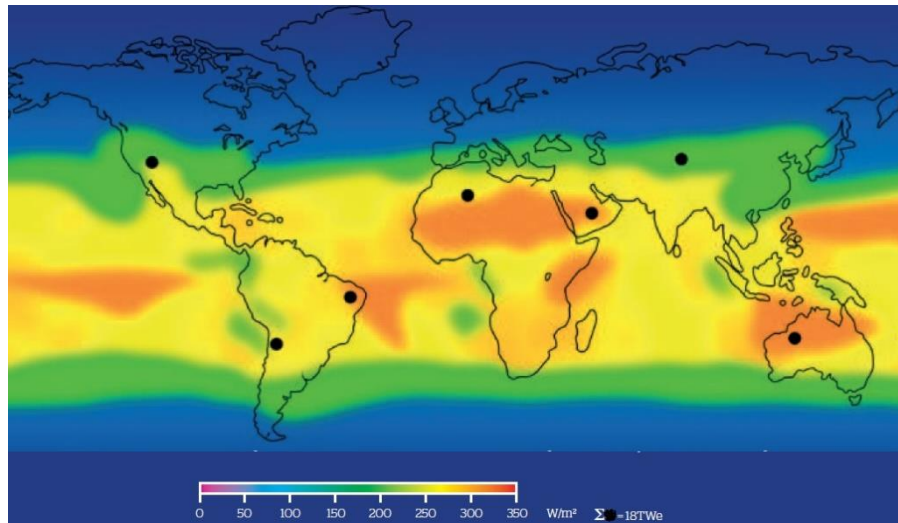
Os efeitos catastróficos do aquecimento global atribuídos às fontes convencionais de energia têm forçado a maioria dos países a se posicionarem com medidas concretas acerca do futuro do nosso planeta. Como exemplo, temos o pacto de Paris assinado em dezembro 2015 pela maioria dos países do globo. Este pacto tem como objetivo frear o aquecimento global mantendo o aumento da temperatura média do planeta abaixo de 2 °C em relação aos níveis pré-industriais.³³

Em todo o mundo, a mais frequente e principal fonte de energia é o petróleo. Este composto é uma mistura de hidrocarbonetos com aspecto de uma massa homogênea viscosa de coloração negra. De origem fóssil e não renovável, ou seja, ele irá se esgotar na natureza, sua formação ocorreu principalmente nas rochas sedimentares, através da decomposição de matéria orgânica (restos de plantas e animais) que foram responsáveis por sua transformação. O uso descontrolado desse combustível associado à queima de outros combustíveis fósseis (carvão e gás natural) são as maiores fontes emissoras de CO₂, um dos gases causadores do efeito estufa. Para se ter um parâmetro, 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.³⁴

Nesse contexto, o uso das fontes renováveis de energia na matriz energética brasileira surge como uma alternativa economicamente viável e sustentável para a redução dos efeitos do aquecimento global e substituição dos combustíveis fósseis. As principais fontes renováveis de energias são: eólica, biomassa, hídrica, e solar. Devido ao potencial de insolação no mundo todo, a energia solar se destaca como uma das principais fontes alternativas de energia. Estima-se que a quantidade de energia solar que atinge a Terra em uma hora ($4,3 \times 10^{20}$ J) seja maior que a energia consumida no planeta em um ano ($4,1 \times 10^{20}$ J).⁹

A Figura 3.1 destaca o mapa mundial mostrando a não uniformidade do fluxo de luz sobre a terra, o que deveria tornar algumas regiões mais promissoras para aproveitamento dessa forma de energia. Os pontos pretos indicam as regiões mais favoráveis para instalações de plantas com painéis fotovoltaicos.

Figura 3.1 – Distribuição pelo mundo da irradiância solar

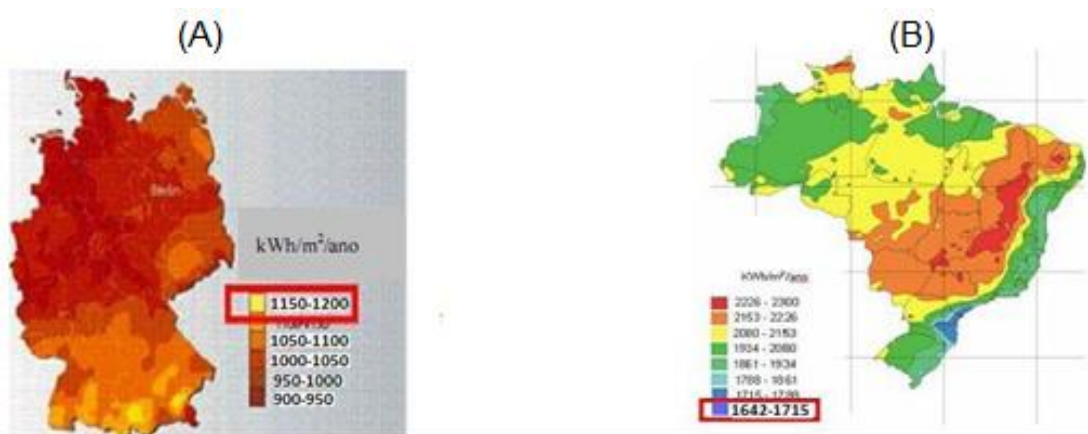


Fonte: Uso da Energia Solar (2011)³⁵

No entanto, alguns países possuem maior capacidade de aproveitamento dessa forma de energia. Por exemplo, na Alemanha que é o país que mais utiliza a energia solar no Mundo, a capacidade instalada é de 20 Giga Watts (GW), que representa 4% da energia produzida nesse país, mesmo a Alemanha tendo um baixo índice de radiação solar se comparado com o Brasil.

A Figura 3.2 mostra como está distribuída a potência de insolação do Brasil em relação à Alemanha. Mostra-se nesta figura que o menor índice de insolação no Brasil é maior que o máximo de insolação do país que possui maior capacidade instalada.

Figura 3.2 – Total de insolação no plano horizontal Brasil (B) e Alemanha (A).



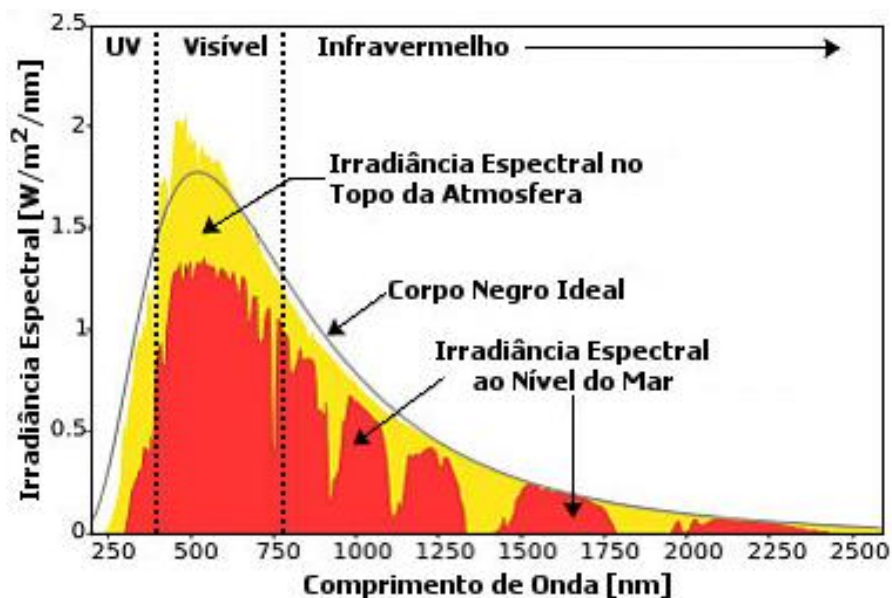
Fonte: Agregação da Energia Solar ao Banho na Moradia Popular no Brasil (2015)³⁶

3.1.1 Distribuição do espectro solar

A radiação solar que atinge o topo da atmosfera terrestre provém da região da fotosfera solar, uma camada tênue de plasma com aproximadamente 300 km de espessura e com uma temperatura superficial da ordem de 5800 K. Dada a dependência entre a composição espectral e a temperatura, traduzida na chamada lei de Planck, a composição espectral da luz solar corresponde aproximadamente aquela que seria de esperar na radiação de um corpo negro aquecido a cerca de 6000 K, embora apresentando uma clara assimetria resultante da maior absorção da radiação de comprimento de onda mais curto pelas camadas exteriores do Sol.³⁷

A radiação provinda do sol atinge a superfície da Terra com um valor total aproximado de 1000 W/m^2 ao meio dia, em condições climáticas específicas. A intensidade que chega à atmosfera é bem maior, porém, há perda de intensidade, principalmente ao contato com atmosfera onde sofre reflexão, absorção e dispersão. Estimam-se que os níveis de irradiação são composta por 45% de radiação na região visível, 50% de radiação na região do infravermelho e 5% de radiação na região do ultravioleta.³⁴ A Figura 3.3 mostra como está distribuído o espectro da radiação solar.

Figura 3.3 – Distribuição espectral da radiação solar



Fonte: (Adaptado) Application of Transition Metal Oxide Based Nanostructured Thin Films (2015)⁹

3.2 Energia solar fotovoltaica

A principal forma de produzir energia elétrica a partir da captação da energia solar é através de um sistema de produção fotovoltaica que, através da utilização de células fotovoltaicas, converte diretamente a energia luminosa em eletricidade.

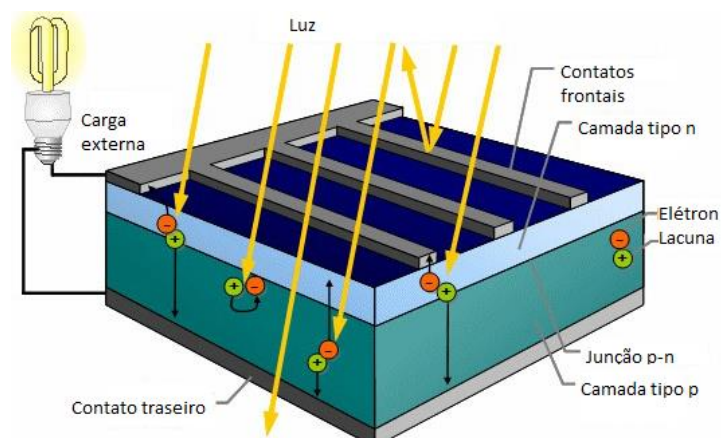
3.2.1 Efeito Fotovoltaico

Em um sistema fotovoltaico, os módulos são formados por células solares de silício. Elas são semicondutoras de eletricidade porque o silício é um material com características intermédias entre um condutor e um isolante.³⁸

O silício é um material semicondutor pertencente ao grupo IV A da tabela periódica, ou seja, possui 4 elétrons na camada de valência. Este material pode ser facilmente encontrado na areia e após passar por um tratamento de purificação poderá apresentar características singulares de um semicondutor. O cristal de silício puro não possui elétrons livres e, portanto, é um mau condutor elétrico. Para alterar isto, realiza-se um processo de dopagem que consiste em adicionar porcentagens de outros elementos. Mediante a dopagem do silício com o Fósforo que possui 5 elétrons na camada de valência, obtém-se um material com elétrons livres ou material com portadores de carga negativa (silício “tipo n”). Realizando o mesmo processo, mas acrescentando Boro que possui 3 elétrons na sua camada de valência, obtém-se um material com características inversas, ou seja, deficiência de elétrons ou material com cargas positivas livres (silício “tipo p”).^{38,39}

Cada célula solar compõe-se de uma camada fina de material “tipo n” e outra com maior espessura de material “tipo p” (Figura 3.4). Separadamente, ambas as capas são eletricamente neutras. Mas ao serem unidas, exatamente na união “p-n”, gera-se um campo elétrico devido aos elétrons do silício “tipo n” que ocupam os vazios da estrutura do silício “tipo p”.³⁹

Figura 3.4 – Ilustração de uma célula solar de silício em operação



Fonte: House of Clean Energy (2016, com adaptações)⁴⁰

Ao incidir a luz sobre a célula fotovoltaica, os fótons que a integram chocam-se com os elétrons da estrutura do silício dando-lhes energia e transformando-os em condutores. Devido ao campo elétrico gerado na união p-n, os elétrons são orientados e fluem da camada "p" para a camada "n". Por meio de contatos externos, conecta-se a camada negativa à positiva. Gera-se assim um fluxo de elétrons (corrente elétrica) na conexão. Enquanto a luz continuar a incidir na célula, o fluxo de elétrons se manterá. A intensidade da corrente gerada variará proporcionalmente conforme a intensidade da luz incidente.³⁹

Na tecnologia fotovoltaica, o silício tem estado presente em aproximadamente 95% dos módulos. No entanto há células solares construídas com outros materiais tais como arseneto de gálio, telureto de cádmio, disseleneto de cobre, gálio e índio, além de outros semicondutores compostos.⁴¹

De um modo geral as células fotovoltaicas podem ser classificadas como:

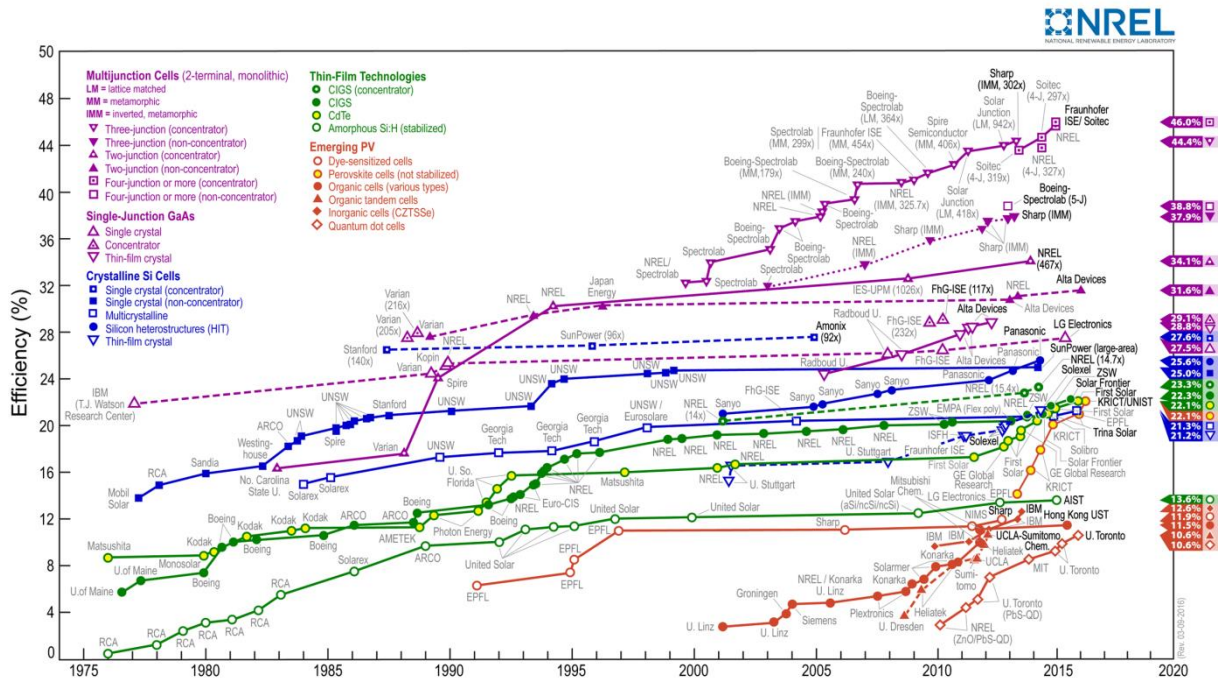
- a) células solares de *Primeira Geração*, também conhecida como células solares de silício monocristalino, policristalino ou amorfo;
- b) células solares de *Segunda Geração*, também denominadas de células solares de filmes finos, como as de heterojunção e multijunção;
- c) células solares de *Terceira Geração*, também conhecida como células solares orgânicas e Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSCs) e as células solares de *Quarta Geração*, que são as células solares híbridas.³⁸

Recentemente há outras tecnologias ainda em estágio de pesquisa e desenvolvimento em escala de laboratório como as peroviskitas.⁴¹

A eficiência de cada tecnologia depende dos materiais utilizados na construção das células fotovoltaicas.

A Figura 3.5 apresenta as melhores eficiências obtidas em laboratório para diversas tecnologias fotovoltaicas, até o ano de 2016.

Figura 3.5 – Melhores eficiências obtidas em laboratório para diferentes tecnologias

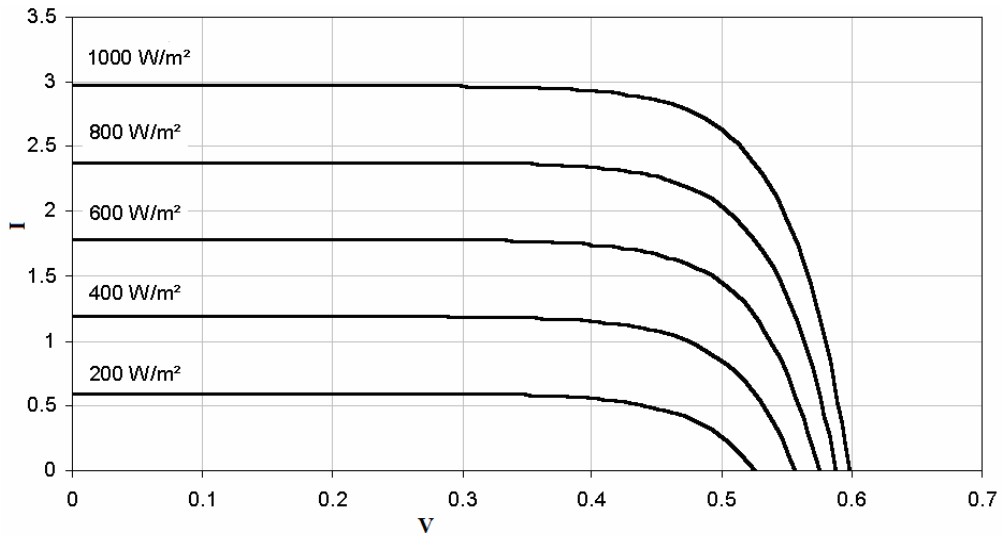


3.2.2 Parâmetros Elétricos: Célula Solar Fotovoltaica

A principal caracterização de qualquer tipo de célula fotovoltaica é a caracterização elétrica. A caracterização é realizada através de análise do gráfico da corrente em função da voltagem, isto é, curva I vs. V. A partir do perfil, ou seja, com os dados obtidos, então é possível estimar todos parâmetros elétricos da célula. Os principais parâmetros são: corrente de curto-circuito (I_{cc}), voltagem de circuito aberto (V_{ca}), potência elétrica máxima ($P_{máx}$), fator de forma (FF) e eficiência (η). A Figura 3.6 ilustra o perfil típico de uma curva I vs. V ou J-V de uma célula fotovoltaica de silício.

Os valores de I_{cc} e V_{ca} são os valores máximos de corrente e voltagem, respectivamente, que a célula pode gerar sem está conectada a nenhuma carga. Para qualquer célula fotovoltaica, à medida que a densidade de potência da radiação solar incidente ($P_{inc.}$) aumenta, os valores de corrente e voltagem devem aumentam como mostra a Figura 3.6.

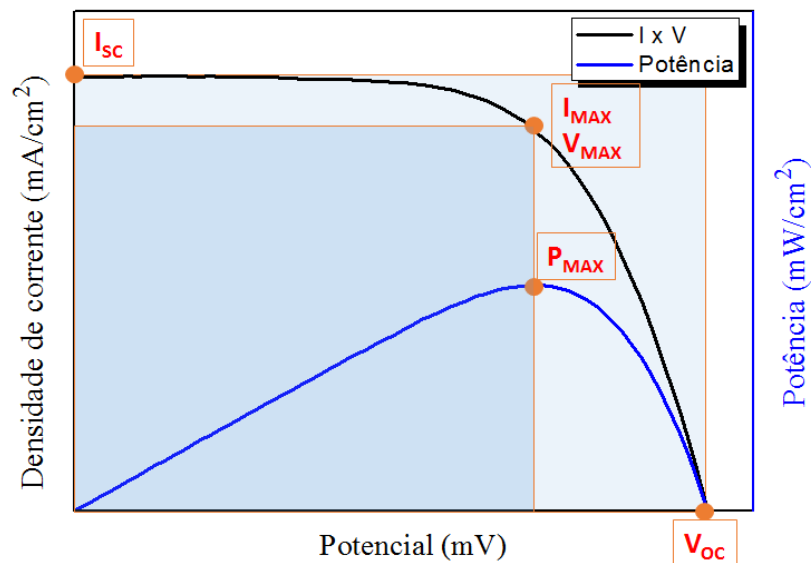
Figura 3.6 – Caracterização elétrica de célula fotovoltaica genérica



Fonte: Understanding Renewable Energy Systems (2005)⁴³

$P_{\text{máx}}$ (Ver Figura 3.7) é o ponto na curva I vs. V onde o produto da corrente pela voltagem, isto é, $I \times V$, possui valor máximo. O fator de forma (FF) é definido como a razão entre a potência elétrica máxima ($P_{\text{máx}}$) e a potência elétrica teórica ($P_{\text{te.}}$), onde, $P_{\text{te.}}$ é o produto $I_{\text{cc}} \times V_{\text{ca}}$. A eficiência (η) é a razão entre $P_{\text{máx}}$ e o produto entre $P_{\text{inc.}}$ e a área da célula (A).

Figura 3.7 – Parâmetros fotoelétricos das células

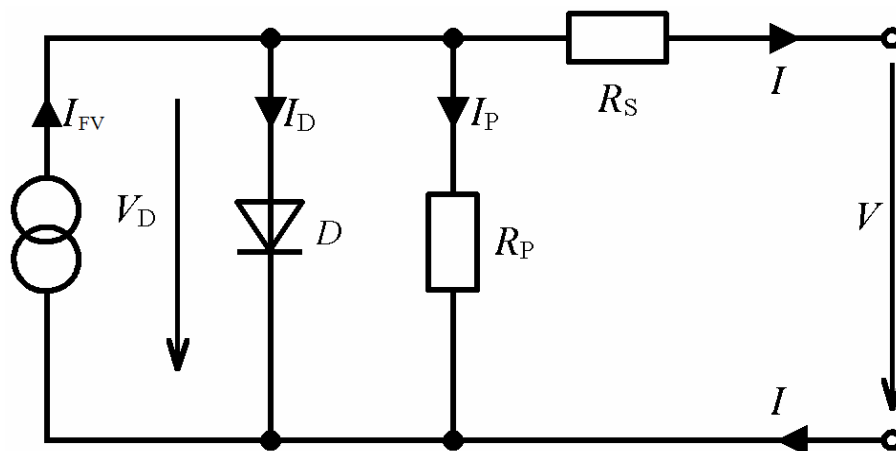


Fonte: Deposição Eletroforética de Dióxido de Titânio para Aplicação em Células Solares Sensibilizadas por Corantes (2016)³⁴

O perfil I vs. V para uma célula solar pode ser obtido através de dados experimentais ou com o auxílio de um modelo matemático. Por meio de circuitos elétricos equivalentes pode-se estudar o comportamento de uma célula fotovoltaica.^{43,44}

A Figura 3.8 ilustra o circuito elétrico que pode ser usado para estudar o comportamento elétrico de uma célula fotovoltaica. Neste modelo, a célula é modelada como uma fonte de corrente gerando uma corrente I_{FV} , conectada a um diodo (D) e a dois resistores (R_p e R_s).^{43,44} No circuito, os valores de corrente e tensão úteis da célula são representados por I e V .

Figura 3.8 – Circuito elétrico equivalente



Fonte: Understanding Renewable Energy Systems (2005)⁴³

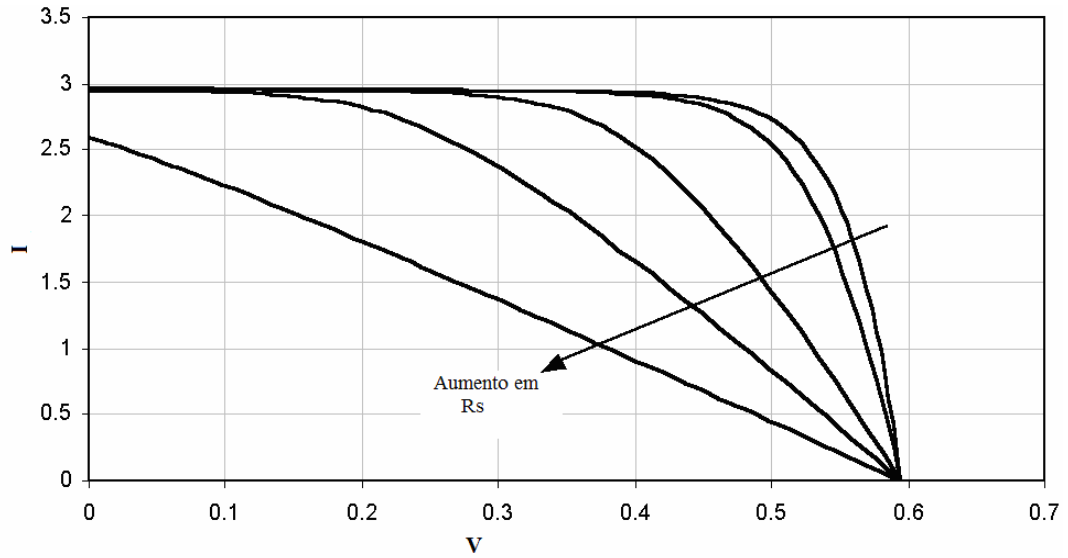
As resistências R_p e R_s servem para modelar, respectivamente, as perdas de tensão e de corrente. A resistência R_s é própria da célula reunindo a resistência elétrica do material e dos contatos metálicos, denominados de perdas por efeito Joule, enquanto que R_p modela o processo de fabricação da célula e caracteriza as correntes parasitas que circulam na célula.⁴³ As correntes parasitas são principalmente devido as pequenas imperfeições na estrutura do material. A Equação 3.1 representa o circuito mostrado na Figura 3.6 e as Figuras 3.9 e 3.10 ilustram as influências de R_s e R_p em uma célula solar fotovoltaica.^{43,44}

$$I = I_{FV} - I_S \left[e^{\left(\frac{V+IR_S}{mV_T} \right)} - 1 \right] - \left(\frac{V+IR_S}{R_p} \right) \quad (3.1)$$

onde, I_S é a corrente de saturação do diodo, m é o fator do diodo e V_T é a tensão térmica. Além disso, com o auxílio da constante de Boltzmann (k) e da carga elétrica (q), a tensão térmica em função da temperatura absoluta [$T(K)$] pode ser obtida pela Equação 3.2:⁴³

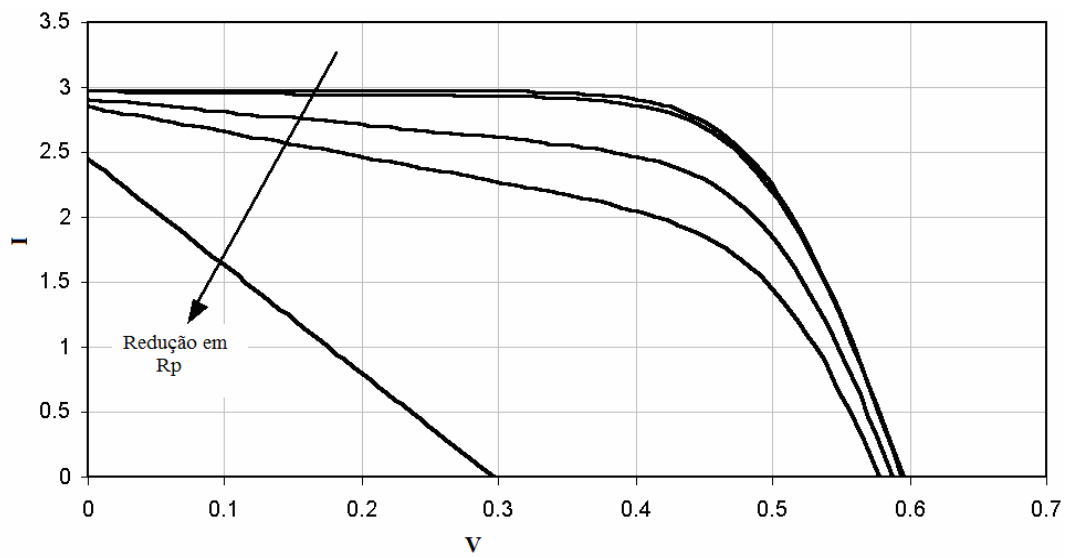
$$V_T = \frac{kT}{q} \quad (3.2)$$

Figura 3.9– Influência de R_s



Fonte: Understanding Renewable Energy Systems (2005).⁴³

Figura 3.10 – Influência de R_p



Fonte: Understanding Renewable Energy Systems (2005)⁴³

3.2.3 Eficiência quântica externa

Outra medida fundamental do desempenho de uma célula solar é a eficiência quântica externa, também conhecida como a eficiência de conversão de fotocorrente incidente (IPCE). O IPCE é definido como a razão entre o número de cargas fotogeradas coletadas nos eletrodos e o número de fótons incidentes em um determinado comprimento de onda, em função da energia incidente. É a probabilidade de que a absorção de um fóton resulte na geração de um elétron que é capaz de passar por um circuito externo e é tipicamente integrado ao espectro solar. O valor IPCE corresponde à densidade de fotocorrente produzida no circuito externo sob iluminação monocromática da célula, dividida pelo fluxo de fótons que chega à célula. A partir de tal experiência, o IPCE em função do comprimento de onda pode ser calculado como:^{43,44}

$$\text{IPCE}(\lambda) = \frac{J_{sc}(\lambda)}{e\Phi(\lambda)} = 1240 \frac{J_{sc}(\lambda) \left(\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}\right)}{(\lambda \text{ nm}) P_{inc} \left(\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}\right)} \quad (3.3)$$

onde, Φ é o fluxo de fótons, P_{inc} é a potência de luz incidente, λ é o comprimento de onda da luz incidente e e , a carga elementar. Os valores de IPCE fornecem informações práticas sobre as condições quânticas monocromáticas de uma célula solar.

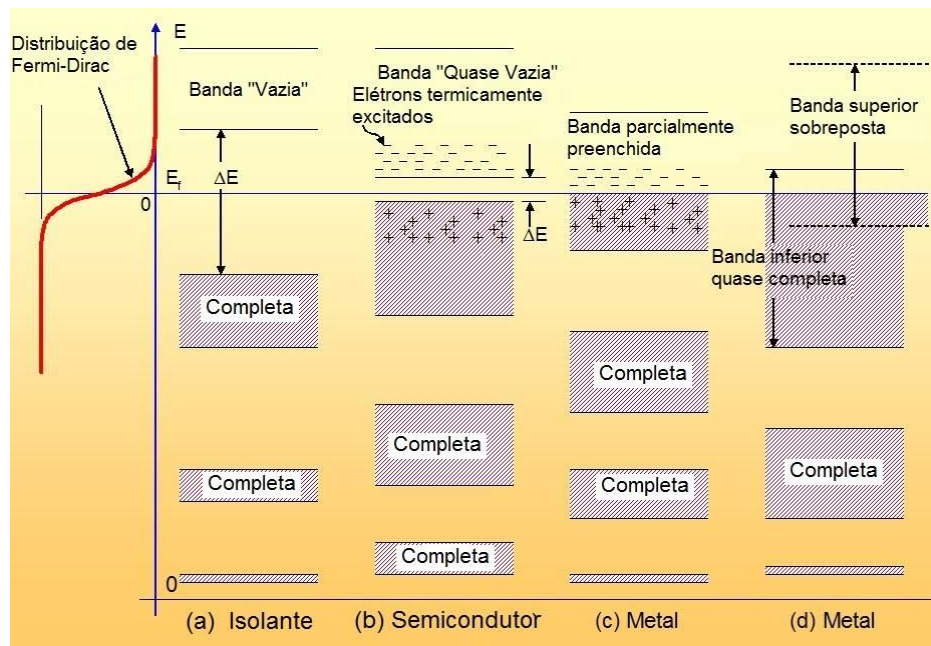
3.3 Semicondutores

Os sólidos podem possuir características condutoras, semicondutoras ou isolantes. Nos metais não há uma barreira de energia que impeça a transição dos elétrons para níveis de energias desocupados, pois, ou a última banda de energia nesses metais se encontra parcialmente ocupada, ou há uma sobreposição das bandas de energias.⁴⁵

Nos materiais isolantes e semicondutores os elétrons estão localizados na banda de valência, e os primeiros estados desocupados que poderão receber alguns destes elétrons estão localizados na banda de condução. Os semicondutores são classificados por suas propriedades condutoras. Por exemplo, para estes materiais semicondutores uma pequena incidência de energia térmica ambiente poderá ser capaz de remover um elétron da banda de valência para a banda de condução, o que deixa uma lacuna na banda de valência. Isto ocorre, pois, a condução elétrica nos semicondutores é aumentada com o aquecimento desses sólidos que possuem energia de *gap* próximo da energia à temperatura ambiente. Ao contrário dos

metais, que tem sua resistência elétrica aumentada com o aquecimento destes sólidos. Para os materiais isolantes um pequeno aumento da temperatura não é capaz de remover um elétron da banda de valência para a banda de condução, fazendo-os possuir uma condutividade elétrica muito baixa.⁴⁵ A Figura 3.11 ilustra as estruturas de bandas que caracterizam os sólidos como condutor, semiconductor e isolante.

Figura 3.11 – Estruturas de bandas de energia para materiais sólidos



Fonte: (Adaptado) Solid State and Semiconductor Physics (1993)⁴⁵

3.3.1 Propriedades dos semicondutores

De acordo com os princípios de mecânica quântica os semicondutores são materiais com níveis discretos de energias os quais estão separados por *gaps*, em uma escala de energia referente ao vácuo.

Na estrutura do cristal de um semiconductor os átomos são separados por poucos Angstroms, o que permite a interação entre os níveis discretos de energias e os levam à formação de bandas de energia. A banda de energia mais alta que contém os elétrons a 0 K é chamada de banda de valência. A banda de condução é definida como a banda de energia onde os elétrons podem fluir movendo-se através dos estados desocupados de energia.⁹

A diferença entre a energia da banda de condução e a energia da banda de valência em um semiconductor é o que chamamos de banda de energia proibida dada pela Equação 3.4. Nos casos ideais não são permitidos níveis de energia no intervalo da banda

proibida. Logo, fótons com energia maior ou igual à E_g poderá levar um elétron da banda de valência para a banda de condução.

$$E_g = E_C - E_V \quad (3.4)$$

onde, E_C e E_V são as energias das bandas de condução e de valência, respectivamente.

Uma das maneiras de se determinar a E_g que separa a banda de condução da banda de valência é através das propriedades ópticas de absorção do material. Quando o fóton é absorvido a energia é transferida para um elétron que está mais próximo da borda da banda de valência. Com essa excitação o elétron passa para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência que será ocupado por um elétron que esteja no nível mais próximo. Com isso, haverá condução por elétrons e buracos em pares. Se o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estiverem associados ao mesmo ponto no espaço recíproco k , a energia de excitação de um elétron entre as bandas pode ser determinado diretamente como a diferença da energia mínima da banda de condução e o máximo da banda de valência no espaço k (Equação 3.4).⁴⁵ Esse processo é denominado de processo direto de absorção. Os semicondutores com essa característica são chamados de semicondutores de *gap* direto.

Para os semicondutores com *gap* direto de absorção, a energia mínima para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução é a mesma do fóton absorvido, ou seja:

$$E_g = h\omega \quad (3.5)$$

onde, ω é o limiar de absorção óptica e h , a constante de Planck.

Quando o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência não estão no mesmo ponto no espaço recíproco k , o semicondutor é dito de *gap* indireto. Neste caso, para promover um elétron, além da absorção de energia do fóton $h\omega$, a absorção de um fônon de energia $h\Omega$ e momento linear hk será necessário para satisfazer a conservação do momento. Ou seja, a energia para promover o elétron para a banda de condução será:

$$h\omega' = E_g - h\Omega \quad (3.6)$$

Num semiconductor de *gap* direto, um fóton de energia maior ou igual à E_g pode promover um elétron da banda de valência para a banda de condução (para produzir um par elétron-buraco) com bastante facilidade porque não precisa ser dado muito momento ao elétron. No entanto, para ser promovido para a banda de condução de um semiconductor de *gap* indireto, um elétron deve sofrer uma mudança de momento que não pode ser fornecida por um fóton.⁹

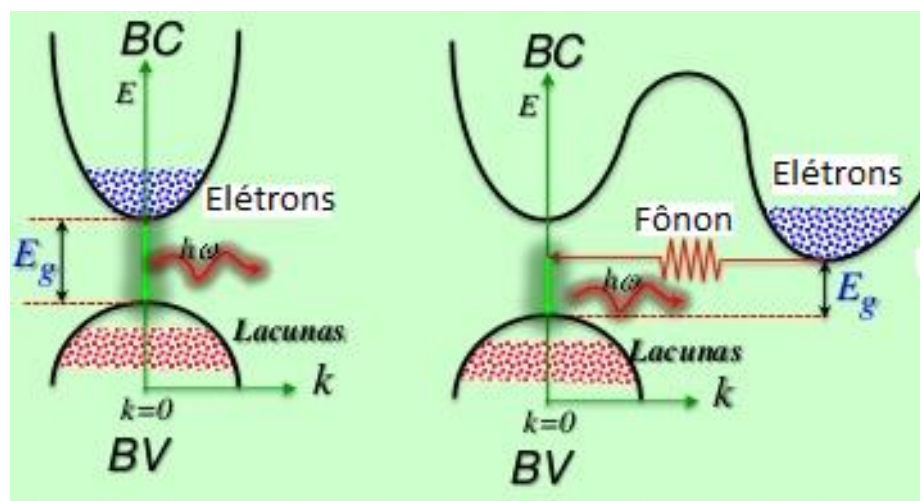
Portanto, uma transição indireta é realizada por uma absorção simultânea, de um fóton e um fonôn onde o primeiro fornece a energia necessária e o último o momento necessário.

O processo no qual um elétron passa por uma transição da banda de condução de volta à banda de valência para aniquilar um par elétron-buraco, é chamado de recombinação. Este processo de recombinação é muito mais eficiente para um semiconductor de faixa de banda direta do que para um semiconductor de intervalo de banda indireta, onde o processo deve ser mediado por um fonôn.

O tempo de vida útil do transportador de carga é definido como o tempo médio que leva para que os portadores de carga se recombinem. E o comprimento de difusão do elétron é a distância média que esses portadores viajam antes de se recombinarem.

A Figura 3.12 mostra os dois processos de absorção, onde são consideradas apenas as transições eletrônicas entre o máximo e o mínimo das bandas. A possibilidade de ocorrer as transições eletrônicas em outros níveis de energia das duas bandas existirá, se e somente se, houver conservação de energia e momento.

Figura 3.12 – Processo de absorção por transição (a) direta e (b) indireta



a) Estrutura de *Bandgap* direto (b) Estrutura de *Bandgap* indireto

Outra característica importante nos sólidos semicondutores é o nível de Fermi (E_F). O nível de Fermi é definido como nível ao qual a cima não há estados ocupados à temperatura de 0 K. Cada estado quântico obedece ao princípio de exclusão de Pauli, ou seja, cada estado só poderá ser ocupado por um elétron. Portanto, no estado fundamental, os elétrons começam a preencher os níveis de energia a partir da energia mais baixa.⁹

Para uma temperatura finita, no entanto, um sistema não está distante do seu estado fundamental, e os elétrons preenchem os níveis de energias acima do nível de Fermi. A equação que governa a probabilidade de ocupação de um dado estado de energia permitida é dada pela função distribuição de Fermi-Dirac:

$$F(E) = \frac{1}{(1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}})} \quad (3.7)$$

Em alguns casos, impurezas dopantes e defeitos involuntários poderão criar níveis de energia na banda proibida sendo responsáveis por semicondutores com novas propriedades que levam a aplicações práticas.⁹

Como já citado anteriormente para o caso do silício, este material quando encontrado na sua fase pura possui propriedades de um semicondutor intrínseco. Nos semicondutores intrínsecos os elétrons presentes na banda de condução são oriundos de alguma excitação que aconteceu na banda de valência. Como esses elétrons estavam presentes anteriormente na banda de valência, deixaram buracos presentes nesta banda.⁴⁷

Portanto, o número de elétrons na banda de condução será igual ao número de buracos na banda de valência, ou seja, serão formados pares elétron-buracos. A densidade de probabilidade de encontrarmos elétrons ou buracos, neste caso, poderá ser calculada com auxílio da Equação 3.7.

Já quando há a presença de impurezas doadoras ou aceptoras de elétrons, esses materiais possuem propriedades de semicondutores extrínsecos. A adição das impurezas na rede do semicondutor possui um papel fundamental na condução elétrica do material, que dependendo das propriedades dos dopantes, pode ocorrer aumento da concentração de elétrons ou de buracos. A dopagem possibilita que o material tenha uma variedade de aplicações em dispositivos, uma vez que é possível controlar os tipos de impurezas, que por sua vez, podem ser doadoras ou aceitadoras de elétrons. Impurezas doadoras são átomos que têm valência mais alta do que os átomos que formam o material hospedeiro, enquanto que as impurezas aceitadoras (receptoras) possuem valência mais baixa. Os semicondutores dopados são

divididos em dois grupos: os do “tipo n” e os do “tipo p”. Nos semicondutores do “tipo n” o nível de Fermi está mais próximo da banda de condução facilitando a passagem de elétrons entre os níveis de energia. Já nos semicondutores do “tipo p” este nível está mais próximo da banda de valência facilitando o surgimento de portadores de cargas positivas.⁴⁷

A densidade de probabilidade de encontrarmos elétrons de condução, n , em semicondutores intrínsecos em equilíbrio térmico a uma determinada temperatura sem excitações externas, tal como luz ou campo elétrico é dada por:

$$n = \int_{E_C}^{\infty} N(E)F(E)dE \quad (3.8)$$

onde, $N(E)$ é o número de estados na banda de condução e $F(E)$ é a probabilidade de ocupação destes estados. Por meio da integral de Fermi-Dirac e estatísticas de Boltzmann, n pode ser escrito como:

$$n = N_C e^{\frac{-(E_C - E_F)}{kT}} \quad (3.9)$$

onde, N_C é a densidade efetiva de estados na banda de condução.

De forma similar, a densidade de buracos na banda de valência pode ser escrito como:

$$p = N_V e^{\frac{-(E_F - E_V)}{kT}} \quad (3.10)$$

onde, N_V é a densidade efetiva de estados na banda de valência.

Como descrito na *seção 3.2.1* a junção p-n se dá com o contato dos semicondutores. Quando um semicondutor de “tipo n” e um semicondutor “tipo p” são postos em contato, eles formam uma junção p-n. Se as regiões “tipo p” e “tipo n” forem compostas pelo mesmo material, a junção é chamada de homojunção, e quando os materiais são diferentes, a junção é chamada de heterojunção.

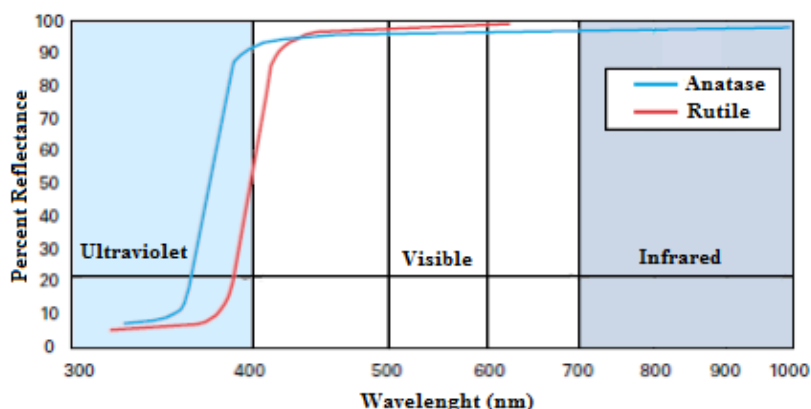
3.4 Dióxido de titânio TiO₂

O dióxido de titânio cristalino, que é um semicondutor com *gap* de energia na região do ultravioleta, por si só já possui excelentes propriedades elétricas e óticas e ainda hoje é vastamente estudado e utilizado em inúmeras aplicações. Devido às mudanças estruturais e as suas dimensões nanométricas, os nanotubos à base deste material apresentam propriedades que diferem das encontradas no dióxido de titânio, como elevada área superficial, tornando-os mais eficientes em várias aplicações.⁴⁸

O dióxido de titânio é um semicondutor com o *gap* de energia na região do ultravioleta, aproximadamente 3,05 eV para a fase rutilo⁴⁹ e 3,4 eV para a fase anatásio⁵⁰, justificando assim sua transparência em outros espectros. Por absorver fortemente nessa região, o TiO₂ é bastante utilizado na fabricação de cosméticos para a proteção dos raios ultravioletas.

Nas fases rutilo e anatásio, o dióxido de titânio puro e estequiométrico, apresenta alto índice de refração, cerca de 2,55 para o anatásio e 2,73 para o rutilo.⁵¹ Essa propriedade, em conjunto com partículas medindo aproximadamente metade do tamanho do comprimento da onda a ser espalhado⁵¹, faz com que mais de 95% da luz visível incidente nesse material seja refletida⁴⁹, o que o torna o principal pigmento branco disponível no mercado, que é atualmente sua principal aplicação. A Figura 3.13 mostra a refletância em função do comprimento de onda de um pigmento branco à base de dióxido de titânio da marca DuPont.

Figura 3.13 – Refletância de um pigmento branco da marca DuPont



Fonte: http://www2.dupont.com/Titanium_Technologies⁵¹

A presença de impurezas e defeitos em cristais de TiO₂ confere ao material propriedades distintas das apresentadas em materiais puros e estequiométricos. Esses defeitos

são facilmente induzidos através de tratamentos em atmosfera redutora, que produzem vacâncias de oxigênio intersticial.⁴⁸ Estudos comprovam que tratamentos térmicos de monocristais de anatásio e rutilo mostraram mudanças significativas nos espectros de absorção, como o aparecimento de uma banda larga de absorção. Brandão⁵² realizou um tratamento térmico em um monocristal de rutilo sintético, inicialmente transparente, em atmosfera de argônio e hidrogênio a 950 °C, obtendo uma coloração completamente negra. O processo foi acompanhado por medidas de absorção ótica. O espectro da amostra, inicialmente com coloração negra, apresentou uma absorção da luz incidente em toda a região UV-Vis.⁴⁸

A dopagem de nanoestruturas à base de dióxido de titânio com metais de transição, também vem sendo bastante estudada. Esses materiais unem as propriedades elétricas e óticas do TiO₂ com propriedades magnéticas, tornando-se um material bastante promissor para aplicações em spintrônica.⁵³ A presença de dopantes também pode acarretar mudanças nas propriedades óticas e elétricas do TiO₂, como por exemplo, deslocar a energia do *gap* para outras regiões do espectro eletromagnético.

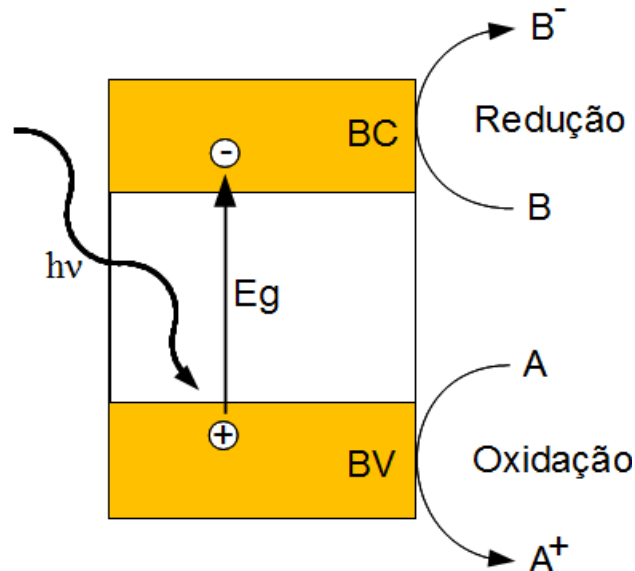
Matsumoto *et al.*⁵⁴ produziram filmes finos transparentes de dióxido de titânio dopados com diferentes concentrações de cobalto. Os difratogramas dos filmes apresentaram uma mudança nos parâmetros de rede e apenas os picos referentes aos planos cristalinos (0 0 4) e (0 0 8) da fase anatásio foram observados. Medidas apontaram a formação de domínios magnéticos e um aumento na intensidade do campo magnético à medida que a quantidade de cobalto era aumentada, além de observar uma curva de histerese típica de materiais ferromagnéticos.

As propriedades semicondutoras do dióxido de titânio podem ser aproveitadas em fotocatalise ou na geração de energia solar através de sua utilização na construção de células fotovoltaicas. Na primeira aplicação, os elétrons promovidos para a banda de condução são possivelmente doados para elementos receptores, como é apresentado na Figura 3.14, sendo capaz de promover a decomposição de moléculas, como por exemplo, da água em H₂ e O₂, e até mesmo de eliminar microrganismo. Com relação à geração de energia, os elétrons na banda de condução são retirados do TiO₂ para realizar trabalho em um circuito elétrico.

Por se tratar de um semicondutor com *gap* de energia na região do ultravioleta, efeitos assistidos por radiação proveniente do sol nem sempre apresentam uma boa eficiência. Além disso, essa eficiência está diretamente relacionada com a área superficial do material, onde ocorre a interação do semicondutor com os elementos receptores e doadores de elétrons. Para contornar esses problemas muito esforço tem sido empregado na produção de materiais

baseados em TiO_2 que possuem uma maior absorção de radiação na região do visível e com maior área superficial.

Figura 3.14 – Criação de um par elétron-buraco devido a um fóton incidente com energia superior ao gap do material semiconductor e o efeito catalítico

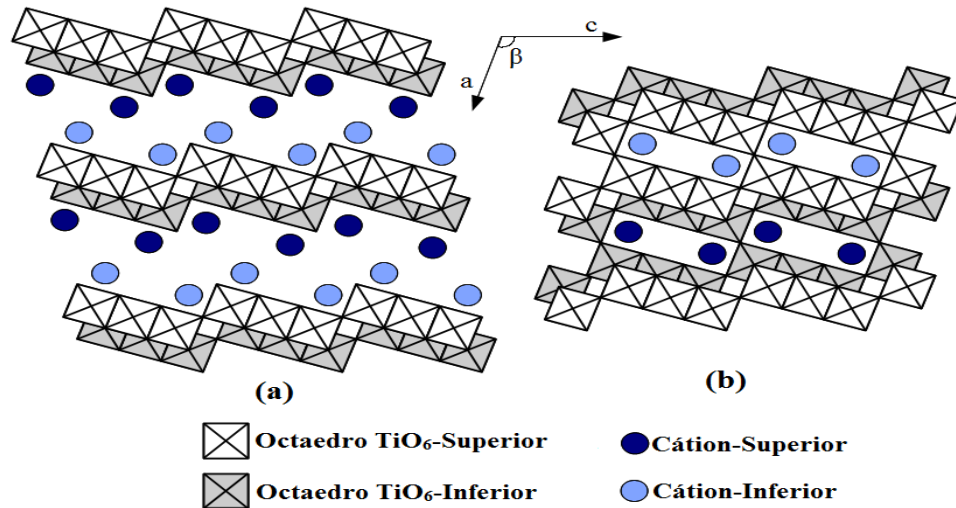


Fonte: Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio (2012)

3.5 Titanatos

Assim como o dióxido de titânio, os titanatos também possuem os octaedros TiO_6 como suas unidades básicas, porém, a maneira como estes octaedros são ordenados dão origem a uma estrutura cristalina lamelar. Os titanatos mais comuns pertencem ao sistema cristalino monoclinico e são do tipo $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$, onde A é um cátion situado entre as lamelas. Como pode ser visto na Figura 3.15, os octaedros que compõem os titanatos são agrupados paralelamente pelas bordas equatoriais, formando uma espécie de tira, estas que são unidas pelos vértices, dando origem a uma estrutura na forma de degraus. Os octaedros em tiras adjacentes são unidos pelas arestas, um nível acima e um abaixo, ao longo da direção $[0\ 1\ 0]$, formando uma camada em ziguezague, como pode ser visto na Figura 3.16.

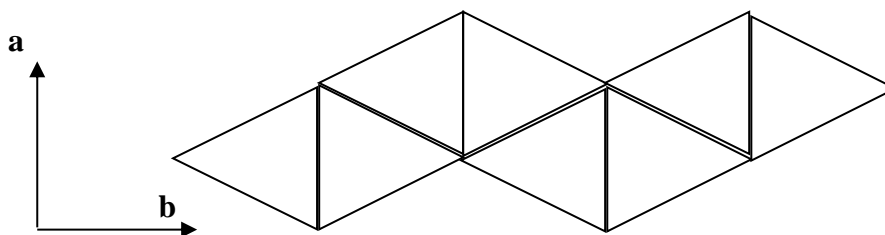
Figura 3.15 – Projeção no plano formado pelas direções cristalográficas [1 0 0] e [0 0 1] da estrutura cristalina de um (a) trititanato e (b) de um hexatitanato



Fonte: J. Sol. Stat. Chem (1997)⁵⁵

A Figura 3.15(a) apresenta a estrutura cristalina de um trititanato $A_2Ti_3O_7$, $n=3$. Essa estrutura é formada por tiras com três octaedros TiO_6 cada. Os titanatos com $n \geq 6$ possuem uma estrutura na forma de túnel. Esse túnel é formado pela conexão das lamelas adjacentes, unidas pelas quinas dos octaedros opostos. A Figura 3.15(b) apresenta a estrutura de um hexatitanato $A_2Ti_6O_{13}$ (tipo túnel). Uma vez que todos os átomos de oxigênio destas estruturas são rodeados por átomos de titânio, já que não existem quinas, os titanatos do tipo túnel são menos reativos com o ambiente.

Figura 3.16 – Empilhamento das camadas de octaedros que formam os titanatos ao longo da direção cristalográfica [0 1 0]



Fonte: Próprio autor (2018)

A estrutura lamelar dos titanatos permite que os cátions entre as lamelas possam

ser facilmente substituídos por uma variedade de íons sem grandes mudanças estruturais, inclusive sem a perda da forma lamelar. Em especial, o trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ pode ser facilmente convertido em um trititanato de hidrogênio $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, ou mesmo em um trititanato misto $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$, através da diluição deste trititanato de sódio em uma solução de ácido clorídrico seguida por uma lavagem com a água para a remoção de excessos. Moléculas de água também podem ser intercaladas entre as lamelas dos titanatos, o que acaba provocando um aumento na distância entre as lamelas.⁵⁵

3.5.1 Nanotubos de titanato

A descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima⁵⁶ despertou o interesse para uma nova classe de materiais, cuja morfologia, estrutura cristalina e efeitos de tamanho, como elevada área superficial, poderiam acarretar em novas e excelentes propriedades físicas. Desde então, nanotubos vem sendo obtidos a partir de diversos óxidos, como por exemplo, TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , MoO_3 por variadas rotas de síntese.

Nanoestruturas unidimensionais à base de óxidos de titânio tem recebido uma atenção especial. Esses materiais apresentam propriedades físicas únicas, tornando-os um material promissor para uma grande variedade de aplicações, tais como, catálise, células solares, sensores de gás e armazenamento de hidrogênio, dentre outras. Além disso, diversas rotas podem ser utilizadas para a produção desse tipo de material, sendo algumas bastante simples e de baixo custo como a síntese hidrotérmica em meio altamente alcalino.

3.5.2 Formação dos nanotubos de titanatos pela síntese hidrotérmica

Por se tratar de um método de síntese utilizando autoclave, realizar medidas durante o processo hidrotermal é algo complicado. Por esse motivo, o mecanismo de formação dos nanotubos de titanato é algo ainda bastante controverso. Apesar das dificuldades, muitos modelos têm sido elaborados para explicar essa formação, sendo boa parte deles embasados em medidas realizadas em etapas intermediárias do processo, como por exemplo, submetendo o dióxido de titânio precursor ao tratamento hidrotérmico por pequenos intervalos de tempo até chegar a um bom rendimento na produção dos tubos. O grande problema desse método é que, ao que tudo indica, um bom rendimento na produção dos nanotubos depende de um considerável número de variáveis, parâmetros que muitas vezes são negligenciados, ou apenas não informados na literatura pelos autores. Boa parte desses

modelos de formação tem em comum a quebra das ligações Ti-O-Ti, produzida pela reação com a solução alcalina dos cristalitos precursores e a formação de uma fase bidimensional intermediária, que depois se enrolaria para a formação dos nanotubos.

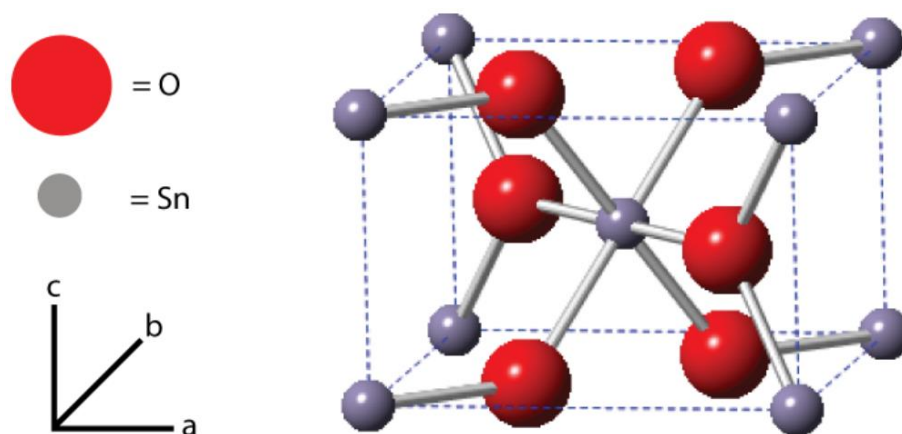
Kasuga *et al.*⁵⁷ produziram nanotubos, que definiram como tendo a estrutura do dióxido de titânio na fase anatásio, a partir do TiO₂ na fase rutilo. Os autores propuseram o seguinte mecanismo para a formação dos nanotubos. O tratamento do dióxido de titânio em solução de hidróxido de sódio quebra algumas ligações do tipo Ti-O-Ti e novas ligações Ti-O-Na e Ti-O-H são formadas. A lavagem do material com água e solução de ácido clorídrico forma ligações Ti-O-Ti pela reação da solução ácida com as hidroxilas e os átomos de sódio terminais das estruturas Ti-O-Na e Ti-OH, formando uma espécie de anatásio lamelar metaestável com excesso de Na⁺ superficial. Em seguida, a lavagem com água destilada provoca uma diminuição do excesso de carga superficial e ligações Ti-O-Na vão sendo convertidas em Ti-OH, porém, ainda com um excesso de carga superficial em determinadas áreas do material. A adição de ácido clorídrico desidrata as ligações Ti-OH e novas ligações do Ti-O-Ti ou Ti-O-H-O-Ti são formadas, diminuindo a distância entre as ligações de titânios superficiais vizinhos, resultando no enrolamento das folhas em forma de tubos.

Um ponto controverso na formação dos nanotubos produzidos pelo método hidrotérmico é a importância do processo de lavagem na formação deste material, já que alguns autores consideram a lavagem ácida como responsável pelo enrolamento das folhas em nanotubos. Visando colocar um ponto final nesta questão, Sun & Li⁵⁸, sem submeter as amostras produzidas pelo método hidrotérmico a nenhuma lavagem prévia, utilizaram álcool etílico e acetona para dispersar as amostras para a realização de medidas de microscopia eletrônica. Os autores observaram que o rendimento na formação de nanotubos é muito maior para as amostras dispersas em álcool do que para as amostras dispersas em acetona. Além disso, eles também observaram que, uma vez que os nanotubos eram formados, a dispersão em acetona não produzia nenhuma mudança na morfologia das amostras. Eles concluíram que o processo hidrotérmico produz as folhas que, dependendo do processo de lavagem, se enrolam na forma de nanotubos. Os autores também concluíram que a lavagem ácida não é a etapa responsável pelo enrolamento ou encurvamento das folhas em nanotubos.

3.6 Dióxido de estanho SnO₂ - Propriedades e características

O dióxido de estanho (SnO₂) é um típico semicondutor de largo *gap* com intervalo de banda direto de cerca de 3,6 eV em temperatura ambiente. É um dos óxidos semicondutores mais utilizado devido à sua estabilidade química, mecânica e excelentes propriedades ópticas e elétricas.^{59,60,61} Este óxido tem uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo com grupo espacial P42 / mnm (ver Figura 3.17) e parâmetros de rede ($a = b = 4,7358 \text{ \AA}$, $c = 3,1851 \text{ \AA}$ e $a/c = 1,487$).^{62,63} Sua célula unitária é composta por dois Sn⁴⁺ e quatro íons O²⁻ com cada cátion de estanho coordenado por seis ânions do oxigênio nos cantos de um octaedro regular. Cada ânion de oxigênio é cercado por três Sn⁴⁺ íons que aproxima os cantos de um triângulo equilátero.⁶³

Figura 3.17 – Esquema de estrutura da célula unitária do SnO₂.



Fonte: Crystallographic and magnetic properties of SnO₂ nanopowders (2010)⁶³

O SnO₂ é bastante usado na vitrificação de utensílios cerâmicos, sendo frequentemente misturado com outros óxidos metálicos, como por exemplo, SnO₂/V₂O₅, SnO₂/Sb₂O₅ e SnO₂/Cr₂O₃.^{64,65} O SnCl₄ e o (CH₃)₂SnCl₂ são utilizados para a preparação de filmes finos de SnO₂ (< 0,1 μm) sobre superfícies de vidro. Com isso o vidro se torna mais tenaz, permitindo a fabricação de frascos com paredes mais finas, além de vidros resistentes ao risco (úteis na fabricação de lentes). O SnO₂ é empregado há muito tempo como componente de sensores, já que é um semicondutor do tipo n (devido a seus defeitos cristalinos) cuja condutividade é sensível à atmosfera circundante. Ele reage com moléculas orgânicas, como por exemplo, o CH₄, produzindo aumento da condutividade superficial. A natureza dessa reação não é bem conhecida, mas provavelmente envolve desprotonação da molécula de metano pelos íons O²⁻ da rede.⁶⁶⁻⁶⁸ Interações semelhantes ocorrem com etanol e

acetaldeído em sua superfície. Como ocorre na utilização do SnO₂ em sensores, a catálise heterogênea também é favorecida pela capacidade desta substância em apresentar defeitos cristalinos.

Por causa dessas propriedades, o SnO₂ tem um demanda crescente para usar como material de detecção. A tecnologia versátil de filmes é uma maneira vantajosa de superar dificuldades em aplicações de sensoriamento. Ao mudar o tamanho de grão e a espessura do filme do material de detecção resulta em diferentes propriedades de detecção. Controlando a porosidade e espessura entre a superfície do filme e os contatos elétricos, a seletividade pode ser ajustada.⁶⁸

Vários trabalhos⁶⁹⁻⁷⁶ também foram publicados sobre materiais de SnO₂ em fotoeletrodos das CSSC. Seu largo *gap* (3.8 eV) e maior mobilidade de elétrons o condicionou como um material promissor quando comparado a outros materiais. Além disso, a sua baixa sensibilidade em relação à luz UV torna-os mais estáveis por muito tempo.^{77,78}

Várias técnicas foram relatadas para a fabricação de filmes de óxido de estanho para fotoeletrodos das CSSC como PVD, CVD, plasma pulverização e deposição eletroforética (EPD).⁷⁹ Quando comparado com outras técnicas de revestimento, EPD tem algumas vantagens como ter uma configuração simples, operação em atmosfera ambiente, fácil controle da composição e morfologia das camadas depositadas.⁸⁰

REFERÊNCIAS

1. UNGER, E. **Excitonic Dye Solar Cells**. PhD thesis, Uppsala University, 2012.
2. O'REGAN B; MICHAEL, Gratzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v.353, p.737-740, 1991.
3. MENDE, Schmidt; BACH, U.; BAKER, HUMPHRY, R; HORIUCHI, T; MIURA, H; ITO, S; UCHIDA, S; MICHAEL, Gratzel. Organic dye for highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells. **Advanced Materials**. v.17, p.813, 2005.
4. CHANG, Y.J; CHOW, T.J. Highly efficient triarylene conjugated dyes for sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry**. v.21, p.9523, 2011.
5. YELLA, A.; LEE, H.W; TSAO, H.N; YI, C; CHANDIRAN, A.K; NAZEERUDDIN, M.K; DIAU, E.W; YEH, C.Y.; ZAKEERUDDIN, S.M; MICHAEL, Gratzel. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III) -based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. **Science**. p.629, 2014.
6. DMITRY V. B.; FRANK C. WALSH. Titanate and Titania Nanotubes Synthesis, Properties and Applications. **School of Engineering Sciences**. University of Southampton, Southampton-UK. 2010.
7. CAMPBELL, W.M.; JOLLEY, K.W.; WAGNER, P.; WAGNER, K.; WALSH, P.J.; GORDON, K.C.; MENDE, Schmidt; NAZEERUDDIN, M.K.; WANG, Q.; MICHAEL, Gratzel; D.L. Officer, Highly efficient porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**. v.111, p.11760, 2007.
8. CID, J.; YUM, J.; JANG, S.; NAZEERUDDIN, M.K.; FERERRO, Martinez; E. PALOMARES; J. KO; MICHAEL, Gratzel; T. TORRES, Molecular cosensitization for efficient panchromatic dye-sensitized solar cells. **Angewandte Chemie International Edition** v.46, p.8358, 2007.
9. LIMA, Francisco Anderson, **Application of Transition Metal Oxide Based Nanostructured Thin Films on Third Generation Solar Cells**. Doctorate Thesis submitted to the Graduate Program in Materials Science and Engineering Fortaleza- Ce – Brasil, 2015.
10. HAGFELDT, A.; G. BOSCHLOO; L. SUN; L. KLOO; PETTERSSON, H. Dye-sensitized solar cells. **Chem. Rev.**, v.110, p.6595-6663, 2010.
11. VALLEJO, A.W.L; QUI, nones; HERNANDEZ, A.J.S. **Solar Cells - Dye-Sensitized Devices**. chapter The Chemistry and Physics of Dye-Sensitized Solar Cells, p. 399-419, 2011.
12. PANG, Qi; LIMIN, Leng; LIJUAN, Zhaoc; LIYA, Zhou; CHUNJIE, Liang; YUEI, Lan. Dye sensitized solar cells using freestanding TiO₂ nanotube arrays on FTO substrate as photoanode. **Materials Chemistry and Physics**. v.125, p.612–616, 2011.

13. ZHAO, Li; JIAGUO, Yu; JIAJIE, Fan; PENG, cheng Zhai; SHIMING, Wang. Dye-sensitized solar cells based on ordered titanate nanotube films fabricated by electrophoretic deposition method. **Electrochemistry Communications**. v. 11. p. 2052-2055, 2009.
14. AIYING, Pang; LUN, chao Xia; HAIYAN, Luo; YAFENG, Li; MINGDENG, Wei. Highly efficient indoline dyes co-sensitized solar cells composed of titania nanorods. **Electrochimica Acta**. v.94, p. 92–97, 2013.
15. GIL, Sung Kim; HYUNG Kee Seo, GODBLE, V.P.; YOUNG, Soon Kim; O-BONG, Yang; HYUNG, Shik Shin. Electrophoretic deposition of titanate nanotubes from commercial titania nano-particles: Application to dye-sensitized solar cells. **Electrochemistry Communications**. v.8, p.961–966, 2006.
16. TEREZA, B., DANIELA, P., WEI, W., PETER, O., STANISLAV, D., XIAO, dong Z., RADOMIR K. Study of titanate nanotubes by X-ray and electron diffraction and electron microscopy. **Materials characterization**. v.87, p.166–171, 2013.
17. TANAKA, K. *et al.* “Photocatalytic degradation of mono, di and trinitro-phenol in aqueous TiO₂ suspension”. **J. Mol. Catal.** v.122, 1997.
18. NÁDIA, K. Zurba, JOÃO, Ferreira M.F., Core–Shells of SrAl₂O₄:Ce(III), Ln Phosphor Coated by TiO₂ Nanotube and Nanowire-Shaped Structures. **Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing**, v.2, p.1–9, 2012.
19. HARA, K., SAYAMA, K., OHGA, Y., SHINPO, SUGA, A., ARAKAWA, H. A coumarinderivative dye sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6%. **Chemical Communications** v.6, p.569, 2001.
20. BAVYKIN, Dimitry V., WALSH, F. C., FRANK C., Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. Article in **Advanced Materials**, October 2006 DOI: 10.1002/adma.200502696, 2006.
21. YLHÄINEN, E. K., NUNES, M. R., SILVESTRE, A. J., MONTEIRO, O. C. Nature Mater, submetido para **Sol. Stat Sci.**, 2008.
22. XIAO, M. W., WANG, L. S., WU, Y. D., HUANG, J. J., DANG, Z. Nanotechnology. v.19, 2008.
23. BAIJU, K. *et al.* Effect of tantalum addition on anatase phase stability and photoactivity of aqueous sol–gel derived mesoporous titania. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2007.
24. SIVALINGAM, G. *et al.* Photocatalytic degradation of various dyes combustion synthesized nano anatase TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 48, Issue 2, 18 March 2004, p. 83–93. doi:10.1016/j.apcatb.2003.09.013, 2004.
25. ZHITOMIRSKY, I. Cathodic electrosynthesis of titanium and ruthenium oxides. **Materials Letters**. v. 33, Issues 5–6, January 1998, p. 305–310 doi:10.1016/S0167-577X(97)00120-1, 1998.

26. FERREIRA, Odair Pastor., Unveiling the Structure and Composition of Titanium Oxide Nanotubes through Ion Exchange Chemical Reactions and Thermal Decomposition Processes. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.17, p.393-402, 2006
27. EDISSON, Morgado Jr, BOJAN, A. MARINKOVIC, PAULA, M. Jardim, MARCO, A.S. de Abreu, FERNANDO, C. Rizzo. Characterization and thermal stability of cobalt-modified 1-D nanostructured trititanates. **Journal of Solid State Chemistry**. v.182, p.172–181, 2009.
28. DRESSELHAUS, M.S., LIN, Y.M., RABIN, O., JORIOA, A., Souza, Filho Antonio Gomes., PIMENTA, M.A., SAITO, R., SAMSONIDZE, Ge.G., DRESSELHAUS, G. Nanowires and nanotubes. **Materials Science and Engineering**, 2003.
29. KIM, G.S., SEO, H.K., GODBLE, V.P., KIM, Y.S., YANG, O.B., SHIN, H.S. Electrophoretic deposition of titanate nanotubes from commercial titania nanoparticles: Application to dye-sensitized solar cells. **Chonbuk National University- Korea**, 2006.
30. KASUGA, T. *et al.* Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, doi: 10.1021/la9713816b Publication Date (Web): May 23, 1998 Copyright © 1998 **American Chemical Society**, v.14, p. 3160–3163, 1998.
31. SANTOS, Neilson Mendes, ROCHA, M. Jardel, MATOS, Jose M.E., FERREIRA, Odair Pastor, FILHO, Josué M., VIANA, Bartolomeu C., OLIVEIRA, Alcinea C., Alkali metal intercalated titanate nanotubes: Metal cations intercalated titanate nanotubes as catalysts for α,β unsaturated esters production. **Applied Catalysis A: General** v.454, p.74–80, 2013.
32. VIANA, Bartolomeu C., FERREIRA, Odair Pastor., FILHO, Antonio G. Souza, ANGEL, A. Hidalgo, FILHO, Josué Mendes, ALVES, Oswaldo L. Highlighting the mechanism of the titanate nanotubes to titanate nanoribbons transformation. **J Nanopart.** doi:10.1007/s11051-011-0240-3 Research paper, v.13, p.3259-3265, 2011.
33. UNITED NATIONS CLIMATE CHANGE SECRETARIAT. **Conférence des Parties Rapport de la Confé-rence des Parties sur sa vingt et unième session**, tenue à Paris du 30 novembre au 13 décembre, 2015.
34. CARMO, Felipe Felix., **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, Fortaleza, 2016.
35. SILVA, N.A.C. **Uso da Energia Solar**. Adaptado de <http://www.joseferreira.com.br/blogs/geografia/geografia-na-educacao-basica/energia-solar/>, Outubro, 2011.
36. NASPOLINI, H. F., RÜTHER, R. **Agregação da Energia Solar ao Banho na Moradia Popular no Brasil**. 1. ed. Saarbrücken, Alemanha: OmniScriptum GmbH & Co. KG, v. 1.141, 2015.
37. CURDT W. P., BREKKE, U. Feldman. **The Sumer spectral Atlas of Solar-Disk Feature**. *Astronomy and Astrophysics*.MS10571, 2004.
38. SOUZA, Antonio Paulo Souza. **Desenvolvimento de Células Solares Fotoeletroquímicas**

- Utilizando Nanopartículas de TiO₂ e Nanotubos de Titanatos Fotosensibilizados pela Mesoporfirina.** 2014.103f. Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
39. Solar Terra Energias Alternativa, **Energia Solar Fotovoltaica Guia Prático.** Disponível em: <http://www.solarterra.com.br>, São Paulo, 2017.
 40. MARKUS, Töpfer; GERD, Mehler, ROMAN, Osada. House of Clean Energy, 3rd GERMAN AMERICAN BUSINESS Forum, Germany, 2016.
 41. ZOMER, C. D. **Método de Estimativa de Influência do Sombreamento Parcial na Geração Energética de Sistemas Solares Fotovoltaicos Integrados em Edificações.** 2014. Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.
 42. NREL. Melhores eficiências obtidas em laboratório para diferentes tecnologias. **Solar Research.** National Renewable Energy Laboratory_(NREL), 2017.
 43. QUASCHNING, Volker. **Understanding Renewable Energy Systems.** 1. ed. London: Earthscan, 2005.
 44. PEREIRA, Felipe Alexandre de Souza; OLIVEIRA, Manuel Ângelo Sarmento. **Curso Técnico Instalador de Energia Solar Fotovoltaica.** 1. ed. Porto: Publindústria, 2011.
 45. MCKELVEY, J. P. **Solid State and Semiconductor Physics.**[S.l.]: Krieger Publishing Company, 1993.
 46. LUIS, F.M.T., Semicondutores: **Diodo Laser.** <https://ptslideshare.net/MarioTimotius/semicondutores-diodo-laser-31247907>. Portugal, 2014.
 47. KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido.** 8ª ed. Universidade da Califórnia, Berkeley-2005. Tradução, Instituto Militar de Engenharia, 2006.
 48. SILVA, F.L.R. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio.** Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG-2012.
 49. CRONEMEYER, D. The electronic spectra of titanium dioxide **Phys. Rev.** v.87, p.876, 1952.
 50. ERINN, Brigham C., GERALD, Meyer J. Ostwald Isolation to Determine the Reaction Order for TiO₂(e⁻)|S⁺ → TiO₂|S Charge Recombination at Sensitized TiO₂ Interfaces. **The Journal of Physical Chemistry C.** v.118, p.7886-7893, 2018.
 51. DUPONT, Nemours. **Ti Pure Dioxide.** Disponível em: http://www2.dupont.com/Titanium_Technologies/enUS/techinfo/COBH65969CoatingsBrochure.pdf. Acesso em: Abr. 2014.
 52. BRANDÃO, F.D. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
 53. G. A. PRINZ. **Science,** v.282, p.1660, 1998.

54. MATSUMOTO, Y., MURAKAMI, M., SHONO, T., HASEGAWA, T., FUKUMURA, T., KAWASAKI, M., AHMET, P., CHIKYOW, T., KOSHIHARA, S., KOINUMA, H. **Science**, v.291, p.854, 2001.
55. BYEON, S. H., LEE, S. O., KIM, H. **J. Sol. Stat. Chem.** v.130, p.110, 1997.
56. IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbo. **Nature**, v.354, p.56, 1991.
57. KASUGA, T., HIRAMATSU, M., HOSON, A., SEKINO, T., NIIHARA, K. **Advan. Mater.** v.11, p.1307, 1999.
58. SUN, X., LI, Y. **Chem. Eur. J.** v.9, p.2229, 2003.
59. CHANG CH, GONG M, DEY S, LIU F, CASTRO RHC. Thermodynamic stability of SnO₂ nanopar-ticles: The role of interface energies and dopants. **J Phys Chem C.** v.119, p.6389–6397, 2015.
60. PRIYA SM, GEETHA A, RAMAMURTHI K. Structural, morphological and optical properties of tin oxide nanoparticles synthesized by sol–gel method adding hydrochloric acid. **J Sol–Gel Sci Technol.** v.78, p.365–372, 2016.
61. RECHBERGER F, STÄDLER R, TERVOORT E, NIEDERBERGER M. Strategies to improve the electrical conductivity of nanoparticlebased antimony-doped tin oxide aerogels. **J Sol–Gel Sci Technol.** v.80, p.660–666, 2016.
62. BELTRÁN JJ, SÁNCHEZ LC, OSORIO J, TIRADO L, BAGGIO, Satovitch EM, BARRETO C.A. Crystal-lographic and magnetic properties of Fe-doped SnO₂ nanopowders obtained by a sol–gel method. **J Mater Sci.** v.45, p.5002–5011, 2010.
63. DIÈGUEZ A, ROMANO, Rodrguez A, VILÀ A, MORANTE JR. The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles. **J Appl Phys.** v.90, p.1557, 2001.
64. GEN, Feng Zhao, WEI, Qi Wang, XIU, Li Wang, XIN, Hui Xia, CHANG, Dong Gu, JIANG, Ping Tu. A multicolor electrochromic film based on a SnO₂/V₂O₅ core/shell structure for adaptive camouflage. **J.Mater.Chem. C**, v.7, 2019.
65. MALIANG, Zhang, KUNMEI, Su, HUANMENG, Song. The excellent performance of amorphous Cr₂O₃, SnO₂, SrO and graphene oxide–ferric oxide in glucose conversion into 5-HMF. **Catalysis Communications.** v.69, p.1, September 2015.
66. XIANGDONG, Lou, CHUANYUN, Peng, XIAOBING, Wang, WENFEI, Chu. “Gassensing properties of nanostructured SnO₂-based sensor synthesized with different methods.” **Vacuum.** v.81, p.883–889, 2007.
67. ESFANDYARPOUR, B., MOHAJERZADEH, S., FAMINI, S., KHODADADI, A., ASL, Soleimani. “High sensitivity Pt-doped SnO₂ gas sensors fabricated using sol–gel solution on micromachined (1 0 0) Si substrates.” **Sensors and Actuators B.** v.100, p.190 – 194, 2004.
68. XI, L., QIAN, D., TANG, X., CHEN, C. “High surface area SnO₂ nanoparticles: Synthesis

- and gas sensing properties.” **Materials Chemistry and Physics**. v.108, p.232–236, 2008.
69. DOU, X., SABBA, D., MATHEWS, N., WONG, L.H., LAM, Y.M., MHAISALKAR, M. Hydrothermal synthesis of high electron mobility Zn-doped SnO₂ nanoflowers as photoanode materials for efficient dye-sensitized solar cells. **Chem. Mater.** 23 (2011) 3938-3945.
70. SOUMEN, Das, JAYARAMAN, V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**. v.66, p.112-255, 2014.
71. GUBBALA, S., CHAKRAPANI, V., KUMAR, V., SUNKARA, M.K. Band edge engineered hybrid structures for dye sensitized solar cells based on SnO₂ nanowires. **Adv. Funct. Mater.** v.18, p.2411-2418, 2008.
72. QIAN, J., LIU, P., XIAO, Y., JIANG, Y., CAO, Y., AI, X., YANG, H. TiO₂ coated multilayered SnO₂ hollow microspheres for dye sensitized solar cells. **Adv. Mater.** v.21, p. 3663-3667, 2009.
73. CHAPPEL, S., CHEN, S.G., ZABAN, A. TiO₂-coated nanoporous SnO₂ electrodes for dyesensitized solar cells. **Langmuir**, v.18, p.3336-3342, 2002.
74. GUBBALA, S., RUSSELL, H.B., SHAH, H., DED, B., JASINSKI, J., RYPKEMA, H., SUNKARA, M.K. Surface properties of SnO₂ nanowires for enhanced performance with dye sensitized solar cells. **Energy. Environ. Sci.** v.2, p.1302-1309, 2009.
75. GAO, C., LI, X., LU, B., CHEN, L., WANG, Y., TENG, F., WANG, J., ZHANG, Z., PAN, X., XIE, E. A facile method to prepare SnO₂ nanotubes for use in efficient SnO₂ – TiO₂ core shell dye sensitized solar cells. **Nanoscale**. v.4, p.3475-3481, 2012.
76. SONG, H., Lee, H.K., JEONG, H., UM, S.H, HAN, G.S., JUNG, H.S., JUNG, G.Y. A simple self assembly route to single crystalline SnO₂ nanorod growth by oriented attachment for dye sensitized solar cells. **Nanoscale**. v.5, p.1188 – 1194, 2013.
77. DOU, X., SABBA, D., MATHEWS, N., WONG, L.H., LAM, Y.M., MHAISALKAR, S. Hydrothermal synthesis of high electron mobility Zn-doped SnO₂ nanoflowers as photoanode materials for efficient dye-sensitized solar cells. **Chem. Mater.** v.23, p.3938-3945, 2011.
78. TEBBY, Z., UDDIN, T., NICOLAS, Y., OLIVIER, C., TOUPANCE, T., LABRUGERE, C., HIRSCH, L. Low temperature UV processing of nanoporous SnO₂ layers for dye-sensitized solar cells. **Appl. Mater. Interfaces**. v.3, p.1485- 1491, 2011.
79. GOKTUG, Gunkaya, MEVLUT, Gurbuz, AYDIN, Dogan. Electrophoretic Deposition of SnO₂ Nanoparticles in Non-Aqueous Medium for Sensor Applications. **Sensores IEEE**. 2012.
80. DE RICCARDIS, M.F. “A novel method for preparing and characterizing alcoholic EPD suspensions,” **Journal of Colloid and Interface Science**. v.307, p.109–115, 2007.

4 NANOESTRUTURAS DE TITANATO COMO FILMES FINOS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE

4.1 Introdução

O desenvolvimento de novas técnicas experimentais tem aberto várias portas na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, fazendo aumentar a quantidade de nanoestruturas para o uso em células solares sensibilizadas por corante. A descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima¹ despertou o interesse para uma nova classe de materiais, cuja morfologia, estrutura cristalina e efeitos de tamanho, como elevada área superficial, poderiam acarretar em novas e excelentes propriedades físicas. Desde então, nanotubos vem sendo obtidos a partir de diversos óxidos, como por exemplo, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, MoO₃ por variadas rotas de síntese.

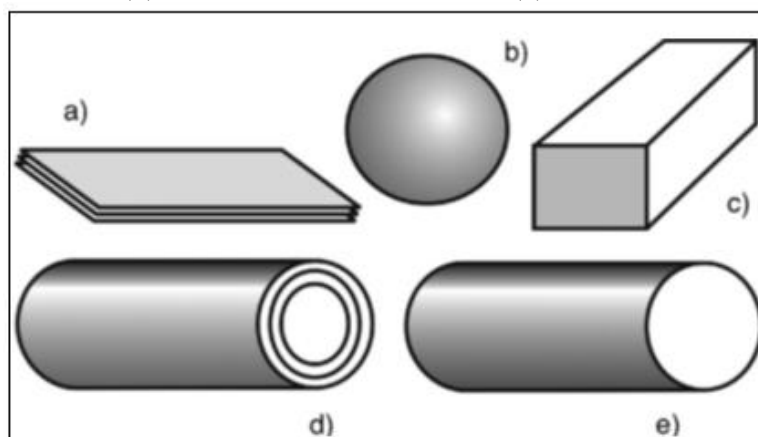
Nos últimos anos tem crescido exponencialmente o número de trabalhos que relatam o uso de materiais com diferentes morfologias nas CSSCs. Dentre estes materiais as nanoestruturas unidimensionais de titanato têm recebido bastante atenção por serem capazes de criar atalhos no caminho dos elétrons e contribuir para o processo de difusão eletrônica que ocorre frequentemente nestas células. Esses materiais apresentam propriedades físicas únicas, tornando-os um material promissor para uma grande variedade de aplicações, tais como, catálise, células solares, sensores de gás e armazenamento de hidrogênio, dentre outras. Além disso, diversas rotas podem ser utilizadas para a produção desse tipo de material, sendo algumas bastante simples e de baixo custo como a síntese hidrotérmica em meio alcalino. Foi demonstrado que nanotubos ou nanofibras de titanato podem ser obtidos, pelo método hidrotérmico alcalino, de qualquer fase (anatase, rutilo ou brookite) do TiO₂.^{2,3,4}

As nanoestruturas de titanatos obtidas pelo método hidrotérmico alcalino possuem padrões de difração bem definidos. No entanto, há várias dificuldades de definir a estrutura cristalina destes materiais. O grande número de modificações dos cristais não só para TiO₂ puro (anatase, rutilo ou brookite) mas, também, para as formas protonadas, o tamanho pequeno dos cristais e o alargamento dos picos de difração traz incoerências na identificação das estruturas.⁵

Assim como há dificuldades na identificação das estruturas cristalinas dos nanotubos de titanatos, também existem controvérsias na morfologia destes materiais. A Figura 4.1 mostra cinco diferentes morfologias de titanatos observadas, segundo Bavykin⁵, durante a síntese de nanotubos de titanato obtidos pelo método hidrotérmico.

Os nanotubos em (d) são, geralmente, formados por multicamadas de nanofolhas como em (a) que são conjugados de vários planos (100) de titanato. As nanofolhas são bastante finas podendo possuir 10 nm de espessura e mais de 100 nm de altura e largura. Os nanofios ou nanobastões em (e) são cilindros longos e sólidos com base circular e não possuem estrutura de camadas interna. Os nanofios podem surgir aquecendo os nanotubos a 450 °C. Os titanatos longos na forma de paralelepípedos como em (c) podem ser nomeados de nanofitas, na literatura. Essas estruturas possuem uma boa cristalinidade com diferentes dimensões nos eixos orientados. As nanofitas podem ter comprimentos com dezenas de micrômetros e largura variando de (10 -100) nm. Durante o tratamento hidrotérmico, a forma morfológica individual dos titanatos tende a aglomerar-se formando partículas secundárias.

Figura 4.1 – Imagens ilustrativas para as nanoestruturas de titanato: Nanofolhas (a), nanoesferas (b), nanofitas em seção retangular (c), Nanotubos (d) e nanofios ou nanobastões (e)



Fonte: Figura adaptado de “Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials” (2006)⁵

4.1.2 Propriedades ópticas e eletrônicas das estruturas de titanato

Os nanotubos de titanatos são materiais semicondutores de largo *gap*. Bavykin *et al.*⁵ estimaram que a energia de *band gap* de colóides de nanotubos de titanato preparados à temperatura ambiente, seja em torno de 3,87 eV. E um valor muito próximo, 3,84 eV, foi verificado para nanofolhas de titanato. Porém, ambos são muito mais alto que os 3,2 eV para o TiO₂ em bulk.⁵ Já Mozia *et al.*⁶ estimaram para os nanotubos de titanatos sintetizados por diferentes temperaturas e tempo de deposição, *band gap* em torno de 3,28 eV. No mesmo trabalho, 3,10 eV foi encontrado para o TiO₂ P25 (Anatase puro) utilizado como precursor.

Este último autor estimou o *band gap* utilizando Refletância difusa (R) e obtendo os valores de energia a partir de $(F(R)hv)^{1/2}$ vs. hv com auxílio do método de Kubelka-Munk⁷ onde:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4.1)$$

Estudos relatam que o efeito de tamanho das nanoestruturas de titanatos possibilita o surgimento de níveis discretos de energia acima do *band gap*.

Espectros de fotoluminescência de nanotubos de titanato podem detectar muitas bandas de energia tanto em regiões de comprimento de onda curto quanto para comprimentos de onda longos, o que pode sugerir alta densidade de par elétron-buracos.

4.1.3 Propriedades de condutividades

De acordo com a estrutura cristalina dos nanotubos de titanato, os prótons ocupam as cavidades entre as camadas de octaedro TiO_6 . Bavykin *et al.*⁵ sugeriram que a condutividade destes materiais ocorrem por meio de cargas positivas. Estes autores verificaram por impedância AC em partilhas de titanato, que a condutividade protônica aumentava com o tratamento térmico de 30 – 130 °C. Verificaram, também, que um aumento adicional na temperatura faz reduzir a condutividade, devido à remoção de água nos poros dos nanotubos. Esta condutividade reduzida representa a condutividade de elétrons dos nanotubos de titanatos. Esta condutividade depende positivamente da temperatura, com uma aparente energia de ativação de 0,57 eV e representa um valor maior do que a condutividade de nanopartículas de anatase ou rutilo.⁵ Por exemplo, à uma temperatura de 225 °C, a condutividade para nanotubos de titanato é de aproximadamente $7,9 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$,⁸ enquanto que para nanopartículas de anatase com um diâmetro de 6 nm, o valor é da ordem de 10^{-9} Scm^{-1} .⁹

Interesses recentes em semicondutores ferromagnéticos à temperatura ambiente e materiais magnéticos de tamanho nanométricos (motivado por possíveis dispositivos semicondutores com base em spins) estimularam a pesquisa na síntese e caracterização de materiais magnéticos baseado em nanotubos de TiO_2 .⁵

Foi demonstrado que nanotubos de titanato dopados com 4 mol / L % de Cobalto preparado por Co^{2+} durante o tratamento hidrotérmico possuíam propriedades ferromagnéticas a temperatura ambiente. Por outro lado, a troca iônica dos nanotubos de titanato com Co^{2+}

com taxa de (Co/Ti)/(1/3,5) possuem propriedades antiferromagnética à temperatura ambiente.¹⁰

4.1.4 A eletroquímica das nanoestruturas de titanato

Devido, principalmente, à moderada condutividade elétrica, grande área superficial e alta capacidade de troca iônica, as nanoestruturas de titanato possuem interessantes propriedades eletroquímicas.

Para uma aplicação eletroquímica das nanoestruturas de titanato é necessário imobilizá-las na superfície de materiais condutores que permitam um bom contato. E uma técnica adequada para deposição dessas nanoestruturas na superfície de eletrodos, é a técnica de deposição eletroforética.

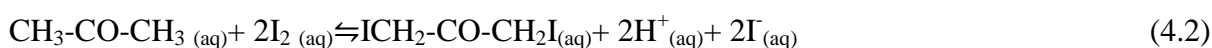
Quando uma partícula em suspensão é submetida a uma diferença de potencial, a partícula se desloca para o polo de sinal contrário à sua carga. A deposição eletroforética se diferencia da deposição eletrolítica, pelo fato desta última utilizar sais em solução, e a eletroforese utilizar suspensões coloidais.¹¹ Quando a deposição eletroforética ocorre no polo positivo, é chamada de deposição eletroforética anódica. Quando a deposição ocorre no polo negativo, é chamada de deposição eletroforética catódica.¹¹

Em geral, os solventes usados na deposição eletroforética são orgânicos, devido ao alto potencial aplicado. A utilização de água deverá ser evitada para altos potenciais, devido à formação de bolhas na eletrólise, que ocasionará a formação de defeitos na superfície dos filmes depositados.¹¹

Vários autores^{12,13,5} conseguiram suspender nanotubos e nanofolhas de titanato em uma suspensão aquosa com um potencial zeta negativo (por exemplo, -43 mV com pH 8 para nanotubos) que poderiam ser depositados eletroforéticamente em um ânodo.

A modificação do potencial zeta de nanoestruturas em suspensão aquosa, ajustando o pH ou adicionando surfactantes, fornece a possibilidade de deposição eletroforética de nanoestruturas de titanato nas superfícies de eletrodos. 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 relatado¹⁴ que íons H⁺ são dissociados pela reação de cetonas e iodo. A reação de iodo com 2-propanona pode ser mostrada pela equação química a seguir:



De forma similar, a reação de acetilacetona com Iodo pode ser dada pela reação química a seguir:



A adsorção de íons H^+ sobre as partículas em suspensão confere carga positiva às partículas, e por ação de um campo elétrico serão movidas até o catodo.

Eletrodos contendo compostos de nanotubos de titanato apresentaram características muito interessantes. Vários estudos^{15,16,17,5} sugerem a fotosensibilização dos eletrodos contendo os TiNTs com moléculas catiônicas, devido a maior afinidade destas moléculas, aos grupos OH^- presentes na estrutura dos TiNTs. Por outro lado, verificou-se uma possível aplicação às células solares sensibilizadas por Rutênio (Ru), com potencial semelhante ao encontrado para células com TiO_2 .⁵

Estudos com eletrodos compostos por nanotubos de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ mostraram propriedades de supercapacitor assimétrico mesmo sem otimização do processo de deposição do Ru.⁵ A mistura de cobalto e níquel na superfície dos nanotubos de titanato demonstraram características semelhante.¹²

Filmes de titanato nanotubular, também foram analisados como eletrodo de células solares sensibilizadas por corantes e apresentaram as seguintes características: tensão de circuito aberto de 0,704 V, corrente de curto circuito de 1,26 mA, eficiência de conversão de energia de 2,9% e fator de forma de 0,66 para uma célula de $0,25 \text{ cm}^2$.⁵ Essas características são muito similares às convencionais nanopartículas de TiO_2 (P 25) usadas para tecnologia de células solares.

Alguns fatores contribuem para limitação da eficiência das células solares sensibilizadas por complexos de rutênio convencional: primeiro, a baixa afinidade dos nanotubos com a carga negativa deste corante; segundo, o tratamento térmico a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ dado aos filmes com nanotubos que reduzirá sua área específica e terceiro, a formação de aglomerados nos filmes depositados.^{17,5}

No entanto, um melhor controle de deposição dos filmes de nanoestruturas de titanato (por exemplo: deposição eletroforética) poderá trazer para estes materiais um maior potencial de aplicação no desenvolvimento de células solares.

4.2 Materiais e métodos

Para o eficaz desenvolvimento deste capítulo necessitou-se dos seguintes materiais e equipamentos presentes em laboratórios.

Tabela 4.1 – Lista de reagentes

Reagentes	Procedência
Vidro condutor FTO	Solems [®]
Água deionizada	LAFFER
TiO ₂ anatase	Sigma-Aldrich
Acetona	Dinâmica
Álcool isopropílico	Dinâmica
Iodo ressublimado	VETEC
Contra-eletrodo platinizado	Solaronix [®]
<i>Iodolyte</i> AN-50	Solaronix [®]
<i>Ruthenizer</i> 535-bisTBA	Solaronix [®]
Álcool etílico	Dinâmica
Reator Autoclave	Departamento de Física (UFC)
Fonte de eletroforese	Kasvi

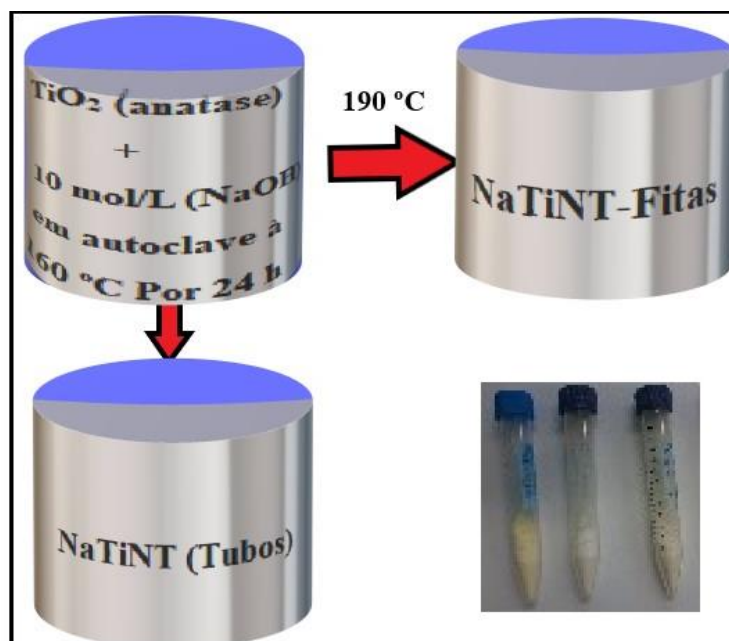
Fonte: Próprio autor (2019)

4.2.1 Preparação dos nanotubos e nanofitas de titanatos

A síntese dos nanotubos de titanato (TiNTs) foi realizada conforme descrita por Ferreira.^{15,17} Em uma síntese típica, cerca de 2g de TiO₂ anatásio comercial (óxido de titânio IV) é suspenso em solução aquosa de hidróxido de sódio 10,0 mol/L (Dinâmica). A suspensão formada é transferida para um copo de Teflon de 60 ml e este colocado em um reator de aço inoxidável e mantido a 160 °C por tempos variáveis de 12 a 120 h em forno convencional. Para a preparação de nanofitas, a temperatura do sistema acima mencionado é mantida a 190 °C e tempos que podem variar de 12 a 120 h. Após arrefecimento até à temperatura ambiente, os sólidos brancos resultantes são separados por centrifugação e lavados com água destilada até quando atingido pH 11 – 12. Após secagem por 24 h em forno convencional (estufa), à temperatura de 80 °C, titanatos ricos em sódio serão obtidos. Para a obtenção de sistemas protonados (Na⁺ → H⁺) as lavagens dos nanotubos são conduzidas em meios ácidos.

Neste capítulo, foram sintetizadas as seguintes amostras: NaTiNT (nanotubular) e NaTiNT (nanofitas) a partir do TiO_2 anatase. A Figura 4.2 mostra um fluxograma dos processos de síntese dos TiNTs.

Figura 4.2 – Esquema do processo de síntese dos TiNTs



Fonte: Próprio autor (2019)

4.2.2 Equipamentos e técnicas experimentais

4.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X(EDX)

As medidas de MEV foram realizadas usando o microscópio de emissão de campo (Quanta FEG 50) com WD (*Work Distance*) de 10 mm, disponibilizado pela Central Analítica da Universidade Federal do Ceará.

4.2.2.2 Difração de raios X (DRX)

As medições de difração de raios X foram feitas usando um difratômetro, modelo D8 Avançado - Bruker com variação angular (2θ) entre 5 e 70°, um passo de 0,02°, e uma corrente e tensão de 40 mA e 40 kV, respectivamente, aplicadas na ampola de cobre ($\text{Cu-K}\alpha$,

0.15406 nm). Estas medidas foram realizadas no departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

4.2.2.3 Espectrofotometria nas regiões do ultravioleta e visível

Para a análise de espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Visível foi utilizado um equipamento espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 com esfera integradora ISR-2600Plus, à temperatura ambiente. O equipamento foi ajustado no modo refletância, com os dados coletados sendo posteriormente convertidos em dados de absorbância pelo método descrito na *secção 4.1.2*. Estas medidas foram realizadas no departamento de química da Universidade Federal do Ceará.

4.2.2.4 Espectroscopia Raman

Os Espectros Raman foram obtidos utilizando o equipamento LabRAM HR da Horiba Scientific, usando uma geometria de retroespalhamento. As linhas de LASER de Diodo são ajustadas à fonte de excitação para a obtenção dos espectros. Estas medidas foram realizadas no departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

4.2.2.5 Caracterização Fotoeletroquímica das Células Solares

As curvas de corrente (J) x potencial (V) foram obtidas utilizando potenciostato Autolab (Metrohm) conectado a um Fotokit. Todas as medidas foram feitas sob iluminação de Led (*Light Emitting Diode*) branco neutro. Em todas as medidas, a irradiância foi calibrada para potência próxima de 100 mW/cm^2 . Para a iluminação das células nas medidas de impedância (EIE) uma corrente de 400 mA foi necessária, para que fosse incidida sobre os dispositivos, uma irradiância de potência próxima de 100 mW/cm^2 .

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas utilizando o software FRA (*Frequency response analyzer*). Durante as medidas, 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. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos e Energias Renováveis da Universidade Federal do Ceará.

4.2.3 Deposição Eletroforética

4.2.3.1 *Limpeza dos substratos*

Em todos os experimentos, os filmes contendo as nanoestruturas foram depositados em substrato de vidro condutor (FTO-Solems) com resistência variando de 50-70 Ω/cm^2 . Os substratos foram previamente limpos utilizando os seguintes solventes: água deionizada, acetona e álcool isopropílico, nesta ordem. Os substratos condutores foram mantidos imersos por 15 minutos em banho de ultrassom, em cada solvente.

4.2.3.2 *Deposição das nanoestruturas por eletroforese*

Seis amostras dos Filmes contendo as nanoestruturas TiO_2 , NaTiNT e NaTiNT-Fitas, duas de cada, foram preparadas neste capítulo. Os procedimentos experimentais de cada processo serão detalhados a seguir.

Para deposição eletroforética das seis amostras, utilizou-se uma fonte com tensão máxima de 300 volts e corrente máxima de 700 mA. Em todos os processos foi utilizada a eletroforese à tensão constante.

Para uma dispersão e deposição bem sucedida dos materiais, as nanoestruturas de TiO_2 , NaTiNT e NaTiNT-Fitas apresentaram os seguintes métodos de preparação:

Para a dispersão e deposição de TiO_2 sem utilizar qualquer surfactante ou aditivo, 0,04 g deste material foi adicionado em uma solução de 30 mL de álcool isopropílico e 10 mL de acetona. Em seguida, acrescentou-se a esta solução, 5 mL de uma outra solução contendo iodo e acetona. A solução final passou, então, por agitação magnética (20 minutos) e banho ultrassônico (20 minutos) até pH (5 ~ 6). Neste processo ocorreu a reação de iodo com acetona na solução, como na Equação 4.2. Foi relatado que a presença de íons H^+ aumenta a condutividade da suspensão.

Já para uma dispersão adequada dos NaTiNT e NaTiNT-Fitas, cada material recebeu 15 mL de álcool etílico e 35 mL de água deionizada. As soluções passaram por agitação durante 20 minutos e banho ultrassônico por mais 20 minutos até atingirem pH entre (8 ~ 9) para a dispersão de NaTiNT e pH (9 ~ 10) para a dispersão de NaTiNT-Fitas.

Após o banho ultrassônico, as suspensões foram colocadas, cada uma, em um recipiente para eletroforese.

Para a solução contendo a dispersão de TiO_2 , um vidro comercial FTO foi

utilizado como catodo e um substrato de platina comercial como o anodo. Os eletrodos foram mantidos a uma distância de 1,5 cm. A deposição eletroforética de cada camada foi realizada a uma tensão constante de 80 V, durante um minuto, e neste processo utilizou-se uma deposição de camada dupla para diminuir as rachaduras no filme.

Para a suspensão contendo NaTiNT-Fitas, o processo de deposição foi realizado a uma tensão constante de 15 V durante um minuto, cada camada. Neste processo, deposições de três camadas foram utilizadas para diminuir as rachaduras no filme.

Para a suspensão contendo NaTiNT, os filmes foram depositados em duas camadas. Cada camada foi depositada à tensão de 15 V durante três minutos. Para as duas suspensões de NaTiNT-Fitas e NaTiNT foram utilizados o substrato de FTO, como anodo, e a platina como catodo. As áreas dos filmes depositados foram de aproximadamente 1,0 cm².

Após as deposições, três filmes com TiO₂, NaTiNT e NaTiNT-Fitas foram termicamente tratados a 450 °C (30 °C/min) durante 30 minutos para melhorar a interconexão entre as nanoestruturas e evaporar resíduos de solvente. Os outros três foram mantidos sem tratamento térmico.

Finalmente, os seis filmes depositados por eletroforese, das quais três tratados termicamente, e os outros três sem tratamento algum, foram preparados para serem utilizados como fotoanodos de células solares sensibilizadas por corante como descrito a seguir.

4.2.4 Construção das células solares sensibilizadas por corante

As Células solares com área efetiva de 1,0 cm² foram construídas utilizando os filmes mencionados anteriormente.

Os eletrodos contendo as nanoestruturas de TiO₂, NaTiNT e NaTiNT-Fitas, com e sem tratamento térmico, foram imersos em uma solução etanólica (3x10⁻⁴ mol L⁻¹) do corante “*Ruthenizer 535-bisTBA*” (N719)¹⁸ por 24 horas para assegurar que todos os sítios de ancoragem do semicondutor fossem preenchidos com o corante sensibilizador. Posteriormente, os eletrodos com o corante sensibilizador adsorvido foram lavados em etanol para retirar o excesso de corante que não foi adsorvido. Cada eletrodo foi posto em contato, por meio de um eletrólito de par redox (iodeto/ tri-iodeto) comercial,¹⁸ com um contraeletrodo¹⁸, também comercial, contendo uma fina camada de platina depositada sobre FTO. Um selante comercial¹⁸ foi utilizado com auxílio de grampos de pressão para evitar o vazamento do eletrólito nas células. As células montadas são semelhantes à apresentada na Figura 1.1.

Por fim, todos os dispositivos fotovoltaicos foram caracterizados seguindo as condições descritas na seção 4.2.2.5 e suas eficiências calculadas por meio das seguintes equações:

$$\eta = \frac{(FF \times I_{SC} \times V_{OC})}{P_{inc.}} \quad (4.4)$$

onde,

$$FF = \frac{(I_{max} \times V_{max})}{I_{SC} \times V_{OC}} \quad (4.5)$$

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Síntese dos NaTiNT e NaTiNT-Fitas a partir do TiO₂ anatase

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

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

Neste sentido as primeiras amostras de NaTiNT, NaTiNT-Fitas e TiO₂ estudadas, foram caracterizadas, na forma de pó e de filmes, por diversas técnicas físico-químicas a fim de que fossem analisadas suas características estruturais e morfológicas.

4.3.1.1 Análise por Difração de raio X

A identificação das fases cristalinas tanto do TiO₂ quanto dos TiNTs estudados nesta primeira etapa do trabalho foram realizadas nas amostras secas na forma de pó através de medidas de Difração de Raio X.

A caracterização morfológica do material precursor foi importante para escolha do tempo e temperatura de síntese que para o método descrito nesta tese ficaram fixados em 24 h a 160 °C, respectivamente. O tamanho dos grãos e a fase do material de partida são propriedades importantes na síntese hidrotérmica alcalina realizada em autoclave. A Tabela 4.2 mostra algumas das propriedades do TiO₂ de partida.

Tabela 4.2 – Propriedades importantes para o TiO₂ de partida

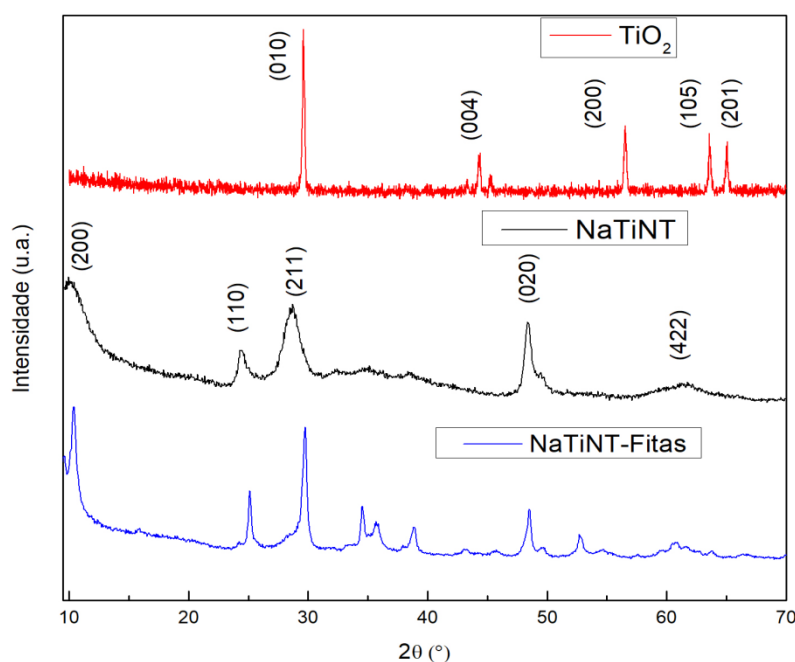
Propriedades	TiO ₂
Fase cristalina (DRX)	Anatase
Tamanho médio dos grãos (peneira)	2 μm
Grau de Pureza	99,8%

Fonte: Próprio autor (2019)

Os resultados de DRX das amostras de NaTiNT, NaTiNT-Fitas e TiO₂ são mostrados na Figura 4.3. Essas medidas foram realizadas nas amostras na forma de pó.

Por estes difratogramas é possível analisar as diferenças entre os padrões de difração do TiO₂ precursor e das nanoestruturas de titanatos. Os picos largos e assimétricos observados no padrão de difração do NaTiNT são atribuídos à curvatura de alguns planos atômicos devido à morfologia tubular.^{19,20} Para Ferreira¹⁵ o padrão de difração é típico de um composto lamelar, sugerindo que os nanotubos são de paredes múltiplas constituídas de titanatos (Ti₃O₇)²⁻ carregadas negativamente. Os picos em torno de 2θ = 10°, 24°, 28° dependem do processo de lavagem são atribuídos à distância interparedes, à presença de H₂Ti₃O₇ e Na₂Ti₃O₇, respectivamente.^{21,22,17} Já os padrões de difração das nanofitas estão bem similares aos encontrados na literatura^{21,22} contendo picos menos largos e mais intensos com relação aos nanotubos.

Figura 4.3 – Difratomogramas de Raio X das amostras de TiO_2 e NaTiNT e NaTiNT-Fitas



Fonte: Próprio autor (2017).

4.3.1.2 Análise por Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman recebe este nome porque é baseada no efeito Raman que é o fenômeno inelástico de dispersão da luz, permitindo o estudo de rotações e vibrações moleculares.²³ Sua análise se baseia no exame da luz dispersada por um material ao incidir com um feixe de luz monocromática. Esta luz permite pequenas trocas de frequência específicas do material que está sendo analisado.²⁴

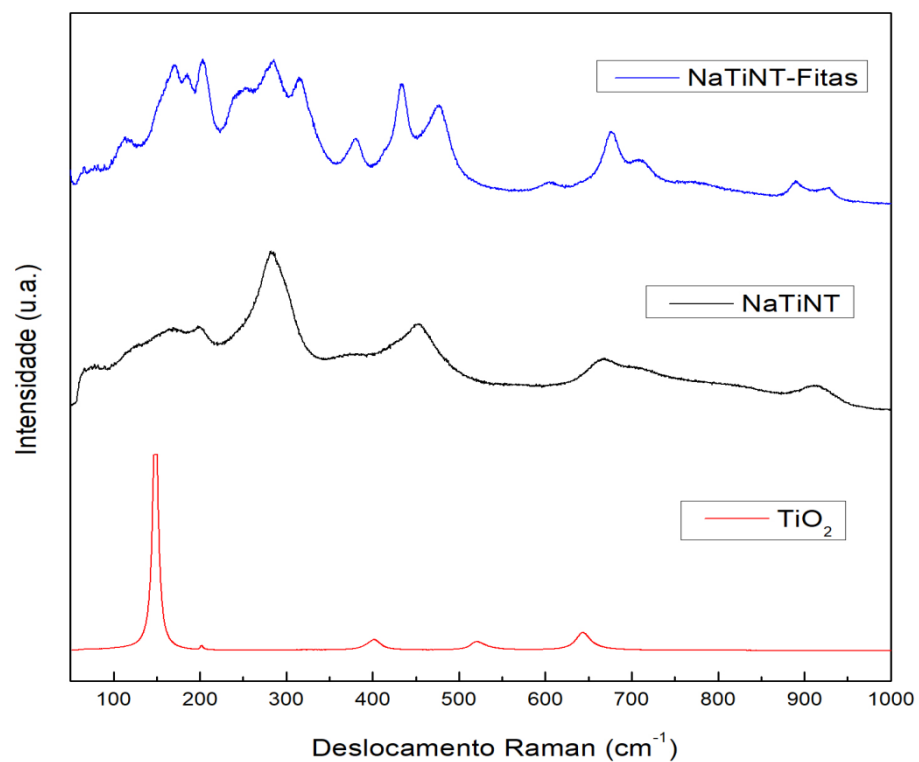
Neste trabalho, a identificação dos modos vibracionais das nanoestruturas estudadas foi realizada nas amostras secas na forma de pó. A Figura 4.4 mostra os espectros Raman para as amostras de NaTiNT, NaTiNT-Fitas e TiO_2 . A diferença entre os espectros sugere a conversão estrutural de nanopartículas de TiO_2 para nanotubos e nanofitas de titanatos.

As medidas de espectroscopia Raman do TiO_2 na fase anatásio, identificaram cinco modos vibracionais. É possível identificar a partir da Figura 4.4 as bandas em 148, 205, 401, 520 e 639 cm^{-1} . Medidas de espectroscopia Raman realizadas por Giarola *et al.*²⁵ em monocristais de TiO_2 na fase anatásio em diferentes polarizações, identificaram os seis modos ativos previstos em Raman. Eles identificaram bandas a 144, 197, 639, 399 e 516 cm^{-1} . Estes

resultados também foram obtidos por outros autores.^{26,27,15,17}

Em um típico espectro Raman para nanotubos de titanato, por exemplo, o NaTiNT da Figura 4.4, há dois picos intensos em 290 e 448 cm^{-1} , um pico múltiplo centrado em 668 cm^{-1} e picos de menor intensidade em 388, 827 e 917 cm^{-1} .²⁸ Bavykin *et al.*⁵ afirmam que uma referência exata para esses picos de vibração, ainda é alvo de bastantes discussões, porém, alguns destes picos podem ser interpretados como Ti–O–Ti referentes aos picos em 448 cm^{-1} e 668 cm^{-1} ou vibrações Ti–O–Na associadas ao pico em 917 cm^{-1} . Para as nanofitas é possível identificar vários modos vibracionais. Vários autores^{29,15,17,27} sugerem que os picos (141, 153) cm^{-1} estão associados aos modos vibracionais da fase anatase, os picos (179, 195) cm^{-1} são atribuídos aos modos Na–O–Ti e os picos (284, 300) cm^{-1} correspondentes aos modos Ti–O.

Figura 4.4 – Espectros Raman das amostras de NaTiNT, NaTiNT-Fitas e TiO_2



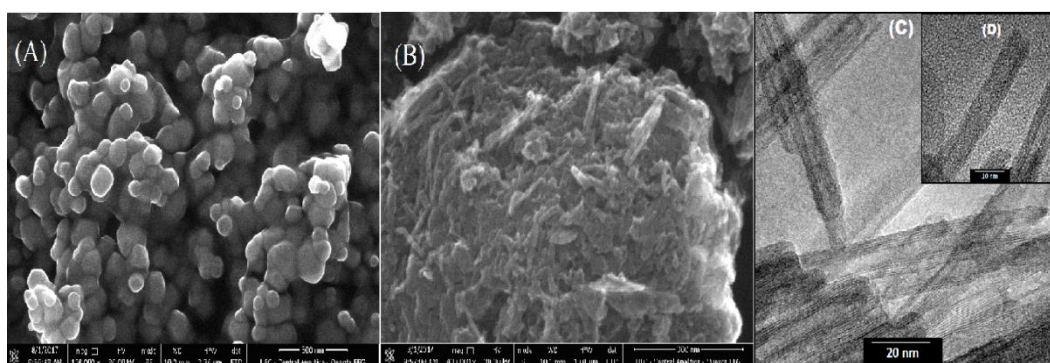
Fonte: Próprio autor (2017).

4.3.1.3 Análise Morfológica

As Figuras 4.5 ((A), (B) (C) e (D)) mostram as morfologias das nanoestruturas de TiO_2 e NaTiNT analisadas na forma de pó por MEV e por TEM. Nas imagens é possível ver a distinção morfológica dessas nanoestruturas. Na Figura 4.5(D) é possível observar o destaque da imagem de um único nanotubo. Nesta imagem percebe-se que realmente os nanotubos de NaTiNT são de múltiplas paredes e que possuem diâmetro externo e interno nanométricos.

As morfologias alongadas dos nanotubos (NaTiNT) totalmente distintas das nanopartículas de TiO_2 se mostram bastante evidentes. Também é possível observar uma maior formação de aglomerados na Figura 4.5(B). Essas diferenças morfológicas corroboram com os resultados de DRX e Raman no que diz respeito aos picos característicos. Uma vez que picos largos e assimétricos são indícios de aglomerados de nanopartículas, no caso dos nanotubos de titanato.

Figura 4.5 – MEV: (A) Nanopartículas de TiO_2 , (B) NaTiNT na forma de pó, ((C) e (D)) Imagens de TEM dos nanotubos na forma de pó.



Fonte: Próprio autor (2017).

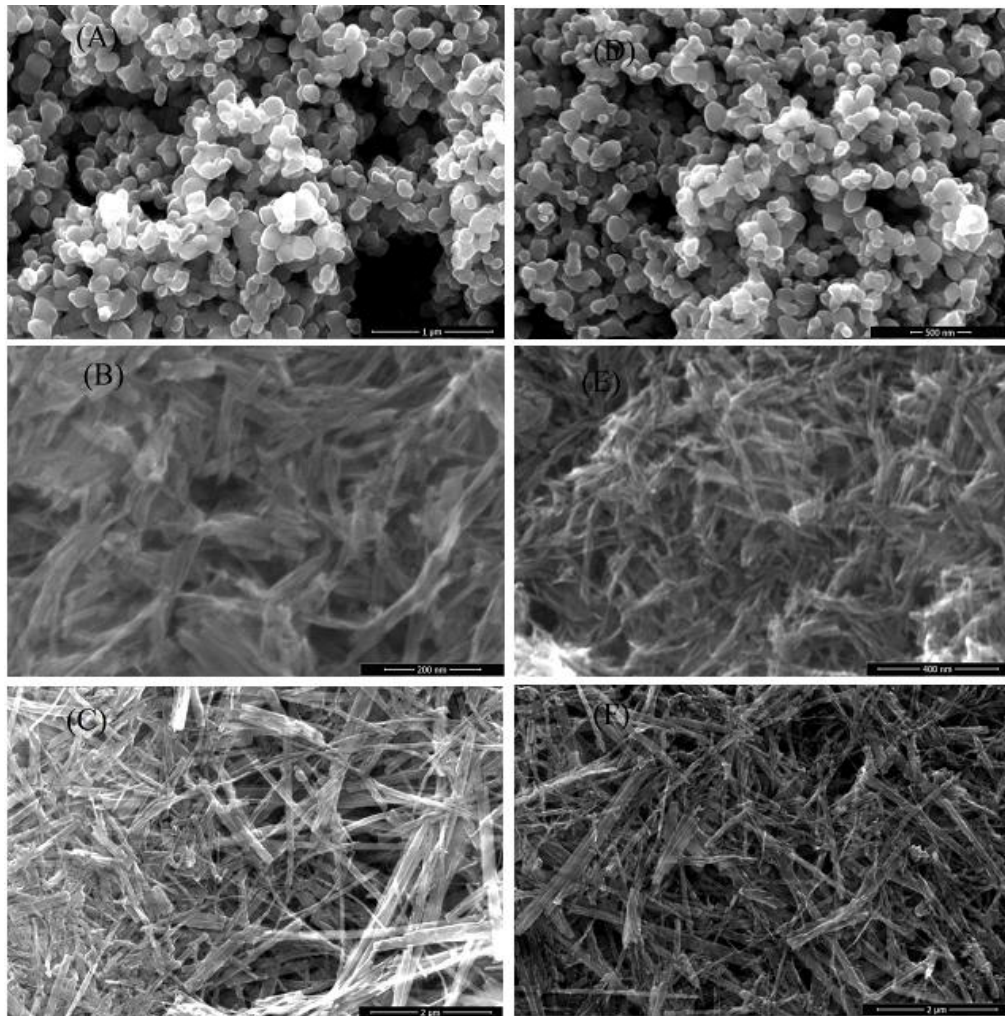
4.3.1.3.1 Análise Morfológica dos Filmes de NaTiNT , NaTiNT -Fitas e TiO_2 sobre FTO

As Figuras: 4.6 ((A), (B), (C)) e ((D), (E), (F)) mostram as morfologias por MEV dos filmes de TiO_2 , NaTiNT e NaTiNT -Fitas com e sem tratamento térmico à 450°C , respectivamente.

A partir das Figuras 4.6 ((E) e (F)) é possível constatar a preservação das morfologias alongadas das nanoestruturas de NaTiNT e NaTiNT -Fitas mesmo após o tratamento térmico. Porém, essas novas estruturas podem possuir morfologias de nanobastões ou nanofios devido, no caso dos nanotubos, ao colapso das paredes dos tubos. Estas imagens

foram obtidas das laterais dos filmes. A Figura 4.6 (D) mostra que não houve mudanças estruturais e morfológicas significativas no filme de TiO_2 após tratamento térmico. Porém, pode haver uma maior compactação no filme e possível redução dos poros.

Figura 4.6 – MEV: ((A) Filme de TiO_2 , (B) Filme de NaTiNT e (C) Filme de NaTiNT-Fitas) sem tratamento térmico e ((D) Filme de TiO_2 , (E) Filme de NaTiNT-Fitas e (F) Filme de NaTiNT)) com tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor (2019)

4.3.1.4 Caracterização óptica dos filmes de TiO_2 , NaTiNT e NaTiNT-Fitas com e sem tratamento térmico

As medidas de espectrofotometria no UV-Vis foram realizadas nos filmes depositados por eletroforese seguindo a descrição dada na *secção 4.3.3*. As Figuras 4.7 ((A), (B) e (C)) mostram as absorbâncias dos filmes estudados antes e após o tratamento térmico. Destas imagens é possível observar, com exceção dos filmes de TiO_2 , que todos os outros filmes passaram a absorver mais na região do visível após o tratamento térmico. O deslocamento do espectro de absorção para a região do visível está associado a uma maior absorção nesta região, que é ocasionado pela redução do *band gap* destes materiais. A Tabela 4.3 mostra os valores das energias de *band gap* obtidos por extrapolação da curva de absorção.

Corroborando com as análises estruturais e morfológica dos filmes é possível associar essas mudanças, às mudanças estruturais ocorrida com o aquecimento das amostras. Essas mudanças ocorreram de forma acentuada na morfologia dos nanotubos quando o tratamento térmico, possivelmente os converteram em nanobastões. Portanto as novas estruturas formadas após o tratamento térmico possuem maior capacidade de absorver luz em regiões próximas ao visível. Estudos sugerem que há a perda de água no aquecimento dos nanotubos e nanofitas, o que pode explicar a redução na espessura dos filmes. Pode-se ver, também, que não houve mudanças significativas na morfologia dos filmes de TiO_2 após o tratamento térmico. Isto se deve pelo fato de as mudanças estruturais do TiO_2 ocorrerem à temperaturas maiores que 450 °C.

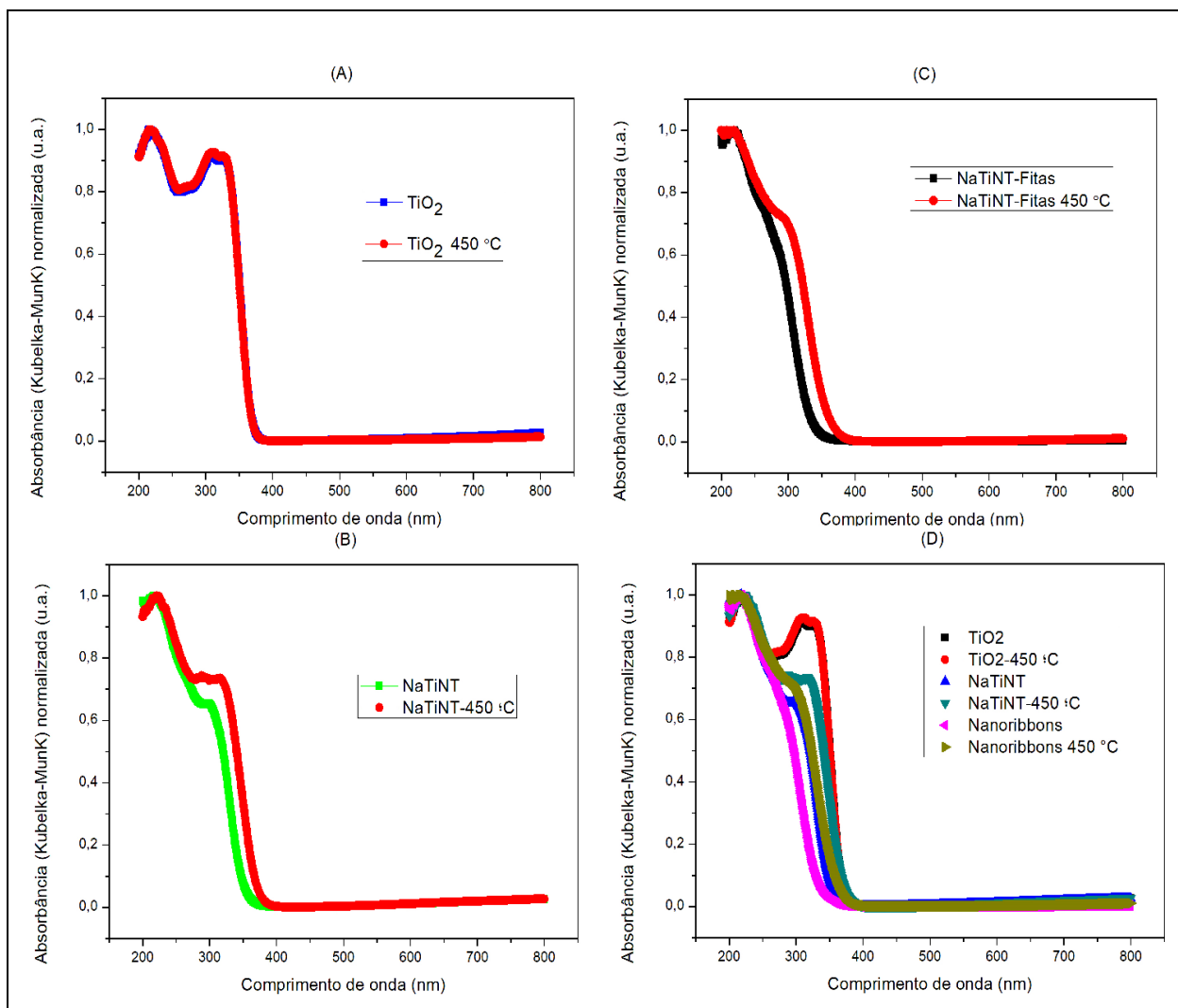
Na Figura 4.7(D), temos a sobreposição dos espectros de absorção de todos os filmes. Nota-se que o filme com NaTiNT após aquecido possui o espectro de absorção bem próximo a do filme com TiO_2 , assim como sua energia de *band gap*.

Tabela 4.3 – Estimativa das energias de *band gap* por extrapolação

TiO_2	TiO_2 -450 °C	NaTiNT	NaTiNT-450 °C	NaTiNT-Fitas	NaTiNT-Fitas -450 °C
3,32 eV	3,31 eV	3,54 eV	3,33 eV	3,75 eV	3,43 eV

Fonte: Próprio autor (2017)

Figura 4.7 – Absorbâncias dos filmes: (A) TiO₂, (B) NaTiNT, (C) NaTiNT-Fitas e (D) sobreposição dos espectros antes e após o tratamento térmico

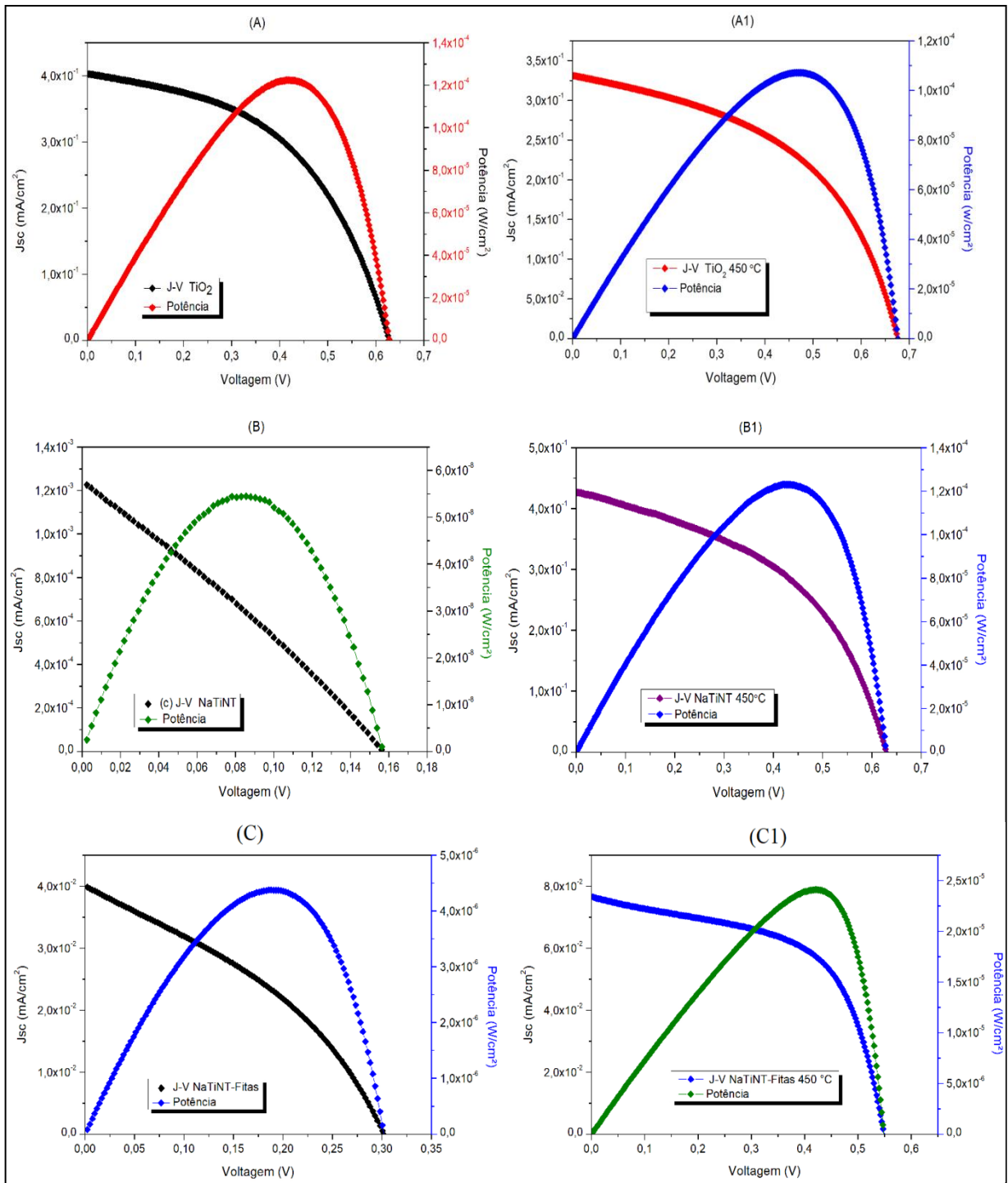


Fonte: Próprio autor (2017)

4.3.2 Caracterização fotoeletroquímica das células construídas com filmes de TiO₂, NaTiNT e NaTiNT-Fitas com e sem tratamento térmico

Os filmes depositados por eletroforese e sensibilizados pelo corante N719 fizeram as funções de eletrodos de trabalho nas células solares sensibilizadas por corantes. A construção dessas células ocorreu como descrita na *secção 4.4.3* e foram caracterizadas de acordo com as condições apresentadas na *secção 4.3.5*. As Figuras 4.8 ((A), (A1), (B), (B1), (C), (C1)) apresentam as curvas densidade de corrente-tensão (J-V) das células estudadas nesta primeira etapa do trabalho. Já a Tabela 4.4 apresenta os principais parâmetros fotoeletroquímicos extraídos dessas células.

Figura 4.8 – Curvas J-V: (A) TiO_2 , (A1) TiO_2 -450 °C, (B) NaTiNT, (B1) NaTiNT-450 °C, (C) NaTiNT-Fitas e (C1) NaTiNT-Fitas-450 °C



Fonte: Próprio autor (2017)

Tabela 4.4 – Parâmetros fotoeletroquímicos da célula: (A) TiO₂, (A1) TiO₂-450 °C, (B) NaTiNT, (B1) NaTiNT-450 °C, (C) NaTiNT-Fitas e (C1) NaTiNT-Fitas-450 °C

Parâmetros elétricos / Células	Jsc(mA /cm ²)	Voc (V)	FF(%)	Rs	Rp	Irradiância (mW/cm ²)	η(%)
(A)	0.4028	0.6274	48,5	364,7 Ω	7,7 kΩ	100	0,122
(A1)	0.3310	0.6762	48,0	388,5 Ω	7,8 kΩ	100	0,107
(B)	0.0012	0.1562	28,5	88,1 kΩ	140,6 kΩ	100	0,0000547
(B1)	0.4269	0.6298	45,9	331,5 Ω	4,5 kΩ	100	0,123
(C)	0.0398	0.3027	36,4	2,6 kΩ	12,4 kΩ	100	0,0043
(C1)	0.0765	0.5493	57,4	938,5 Ω	25,7 kΩ	100	0,0241

Fonte: Próprio autor (2017)

Os dados da Tabela 4.4 mostram que, exceto para a célula com TiO₂, houve um aumento nas eficiências das células após o tratamento térmico. Foram verificados aumentos expressivos nos parâmetros de corrente e tensão para as células contendo NaTiNT e NaTiNT-Fitas após o tratamento térmico. O aumento da resistência série Rs provoca a redução nas correntes extraídas das células. É possível inferir que a redução do fator de forma (FF) está associada ao aumento de Rs e à redução da resistência paralela Rp, e conseqüentemente a redução nas eficiências das células. Estes parâmetros foram favoráveis após o aquecimento dos filmes.

A eficiência da célula com TiO₂ teve uma leve redução após o tratamento térmico. Isso se deve, possivelmente, a uma maior compactação do filme, o que leva a redução dos poros e uma menor adsorção de corante. Esta redução nos poros e também da capacidade de adsorção de corante faz provocar uma menor fotogeração de corrente na célula. O mesmo não ocorreu para os TiNTs, pois, estes possuem áreas superficiais bem maior que as nanopátículas de TiO₂, mesmo após o tratamento térmico.

Portanto, as eficiências muito próximas entre as células com o filme de TiO₂ com o tratamento térmico e sem este tratamento podem ter ocorrido devido às poucas mudanças na nanoestrutura após o aquecimento à 450 °C. Com o aquecimento, o filme de TiO₂ ganhou em interconexões dos grãos, porém, perdeu em porosidade. Como pode ser visto nos resultados de DRX, MEV e UV-Vis, não houve mudanças significativas na estrutura e bem menos, aumento de absorção na região do visível.

A menor e maior eficiência foi verificada para o filme com NaTiNT, antes e após o tratamento térmico, respectivamente. Este aumento significativo pode está relacionado com a redução da resistência elétrica no filme, maior difusão dos elétrons e conseqüentemente menor recombinação de carga. A evaporação de água nos interstícios do nanotubos também favoreceu ao transporte de elétrons. Pois, os grupos OH⁻ responsáveis pela difusão de íons H⁺ nos nanotubos, evaporaram com o aquecimento. Sugere-se que a corrente produzida por esses íons vão de encontro à corrente fotogerada pela célula.

A análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada, nesta primeira etapa do trabalho, com o objetivo de estudar a resistência ao transporte e transferência de cargas relacionada com a recombinação de elétrons nas interfaces Semicondutor/corante/eletrólito. Foram analisadas as células contendo os filmes antes e após o tratamento térmico. As condições utilizadas foram descritas na *secção 4.3.5*. As Figuras 4.9 (A, A1) 4.10 (B, B1) e 4.11 (C, C1) mostram os diagramas de Nyquist das células obtidos experimentalmente já ajustados aos espectros calculados por meio dos circuitos equivalentes. Os circuitos equivalentes utilizados estão apresentados nas Figuras (4.9, 4.10 e 4.11). Esses circuitos também podem ser vistos na Figura 4.13 Apêndice (A).

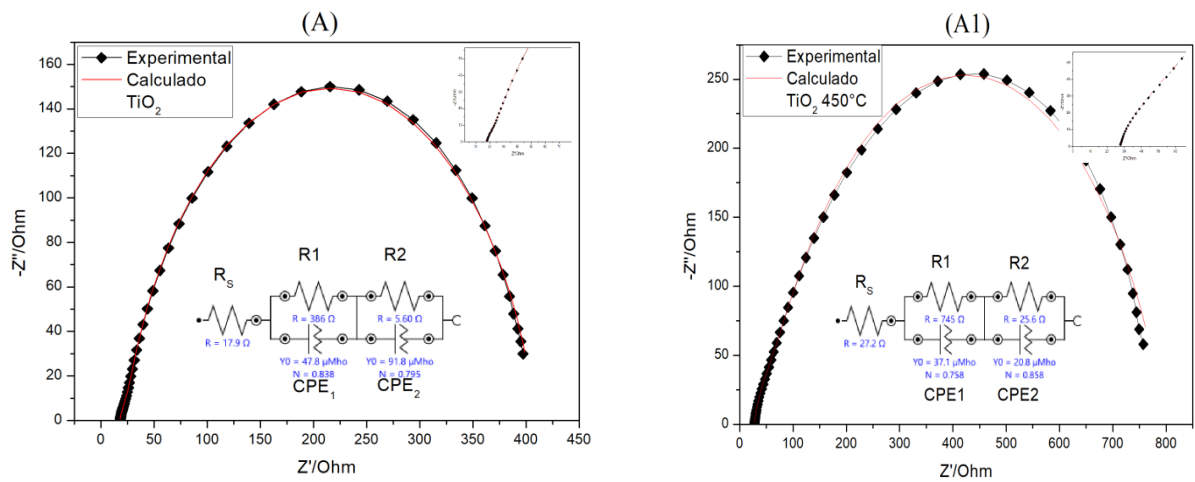
Nas imagens de impedâncias a interseção no eixo real em alta frequência é a resistência de série ôhmica (R_s) que estão, também, apresentadas nos “*inserts*” das Figuras. CPE1 e CPE2 são os elementos de fases constante referentes aos primeiros arcos e aos segundos arcos, respectivamente. O elemento de fase constante (CPE) é frequentemente usado como substituto do elemento de capacitor para ajustar o comportamento da impedância referente à dupla camada elétrica, quando esta não se comporta como um capacitor ideal. O CPE é definido matematicamente como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^N \quad (4.6)$$

onde, Y_0 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).³⁰

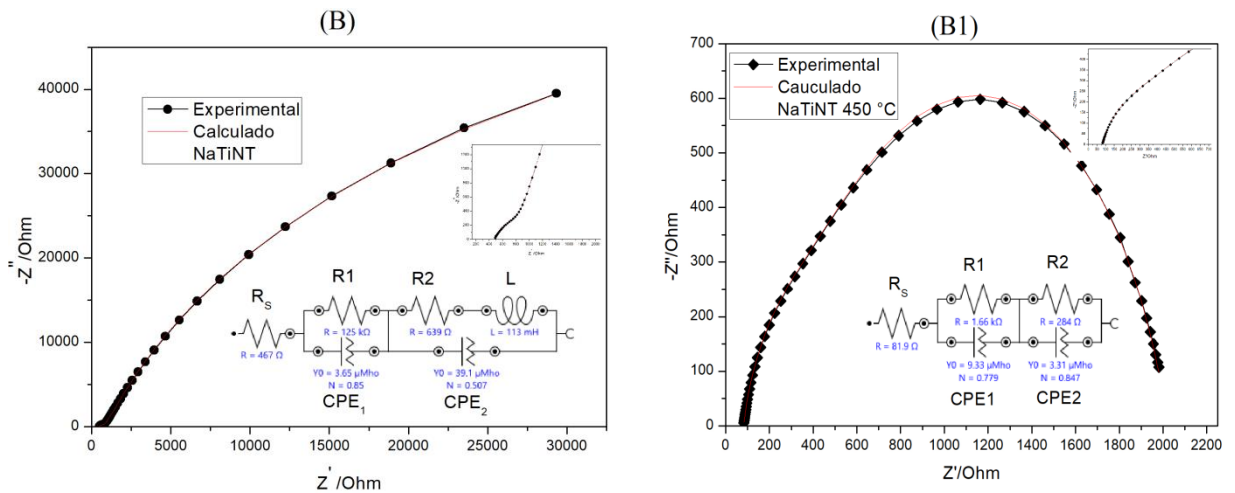
Os diagramas de Nyquist obtidos mostram dois semicírculos, um com menor circunferência situado em regiões de maior frequência que está relacionado à transferência de carga na interface contraeletrodo/eletrólito (R_1) e outro com uma circunferência maior situado em regiões de menor frequência, este é relacionado à transferência de carga na interface Semicondutor/corante/eletrólito (R_2).³¹

Figura 4.9 – Diagramas Nyquist das Células com: (A) TiO_2 e (A1) TiO_2 -450 °C



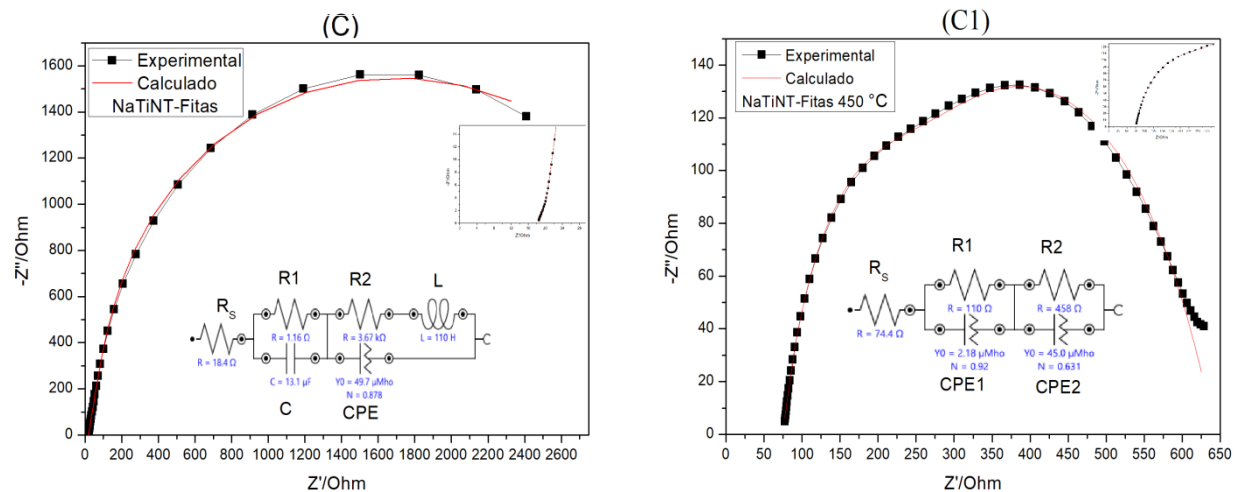
Fonte: Próprio autor (2017)

Figura 4.10 – Diagramas Nyquist das Células com: (B) NaTiNT e (B1) NaTiNT-450 °C.



Fonte: Próprio autor (2017)

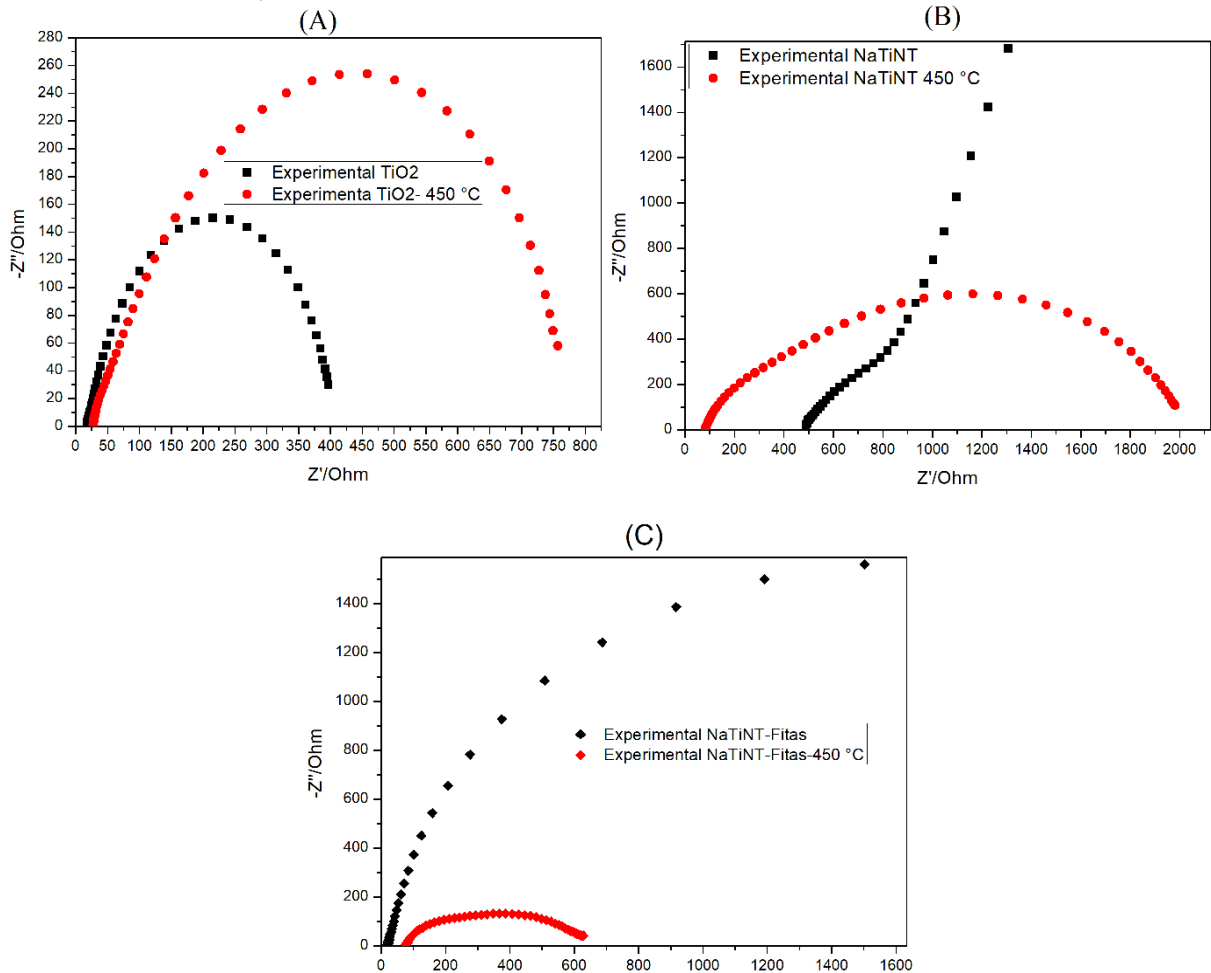
Figura 4.11 – Diagramas Nyquist das Células com: (C) NaTiNT e (C1) NaTiNT-Fitas-450 °C



Fonte: Próprio autor (2017)

As Figuras 4.12 ((A), (B), (C)) mostram os diagramas Nyquist sobrepostos, onde é possível observar as reduções nos diâmetros dos semicírculos referentes às células contendo os filmes de NaTiNT e NaTiNT-Fitas após o tratamento térmico. Essas reduções, principalmente, para o segundo arco referente à R2 no circuito estão associadas à melhoria no transporte de elétrons nos filmes semicondutor. Por outro lado, é possível analisar na amostra contendo TiO₂ após o tratamento térmico que houve um aumento nos diâmetros dos arcos referentes à R2 o que leva a sugerir de que houve uma redução no transporte de elétrons para este material.

Figura 4.12 – Diagramas Nyquist sobrepostos das células: A) TiO₂/TiO₂-450 °C, B) NaTiNT/NaTiNT-450 °C e C) NaTiNT-Fitas/NaTiNT-Fitas-450 °C



Fonte: Próprio autor (2017)

Tabela 4.5 – Parâmetros para os elementos de circuito das Células TiO_2 (A), TiO_2 -450 °C (A1), NaTiNT (B), NaTiNT-450 °C (B1), NaTiNT-Fitas (C) e NaTiNT-Fitas-450 °C (C1)

Célula	R_s	R1	CPE1		R2	CPE2	
			$Y_0(\mu\text{Mho})$	N		$Y_0(\mu\text{Mho})$	N
A	17,9 Ω	386,0 Ω	47,8	0,838	5,60 Ω	91,8	0,795
A1	27,2 Ω	745,0 Ω	37,1	0,758	25,6 Ω	20,8	0,858
B	467 Ω	125,0 k Ω	3,65	0,85	639,0 Ω	39,1	0,507
B1	81,9 Ω	1,66 k Ω	9,33	0,779	284,0 Ω	3,31	0,847
C	18,4 Ω	1,16 Ω	13,1 μF	-	3,67 k Ω	49,7	0,878
C1	74,4 Ω	110,0 Ω	2,18	0,92	458,0 Ω	45,0	0,631

Fonte: Próprio autor (2017)

Observando os dados da Tabela 4.5 é perceptível os decréscimos nas resistências R_s , R_1 e R_2 para as células contendo as nanoestruturas de titanato NaTiNT e NaTiNT-Fitas, após o tratamento térmico. Essas reduções nas resistências de transporte e transferência de cargas favorecem ao aumento na fotocorrente gerada pelas células. Este aumento se dá, principalmente, pela redução nas recombinações de elétrons nas interfaces semicondutor/eletrólito. As reduções nas resistências podem ter ocorrido, também, pela eliminação dos defeitos produzidos pelos grupos OH^- nos filmes de titanato após o tratamento térmico. Além do mais, a redução nos *band gaps* verificados anteriormente proporciona uma maior condução eletrônica.

Portanto, todos esses fatores supracitados fizeram com que as células contendo os titanatos obtivessem aumentos em suas eficiências, após o tratamento térmico. Já para a célula contendo o TiO_2 , houve um pequeno acréscimo nas resistências associadas a transferência de carga. Isto pode ter ocorrido devido à redução dos poros no filme de TiO_2 após o tratamento térmico que ocasionou uma menor adsorção de corante. Para esta célula a eficiência teve um leve decréscimo devido à redução na transferência de cargas e transporte de elétrons. As relativas baixas correntes das células estudadas estão associadas a uma baixa injeção de elétrons na banda de condução das nanoestruturas semicondutoras que podem ser aumentadas inserindo materiais capazes de coletar esses elétrons de forma mais eficiente.

4.4 Conclusão

As nanoestruturas NaTiNT e NaTiNT-Fitas foram obtidas com sucesso por meio do método hidrotérmico alcalino. As nanoestruturas de TiO₂, NaTiNT e NaTiNT-Fitas estudadas neste capítulo do trabalho tiveram suas dispersões e deposições sobre substrato de FTO bem sucedidas através da técnica de eletroforese. Estas estruturas foram caracterizadas na forma de pós e de filmes e mostraram estruturas e morfologias características de nanoesferas, nanotubos e nanofitas.

Os filmes contendo as nanoestruturas de TiO₂, NaTiNT e NaTiNT-Fitas antes e após o tratamento térmico tiveram redução em suas espessuras após o tratamento térmico. Provavelmente essas reduções ocorreram devido à evaporação do solvente adsorvido, o que provocou uma maior compactação dos filmes.

Os deslocamentos dos espectros de absorção dos filmes para as regiões próximas do visível, após o tratamento térmico mostraram-se evidentes para as nanoestruturas de NaTiNT e NaTiNT-Fitas, provavelmente devido às mudanças estruturais ocorridas após o colapso dessas nanoestruturas. O tratamento térmico provocou a redução dos *band gaps* destas nanoestruturas fazendo-as absorver mais, próximo do visível.

As caracterizações fotoeletroquímicas forneceram os principais parâmetros para extrair as eficiências dos dispositivos fotovoltaicos. Os resultados das curvas J-V das células mostraram que a célula contendo o filme com NaTiNT após o tratamento térmico foi a que apresentou melhor evolução na eficiência. Esta evolução se deu devido às reduções nas resistências parasíticas desta célula. As análises de impedâncias para as nanoestruturas de NaTiNT mostraram que este filme teve suas resistências de transferência e transporte de cargas reduzidas. Essas reduções estão associadas, principalmente, à evaporação dos grupos OH⁻ e vacâncias de oxigênio responsáveis pela difusão dos íons H⁺ e produção de correntes contrária à corrente fotogerada pela célula.

Por fim, os estudos preliminares mostraram as possibilidades de estes materiais serem capazes de contribuir futuramente para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiência.

REFERÊNCIAS

1. IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, 1991.
2. KASUGA, T., HIRAMATSU, M., HOSON, A., SEKINO, T., NIIHARA, K. **Adv. Mater.** v.11, p.1307,1999.
3. LAN, Y., GAO, X., ZHU, H., ZHENG, Z., YAN, T., WU, F., RINGER, S.P., SONG, D. **Adv. Funct. Mater.** v.15, p.1310, 2005.
4. MENG, X.D., WANG, D.Z., LIU, J.H., ZHANG, S.Y. **Mater. Res. Bull.**v.39, p.2163, 2004.
5. BAVYKIN, D V., WALSH, F. C., FRANK, C. Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. **Article in Advanced Materials**, October , 2006.
6. SYLWIA, Mozia, EWA, Borowiak Palen, JACEK, Przepiorski, BARBARA, Grzmil, TOMOKI,Tsumura, MASAHIRO, Toyoda, JOANNA, Grzechulska Damszel, ANTONI,W. Morawski. Physico-chemical properties and possible photocatalytic applications of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids.** v.71, p.263–272, 2010.
7. ZEIT, Für Tekn. **The Kubelka-Munk Theory of Reflectance**, Kubelka and Munk Physik, v.12, p.593, 1931.
8. THORNE, A., KRUTH, A., TUNSTALL, D., IRVINE, J.T.S., ZHOU, W. **J. Phys. Chem. B**, v.109, p.5439, 2005.
9. DITTRICH, T., WEIDMANN, J., TIMOSHENKO, V.Y., PETROV, A.A., KOCH, F., LISACHENKO, M.G., LEBEDEV, E. **Mater. Sci. Eng. B.** v.489, p.69–70, 2000.
10. WU, D., CHEN, Y., LIU, J., ZHAO, X., LI, A., MING, N. **Appl. Phys. Lett.** v.87, p.112-501, 2005.
11. CARMO, Felipe Félix. **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, Fortaleza, 2016.
12. MA, R., SASAKI, T., BANDO, Y. **Chem. Commun**, p.948, 2005.
13. BAVYKIN, D.V., LAPKIN, A.A., PLUCINSKI, P.K., FRIEDRICH, J.M., WALSH, F.C. **J. Catal.** v.235, p.10, 2005.
14. SUGIMOTO, W., TERABAYASHI, O., MURAKAMI, Y., TAKASU, Y. **J. Mater.Chem.** v.12, p.3814, 2002.
15. FERREIRA, Odair Pastor. Unveiling the Structure and Composition of Titanium Oxide Nanotubes through Ion Exchange Chemical Reactions and Thermal Decomposition

- Processes. **J. Braz. Chem. Soc.** v.17, p.393-402, 2006.
16. EDISSON, Morgado Jr, BOJAN, A. Marinkovic, PAULA, M. Jardim, MARCO, A.S. de Abreu, FERNANDO, C. Rizzo. Characterization and thermal stability of cobalt-modified 1-D nanostructured trititanates. **Journal of Solid State Chemistry.** v.182, p.172–181, 2009.
 17. SOUZA, Antonio Paulo Santos *et al.* Photoelectrodes with titanate nanotubes sensitized by mesoporphyrin derivative from cashew nut shell. **Matéria (Rio J).** v.24, n.1, 2019.
 18. SOLARONIX MATERIALS, Innovative Solutions for Solar Professionals, Ver 050514DM © Solaronix SA. Acesso em: www.solaronix.com, Abr. 2014.
 19. CAO, G. **J. Phys. Chem. B,** v.108, p.921, 2004.
 20. BESRA, L., LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science.**v.52 p.1-61, 2007.
 21. FERREIRA, Odair Pastor. Nanotubos e Nanobastões de Óxidos e Sulfetos de Metais de Transição Obtidos via Sistemas Bidimensionais (Lamelares): **Preparação, Caracterização e Propriedades.** Tese de Doutorado (2006). Campinas-SP, 2006.
 22. EDISSON, Morgado Jr, BOJAN, A. Marinkovic, PAULA, M. Jardim, MARCO, A.S. de Abreu, FERNANDO, C. Rizzo. Characterization and thermal stability of cobalt-modified 1-D nanostructured trititanates. **Journal of Solid State Chemistry.** v.182, p.172-181, 2009.
 23. DRESSELHAUS, M.S., LIN, Y.M., RABIN, O., JORIO, A., SOUZA, Filho A.G., PIMENTA, M.A., SAITO, R., SAMSONIDZE, Ge.G., DRESSELHAUS, G. Nanowires and nanotubes. **Materials Science and Engineering,** 2003.
 24. MORGADO, E. Jr. **Estudo de titanatos nanoestruturados obtido por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino.** Tese de Doutorado (2007) Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, 2007.
 25. ALESSANDRA L.A., ANDRIELY, B., ANELISE, B., CRISTIANE, V., DANIELA, V. **Espectroscopia Raman,** 2006.
 26. THIAGO, J. F. **Especialista de Produto PerkinElmer do Brasil.** São Paulo, 2010.
 27. GIAROLA, M., SANSON, A., MONTI, F., MARIOTTO, G., BETTINELLI, M., SPEGHINI, A., SALVINO, G. **Nature Mater, Science, Phys. Rev. B,** v.81, p.174305, 2010.
 28. JING, W, Z. *et al.* TEM Study on the Formation Process of TiO₂ Nanotubes. **Chinese Chemical Letters.** v.14, p.419 – 422, 2003.
 29. GHAZI, M. Abed, ABDULKAREEM, M. A. ALSAMMARRAIE, Basim I. Al-Abdaly. Cr Gd co-doped TiO₂ Nanoribbons as Photoanode in Making Dye Sensitized Solar Cell, **Nanoscience and Nanometrology.** v.3, p.27-33, 2017.

30. 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.
31. 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.

5 ANÁLISE DE DESEMPENHO DE CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE COM ELETRODOS DE FILMES FINOS DE SnO₂ DEPOSITADOS POR ELETROFORESE

Neste capítulo, filmes de SnO₂ foram eletroforeticamente depositados em substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Os filmes produzidos resultaram em múltiplas camadas de SnO₂ puro como único componente. Esta morfologia foi ajustada modificando o tempo de deposição. Os filmes finos de SnO₂, após tratamento térmico à 450 °C, foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os filmes depositados foram aplicados como eletrodos em células solares sensibilizadas por corantes (CSSCs). O desempenho das células foi estudado usando curvas de densidade de corrente (J) versus tensão (V), Impedância Fotoeletroquímica e medidas de eficiência quântica externa da sigla em inglês (IPCE). A análise por MEV/EDS demonstrou a morfologia mesoporosa dos filmes de SnO₂ e a presença exclusiva do SnO₂ corroborando com os resultados de DRX. Foram contruídos cinco dispositivos fotovoltaicos com cinco amostras dos filmes de SnO₂ depositados em múltiplas camadas e diferentes tempo de deposição. Para o tempo mais elevado de deposição, diminuiu-se a eficiência quântica externa (IPCE) e de conversão de energia (η). A melhor célula apresentou os seguintes parâmetros: tensão de circuito aberto $V_{oc} = 0,64$ V, densidade de corrente de curto-circuito $J_{sc} = 14,26$ mA / cm², fator forma $FF = 42,3\%$ e eficiência de conversão de energia $\eta = 3,89\%$.

5.1 Introdução

As células solares sensibilizadas por corante são consideradas promessas de fontes futuras de energia devido às suas atraentes características, como baixo custo de produção, alta eficiência, transparência e várias cores. A maioria das células solares sensibilizadas por corantes utiliza eletrodos nanoporosos feitos de TiO₂.¹⁻⁵ No entanto, algumas aplicações exigem que o potencial da banda de condução do eletrodo nanoporoso seja mais positivo do que o do TiO₂.⁶⁻⁸ O dióxido de estanho (SnO₂) é um dos poucos semicondutores de largo *gap* que mantêm esta propriedade. O SnO₂ tem duas vantagens em relação ao TiO₂ e certas vantagens intrínsecas, como maior condutividade elétrica (100-200 cm²V⁻¹S⁻¹) e posição de banda de condução positiva maior do que o TiO₂.⁹ Seu potencial de banda de

condução é cerca de 0,4 V mais positivo do que o TiO_2 .⁹ Pesquisas sobre células solares sensibilizadas por corantes baseadas em eletrodos de nanopartículas de SnO_2 mostram baixa eficiência de conversão de luz em potência.¹⁰⁻¹³ A baixa eficiência está em parte relacionada às propriedades intrínsecas do SnO_2 . Uma das deficiências do eletrodo de SnO_2 é a pequena diferença de energia entre o potencial da banda de condução e o potencial redox de $\text{I}^- / \text{I}^3^-$, resultando em fraca fotovoltagem. Além disso, em comparação com o TiO_2 , a recombinação de elétrons é de 2 a 3 ordens de grandezas mais rápida tanto com as moléculas de corantes oxidizados quanto com o I^3^- no eletrólito. A absorção do corante também é baixa devido ao baixo ponto isoelétrico. O Trabalho com CSSCs mostra que elas são extremamente sensíveis às condições de preparação, como o método de preparação da pasta, a espessura do filme, bem como o tamanho e a morfologia da camada ativa¹⁴⁻¹⁶, por exemplo, o grupo de pesquisa Toupance¹⁴ trabalhou com tamanho e forma de nanopartículas de SnO_2 para aumentar a eficiência. Yang and *et al*¹⁶ fizeram algumas pesquisas sobre a camada de filme de SnO_2 . O SnO_2 como um importante semicondutor de largo *gap* do tipo n (por exemplo = 3,64 eV, 330 K) com uma grande energia de ligação eletrônica de 130 mV tem uma vasta gama de aplicações, tais como dispositivos sensoriais de gás e umidade^{17,18} materiais de eletrodos de íons de lítio¹⁹ células solares²⁰ e dispositivos emissão de campo²¹. Existem vários métodos de sínteses físicos-químicas de nanoestruturas de SnO_2 incluindo sol gel²², deposição química de vapor²³, evaporação térmica²⁴ e aquecimento por microondas²⁵. Até agora, síntese de SnO_2 em várias formas, incluindo nanofios²⁶, nanotubos²⁷, nanofolhas²⁸ nanoesferas²⁹, já foram relatadas.

Neste capítulo, filmes finos com nanopartículas de SnO_2 comercial foram fabricadas sobre FTO por um método simples de obtenção, a eletroforese. A morfologia do filme pode ser controlada pela voltagem aplicada e tempo de deposição do filme. Esta síntese tem muitas vantagens tais como homogeneidade do filme formado e sua rápida velocidade de formação. Além disso, o método não requer equipamentos tão sofisticados e permite a deposição do filme sobre diferentes superfícies e texturas. Esses filmes foram caracterizados morfologicamente, composicional e estruturalmente. Os fotoanodos desenvolvidos com esses filmes foram aplicados nas CSSCs, e os resultados demonstraram uma potencial aplicação desta técnica, no desenvolvimento de fotoanodos de SnO_2 puro, para células de alto rendimento.

5.2 Materiais e métodos

Para o desenvolvimento deste capítulo necessitou-se dos seguintes materiais e reagentes presentes em laboratórios.

Tabela 5.1 – Lista de reagentes

Reagentes	Procedência
Vidro condutor FTO	Solaronix [®]
Água deionizada	LAFFER
SnO ₂ (99,9%)	Merck
Acetona	Dinâmica
Álcool isopropílico	Dinâmica
Iodo ressublimado	VETEC
Contra-eletrodo de Platinizado	Solaronix [®]
<i>Iodolyte</i> AN-50	Solaronix [®]
<i>Ruthenizer</i> 535-bisTBA	Solaronix [®]
Álcool etílico	Dinâmica
Recipiente para eletroforese	LAFFER
Fonte de eletroforese	Kasvi

Fonte: Próprio autor (2019)

5.2.1 Preparação dos eletrodos com SnO₂

O método de preparação dos eletrodos contendo as nanopartículas de SnO₂ comercial assemelha-se à metodologia utilizada no capítulo anterior para o TiO₂. Inicialmente, uma área maior do substrato de FTO recebeu as nanopartículas de SnO₂ pelo processo de eletroforese como ilustrado na Figura 5.1. Em seguida, a partir desta área, foi delimitada uma área efetiva que seria, posteriormente, utilizada na fabricação dos dispositivos estudados.

5.2.3 Equipamentos e técnicas experimentais

5.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X(EDX)

As medidas de MEV e EDX foram realizadas usando o microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (Quanta FEG 50) com um detector EDX conectado. Este equipamento pertence à Central Analítica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

5.2.3.2 Difração de raios X (DRX)

As medições de difração de raios X foram feitas usando um difratômetro, modelo PAnalytical com variação angular (2θ) entre 10 e 100°, um passo de 0,013°, e uma corrente e tensão de 40 mA e 40 kV, respectivamente, aplicadas na ampola de coalto (Co-K α , 0.178 nm). Este equipamento pertence à Central Analítica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

5.2.3.3 Espectrofotometria nas regiões do ultravioleta e visível

Para a análise de espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Visível foi utilizado um equipamento espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 com esfera integradora ISR-2600Plus, à temperatura ambiente. O equipamento foi ajustado no modo refletância, com os dados coletados sendo posteriormente convertidos em dados de absorbância pelo método descrito na *secção 4.1.2*. Este equipamento pertence à Central Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará.

5.2.3.4 Caracterização Fotoeletroquímica das Células Solares

As curvas de corrente (J) x potencial (V) foram obtidas utilizando potenciostato Autolab (Metrohm) conectado a um Fotokit. Todas as medidas foram feitas sob iluminação de Led (*Light Emitting Diode*) branco neutro. Em todas as medidas, a irradiância foi calibrada para potência próxima de 100 mW/cm².

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas utilizando o software

FRA (*Frequency response analyzer*). Durante as medidas, as células permaneceram sob iluminação. Os experimentos foram realizados sob aplicação de potencial de circuito aberto (Voc) com amplitude de perturbação de 10 mV, em uma faixa de frequência de 100 kHz a 1,0 Hz. Por fim, as medidas de eficiência quântica externa foram realizadas em um equipamento Oriel cornerstone 130 com monocromador de 1/8 m. Estes equipamentos pertencem à Universidade Federal do Ceará.

5.2.4 Deposição Eletroforética

5.2.4.1 Limpeza dos substratos

Todos os filmes contendo as nanoestruturas foram depositados em substrato de vidro condutor (FTO-Solaronix) com resistência variando de 16,0–27,0 Ω/cm^2 . Os substratos foram previamente limpos utilizando os seguintes solventes: água deionizada, acetona e álcool isopropílico, nesta ordem. Os substratos condutores foram mantidos imersos por 15 minutos em banho de ultrassom, em cada solvente.

5.2.4.2 Deposição das nanopartículas de SnO_2 sobre FTO por eletroforese

Neste capítulo foram preparadas cinco amostras dos filmes contendo as nanopartículas de SnO_2 comercial depositadas sobre FTO e tratadas termicamente à 450° C por 30 minutos. Todas essas metodologias de suspensão dos materiais foram alçadas após vários testes de otimização dos experimentos.

Para deposição eletroforética dos filmes de SnO_2 , utilizou-se uma fonte de eletroforese com as mesmas especificações citadas no capítulo precedente. Para melhor apresentação dos resultados as amostras tiveram as seguintes nomenclaturas: **amostra 1** (filme de SnO_2 com tempo total de deposição de 3 minutos), **amostra 2** (filme de SnO_2 com tempo total de deposição de 4 minutos), **amostra 3** (filme de SnO_2 com tempo total de deposição de 5 minutos), **amostra 4** (filme de SnO_2 com tempo total de deposição de 6 minutos) e **amostra 5** (filme de SnO_2 com tempo total de deposição de 7 minutos). Em cada amostra, os primeiros dois minutos não são contínuos, há uma pausa no processo de eletroforese a cada minuto. Isto garantiu que os filmes fossem depositados em múltiplas camadas e reduzissem as inconvenientes rachaduras em suas superfícies.

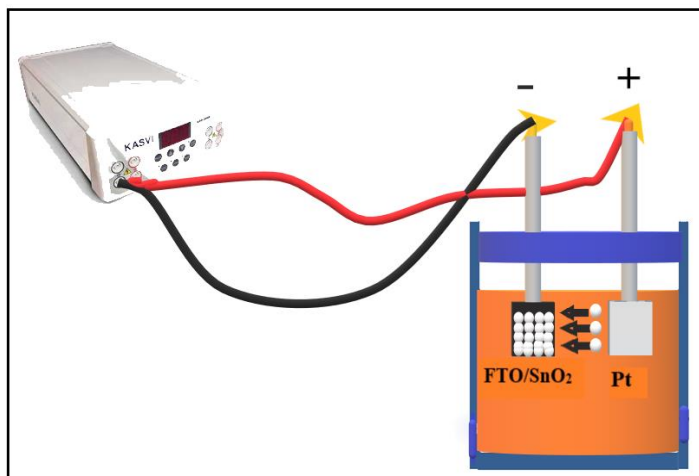
Para uma dispersão e deposição bem sucedida dos materiais, as nanoestruturas de

SnO₂ apresentaram os seguintes métodos de preparação:

Para uma adequada dispersão e deposição de SnO₂ puro sem utilizar qualquer surfactante ou aditivo, 0,04 g deste material, comercial, foi adicionado em uma solução de 30 mL de álcool isopropílico e 10 mL de acetona. Em seguida, acrescentou-se a esta solução, 15 mL de uma solução contendo iodo e acetona. A solução final passou, então, por agitação magnética (30 minutos) e banho ultrassônico (30 minutos) até pH (5 ~ 6). Neste processo ocorreu a reação de iodo e acetona na solução semelhante ao citado no capítulo anterior.

Após banho ultrassônico, a suspensão contendo a dispersão de SnO₂ foi colocada em um recipiente para eletroforese. O vidro comercial com FTO foi utilizado como cátodo e uma lâmina de platina comercial, como anodo. Os eletrodos foram mantidos paralelamente a uma distância, entre si, de 1,0 cm. A deposição eletroforética foi realizada a uma tensão constante de 80 V e o tempo de deposição para cada amostra se deu da forma como descrito no início desta subseção. As áreas dos filmes depositados foram de aproximadamente 1,0 cm². Posteriormente esta área foi delimitada para 0,25 cm² para camada ativa da célula solar. A Figura 5.1 mostra uma ilustração do processo, utilizado, para deposição por eletroforese.

Figura 5.1– Ilustração do processo de deposição eletroforética



Fonte: próprio autor (2019)

Após as deposições as cinco amostras foram termicamente tratadas à 450 °C (30 °C/min) durante 30 minutos para melhor interconexão das nanoestruturas. A Figura 5.2 mostra como ficam os filmes após o processo de deposição.

Figura 5.2 – Filmes de SnO₂ depositados por EPD

Fonte: próprio autor (2019)

Por fim, os filmes depositados por eletroforese foram preparados para serem utilizados como fotoanodos de células solares sensibilizadas por corante como detalhado a seguir.

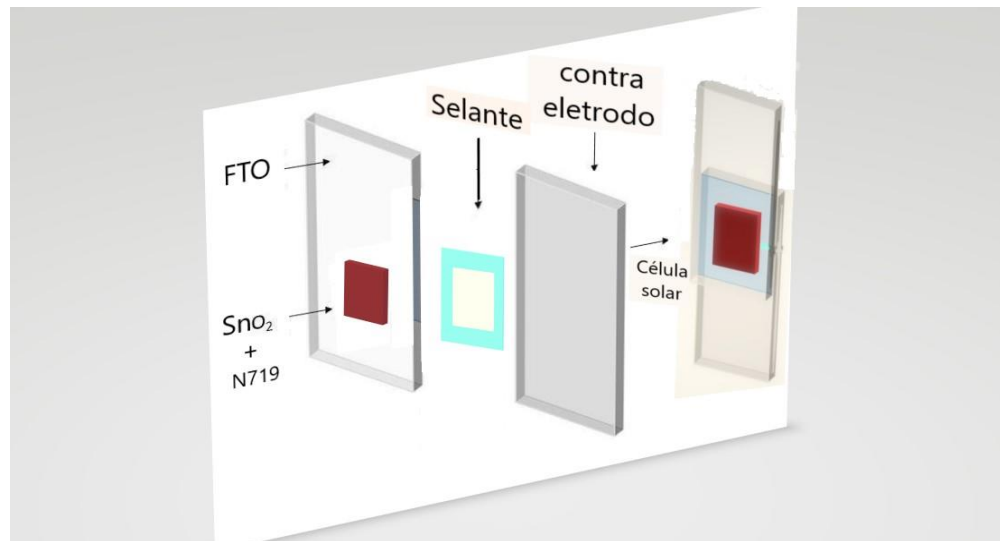
5.2.5 Construção das células solares sensibilizadas por corante

As montagens das células tiveram o procedimento semelhante ao apresentado no capítulo anterior, uma vez que se visa um menor número de variáveis para um maior controle experimental. As diferenças ficaram por parte da natureza e da área da camada fotoativa (SnO₂-corante).

As Células solares com área ativa de 0,25 cm² foram construídas utilizando as **amostras (1, 2, 3, 4 e 5)** mencionadas anteriormente.

As amostras contendo as nanopartículas de SnO₂, após tratamento térmico, também permaneceram imersas em uma solução etanólica (3×10^{-4} mol L⁻¹) do corante “*Ruthenizer 535-bisTBA*” (N719)³⁰ por 24 horas. Posteriormente, os filmes foram lavados em etanol para retirada do corante concentrado na superfície devido a sua adsorção incompleta. Após seco, em ar ambiente, cada eletrodo foi posto em contato por meio de um eletrólito de par redox (iodeto/ tri-iodeto) comercial,³⁰ com um contraeletrodo³⁰, também comercial, contendo uma fina camada de platina depositada sobre FTO. O selante comercial³⁰ foi utilizado para, principalmente, evitar o vazamento do eletrólito das células. A Figura 5.3 mostra um esquema de montagem do dispositivo fotovoltaico.

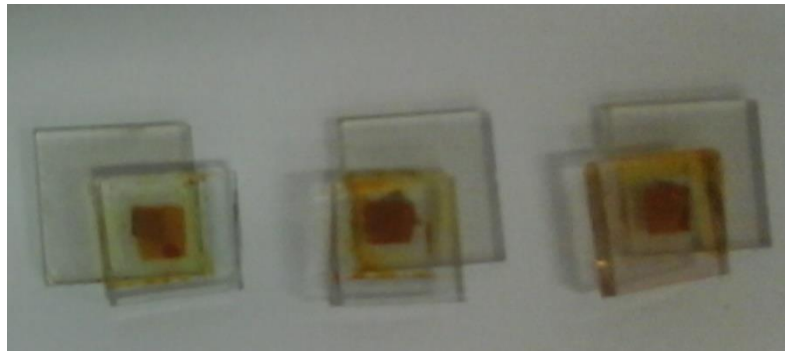
Figura 5.3 – Esquema de montagem da célula



Fonte: próprio autor (2019)

A Figura 5.4 mostra a imagem de como ficaram alguns dos dispositivos após suas montagens.

Figura 5.4 – Imagens dos dispositivos fotovoltaicos montados



Fonte: próprio autor (2019)

Por fim, todos os dispositivos fotovoltaicos foram caracterizados seguindo as condições descritas na subseção 5.2.3.4.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Síntese dos filmes de SnO₂

O método utilizado na deposição dos filmes de SnO₂ por eletroforese já é bastante utilizado em diversas áreas do conhecimento que envolve separação de cargas. Contudo, como a reação é conduzida em ambiente fechado impossibilita um conhecimento detalhado do mecanismo de formação destes filmes. Um maior controle na carga das nanopartículas dispersas no processo de eletroforese pode ser obtido pelo controle do potencial zeta das nanopartículas em dispersão, o que favorece uma deposição mais homogênea dos filmes.

Nesta tese não foi calculado o potencial zeta das dispersões, no entanto, pode-se constatar uma característica de bastante regularidade nos filmes depositados, o que sugere um potencial zeta adequado obtido com o método de preparação do dispersante utilizado nesta tese. Percebe-se nas imagens por MEV, em todas as amostras, que tal regularidade nas superfícies dos filmes vai diminuindo à medida que aumenta o tempo de deposição. Isto se deve ao fato de que nem todas as partículas dispersas estão igualmente carregadas fazendo com que se movam até o substrato com diferentes velocidades, favorecendo a formação de pequenos aglomerados. Além disso, as primeiras camadas depositadas funcionam como blindagens do substrato de FTO para partículas subsequentes, reduzindo assim, a força de atração entre o eletrodo e as nanopartículas.

5.3.2 Análise por Difração de raio X

A identificação da fase cristalina do SnO₂ nas formas de pó e filme, tratados termicamente à 450 °C, foram realizadas nas amostras através de medidas de Difração de raio-X, e seus parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento de Rietveld com auxílio do software GSAS. A caracterização estrutural do SnO₂ na forma de filme foi realizada na **amostra 4** e comparada a caracterização estrutural na forma de pó a fim de verificar se houve mudanças significativas nas estruturas.

Tanto a caracterização estrutural do SnO₂ nas formas de pó e filme, tratados termicamente, quanto a caracterização morfológica mostraram pequenas variações nos tamanhos médio de cristalito. O tamanho médio de cristalito das amostras na forma de pó e de filme foi realizado considerando os picos mais intensos para uma mesma posição de largura à meia altura, FWHM (do inglês *full width at half maximum*). A análise dos difratogramas e os

resultados dos refinamentos mostram pequenas variações nos parâmetros de rede do pó de SnO₂ em relação ao filme deste material como mostra a Tabela 5.2. Além disso, verifica-se a preservação da fase rutilo nos materiais estudado. As pequenas diferenças nos valores dos parâmetros de rede das medidas experimentais em relação às medidas da literatura (ICSD) ocorrem nas últimas casas decimais e estão associadas à preparação das amostras e aos parâmetros instrumentais. No entanto, as pequenas diferenças nestes parâmetros quando ocorrem entre as amostras de SnO₂ na forma de pó e filme podem estar relacionadas à disposição espacial das nanopartículas na forma de filme. Outros parâmetros, tais como densidade e volume, também podem ser vistos na Tabela 5.2, e seus valores se mostram bastante consistente com a literatura. Os parâmetros de confiança para um bom refinamento são representados pelos valores de R-WP e χ^2 que devem estar nos limites de 20% e 1, respectivamente.

A partir dos difratogramas das Figuras 5.5 ((A) e (B)) percebe-se as semelhanças entre os padrões de difração de ambas as formas do SnO₂, pó e filme. Os picos finos e simétricos observados em ambos os padrões de difração são atribuídos à alta cristalinidade e alguns planos atômicos. As variações nos parâmetros de rede somente são observadas com os dados do refinamento, não sendo fácil sua análise direta pelos difratogramas.

A fase cristalina e o tamanho médio de cristalito do SnO₂ nas formas de pó e filme podem ser avaliados a partir dos espectros de difração de raios X das Figuras 5.5 ((A) e (B)) após refinamento. A partir da análise dos padrões de DRX do SnO₂ comercial tratado termicamente (na forma de pó) e, deste material depositado na forma de filme fino sobre FTO, mostra-se que todos os picos de difração são muito bem indexados a uma estrutura rutilica de SnO₂ (grupo espacial: P42 /mmn (136), ICSD 39173 e ICSD 39177).

A **amostra 4** contendo o filme de SnO₂ depositado por eletroforese sobre substrato de FTO teve da sua composição, as fases identificadas e refinadas de ambos os códigos, ICSD 39173 (para as nanopartículas de SnO₂ na forma de filme) e ICSD 39177 (para o substrato de FTO). Vale ressaltar que as nanopartículas de SnO₂ na forma de filme depositadas por eletroforese possui somente uma fase identificada. A outra fase identificada para na **amostra 4**, refere-se ao substrato de FTO.

As Figuras 5.5 ((A) e (B)) mostram as diferenças nas intensidades relativas entre ambos os espectros das amostras, SnO₂ pó e SnO₂ filme sobre substrato de FTO.

A redução nas intensidades dos picos para a amostra na forma de filme quando comparada a amostra na forma de pó, sugere uma leve redução na cristalinidade das nanopartículas de SnO₂ quando dispostas na forma de filme depositadas por eletroforese.

No entanto, observa-se na Figura 5.5(B), para a **amostra 4** um leve aumento na intensidade relativa do espectro que está associado aos planos preferenciais (110). Neste caso, novas propriedades poderão surgir como efeito da orientação preferencial de crescimento do filme. Por outro lado, há a redução na intensidade do pico em $39,7^\circ$ para o SnO₂ filme em relação ao SnO₂ pó. Esta redução está associada à redução de planos cuja orientação seja (101).

Baseado na fórmula de Scherrer dada pela Equação 5.1, é possível calcular os tamanhos médios dos cristalitos, t_{Scherrer} , para a **amostra 4** em estudo e o SnO₂ pó, a partir dos dados de largura à meia altura (FWHM) dos picos em $2\theta = 30,9$, $39,5$ e $60,9^\circ$ associados aos planos (110), (101) e (211), respectivamente, de ambos os espectros refinados apresentados nas Figuras 5.5 ((A) e (B)).

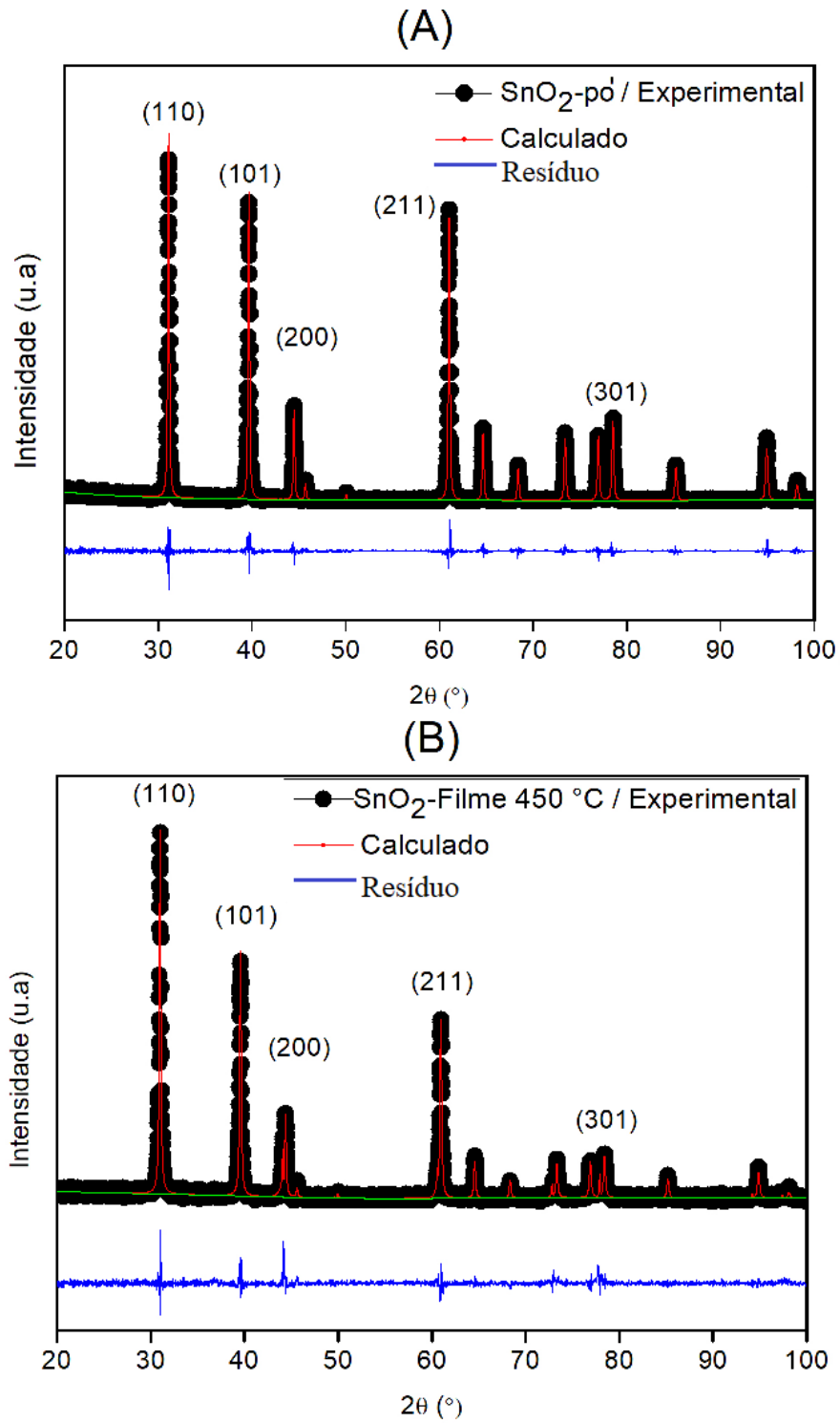
$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

onde, k é uma constante que depende da forma e da reflexão dos cristais; λ é o comprimento de onda da radiação; β é a largura a meia altura ou FWHM e, t o tamanho médio dos cristais.

Baseados nestes dados de FWHM dos espectros de SnO₂, os tamanhos médios de cristalito foram calculados para as amostras na forma de pó e na forma de filme, e foram encontrados tamanhos médios de 61,8 e 63,7 nm, respectivamente. Esta pequena diferença nos tamanhos médios de cristalito está associada à disposição das nanopartículas quando se encontram na forma de filme. Nesta condição há uma maior interação entre as nanopartículas.

A Tabela 5.2 mostra os principais parâmetros obtidos por DRX do material precursor comercial e do filme referente à **amostra 4** após tratados termicamente à 450°C .

Figura 5.5 – Difratoformas de raio-X das amostras de SnO₂ puro à 450 °C: (A) forma de Pó e (B) forma de filme.



Fonte: Próprio autor (2019)

Tabela 5.2 – Parâmetros de refinamento obtidos para o SnO₂ nas formas de pó e filme

Parâmetros	Valores refinados SnO₂-pó/ ICSD 39173	Valores refinados SnO₂-Filme/ ICSD 39173	Valores refinados SnO₂-FTO/ ICSD 39177
Fase cristalina	Rutilo/ Rutilo	Rutilo/ Rutilo	Rutilo/ Rutilo
a(Å)	4,7390 /4,7358	4,7378 /4.7358	4.7635 /4.7509
b(Å)	4,7390 /4,7358	4,7378 /4.7358	4.7635 /4.7509
c(Å)	3,1876 /3.1851	3,1861 /3.1851	3.1993 /3.1965
α(°)	90	90	90
β(°)	90	90	90
γ(°)	90	90	90
<i>t</i> _{Sherrer} (nm)	61,8	63,8	-
R-WP	19,46%	19,96%	
χ ²	0,81	1,02	
$d(\frac{g}{cm^3})$	6,990 /6,940	6,997 /6,940	6,896 /7,000
<i>V</i> (Å ³)	71,59 /71,430	71,52 /71,43	72,59 /72,150
Grupo espacial	P 42/m n m	P 42/m n m	P 42/m n m

Fonte: Próprio autor (2019)

5.3.3 Análise Morfológica

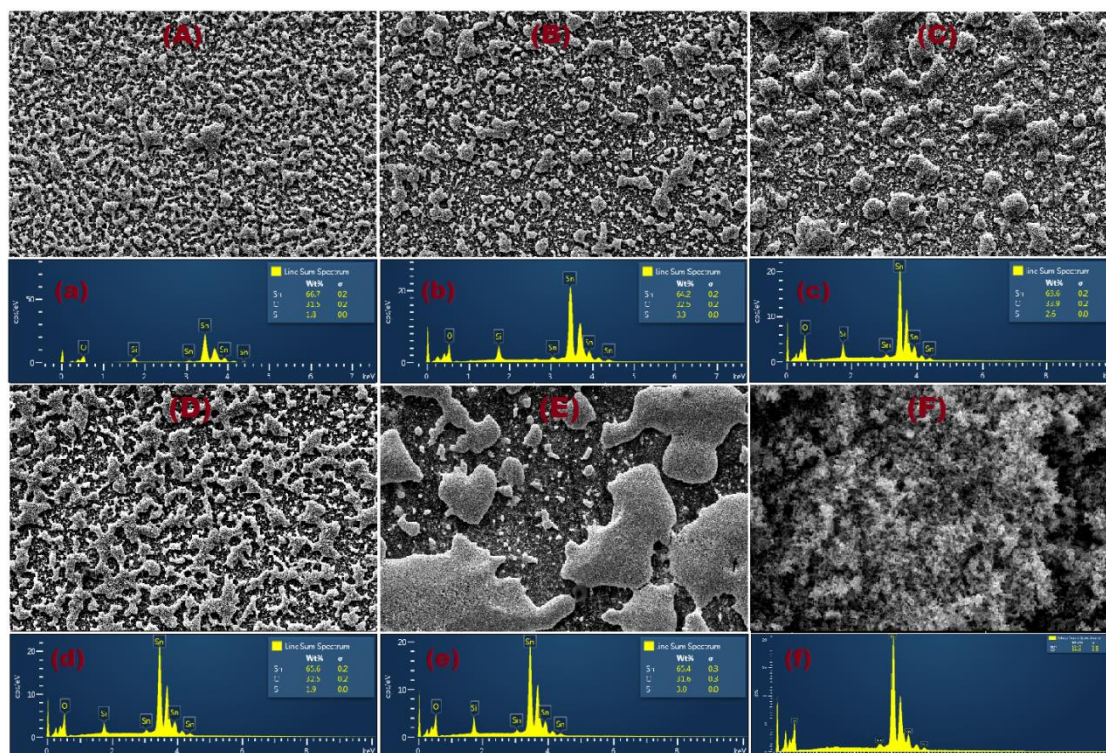
Porosidade, homogeneidade, alta área de superfície e pequeno tamanho de grão, são as principais propriedades desejadas em filme para aumentar a adsorção do corante sensibilizador em uma célula de Grätzel.^{31,32} Nesta subseção, avaliou-se essas propriedades na superfície dos filmes depositados levando em conta apenas o aumento do tempo total de deposição dos filmes. Por esse motivo, o mesmo tratamento térmico foi aplicado para a interconexão entre as partículas, a fim de melhorar as propriedades mecânicas da camada depositada. A análise de algumas propriedades da microestrutura dos filmes de SnO₂ depositados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e suas ferramentas. Estes resultados são associados a outras medidas e aos dados da literatura a fim de a análise dos resultados.

As Figuras 5.6 ((A, a), (B, b) (C, c), (D, d) e (E, e) mostram as morfologias dos filmes de nanopartículas de SnO₂ e as composições estruturais dos filmes das **amostras (1, 2, 3, 4 e 5)** analisadas por MEV/EDX. Destas medidas, é possível observar as morfologias mesoporosas desses filmes de nanopartículas, e as mesmas composições estruturais. Já na Figura 5.6 (F, f)), a imagem e composição estrutural do material na forma de pó que deu origem aos filmes supracitados. Observa-se, em todas as imagens, a mesma composição de elementos, antes e após o processo de eletroforese, onde se obtêm filmes livres de resíduos de solventes e surfactantes, o que demonstra a viabilidade do processo na fabricação de filmes de SnO₂ puro para aplicação em células solares de terceira geração.

Quanto às superfícies, observa-se pelas Figuras 5.6 ((A, a), (B, b) (C, c), (D, d) e (E, e) que formam aglomerados à medida que se aumenta o tempo de deposição fixado para cada amostra. Esses aglomerados de nanopartículas só são bem visíveis com auxílio de um microscópio eletrônico. A superfície desses filmes, vista sem auxílio de microscópio, possuem características rugosa, porém, homogênea, como mostra a Figura 5.2 na subseção 5.2.4.2. Tais rugosidades se devem a migração de grãos e nanopartículas de diferentes tamanhos e cargas superficiais. Essas variações fazem com que surjam regiões de aglomeração por todo o filme e que só podem bem visualizadas com o auxílio de um microscópio eletrônico. As formas como as nanopartículas chegam ao eletrodo definem a porosidade e a morfologia dos filmes. Para um processo de deposição por eletroforese o tempo do processo pode determinar a morfologia superficial e espessura dos filmes.³³ Quanto maior o tempo do processo de deposição, mais nanopartículas dispersas podem chegar ao eletrodo de carga contrária ao das nanopartículas e, conseqüentemente, maior espessura terá o filme depositado.³³ O processo de deposição se encerrará completamente quando não houver mais material disperso.

É possível observar a formação de aglomerados de grãos em todas as amostras. No entanto, a partir da Figura 5.6 (E) pode-se ver que esses aglomerados de SnO₂ se mostram bastante evidentes para a **amostra 5**. Esses aglomerados, quando em grandes proporções, se encontram compactos e podem dificultar o processo de adsorção de corante e difusão dos elétrons nos filmes. Nestas condições, esta **amostra** ao ser usada como fotoanodo em células solares com corante terá dificuldades na fotosensibilização do corante e transporte de elétrons, devido à resistência causada pelo excesso de aglomerados. A morfologia da Figura 5.6 (D), para a **amostra 4**, mostrou-se otimizada para aplicação em células com corante, onde a morfologia de superfície de filme e espessuras, consideradas nestes experimentos, foram aprimoradas. A preservação das características estruturais e morfológicas do filme com as nanopartículas de SnO₂ puro da Figura 5.7, corroboram com os resultados de DRX.

Figura 5.6 – MEV/EDX 1000X: (A, a) amostra 1, (B, b) amostra 2, (C, c) amostra 3, (D, d) amostra 4, (E, e) amostra 5 e (F, f) SnO₂ na forma de pó tratado à 450 °C



Fonte: Próprio autor (2019)

As morfologias esféricas das nanopartículas de SnO₂ assemelham-se em todas as amostras e podem ser vistas na ampliação das imagens como mostra a Figura 5.7 ((A), (B) (C), (D), (E) e (F)) das **amostras** nas formas de filmes (**1, 2, 3, 4, 5**) e pó, respectivamente.

A Figura 5.7 mostra as imagens realizadas por MEV. Estas imagens nos possibilita analisar algumas propriedades importantes tais como, tamanhos médios de poro e de grão, os quais têm seus valores apresentados na Figura 5.8. Observa-se no gráfico da Figura 5.8 uma variação nos tamanhos médios de grão e de poro. Esta variação é esperada, uma vez que, não variam linearmente com o tempo de deposição, ou seja, dependem de outros parâmetros do processo de eletroforese. A partir da figura 5.7 constata-se ser, para a **amostra 1**, o maior valor do tamanho médio de poro. Isto se deve ao fato de que no início do processo de eletroforese, primeiro são depositados os menores grãos eletricamente carregados. Como no processo de deposição da **amostra 1** as camadas são depositadas em menor tempo, haverá um menor preenchimento por camadas e, conseqüentemente, maior será o tamanho médio de poro. Na Figura 5.12 do Apêndice B, mostra-se a imagem ampliada de um dos poros da **amostra 1** onde, é possível visualizar, separadamente, os contornos de grãos do substrato de FTO e as nanopartículas de SnO₂. O aumento do tempo de deposição favorece o

preenchimento dos poros maiores presentes na **amostra 1**. Este preenchimento é verificado para a **amostra 2** onde, observa-se, pela Figura 5.8, a redução no tamanho médio de poro, a qual se dá, também, pela redução do tamanho médio de grão que aumenta a área de contato entre as nanopartículas.

De acordo com S. Dor *et al.*,³⁴ pequenas partículas migram mais rápido dentro do campo elétrico do que as grandes, de tal forma que pequenos agregados são predominantemente depositados no início do processo de eletroforese enquanto a fração maior desses agregados está aumentando com o tempo de deposição.

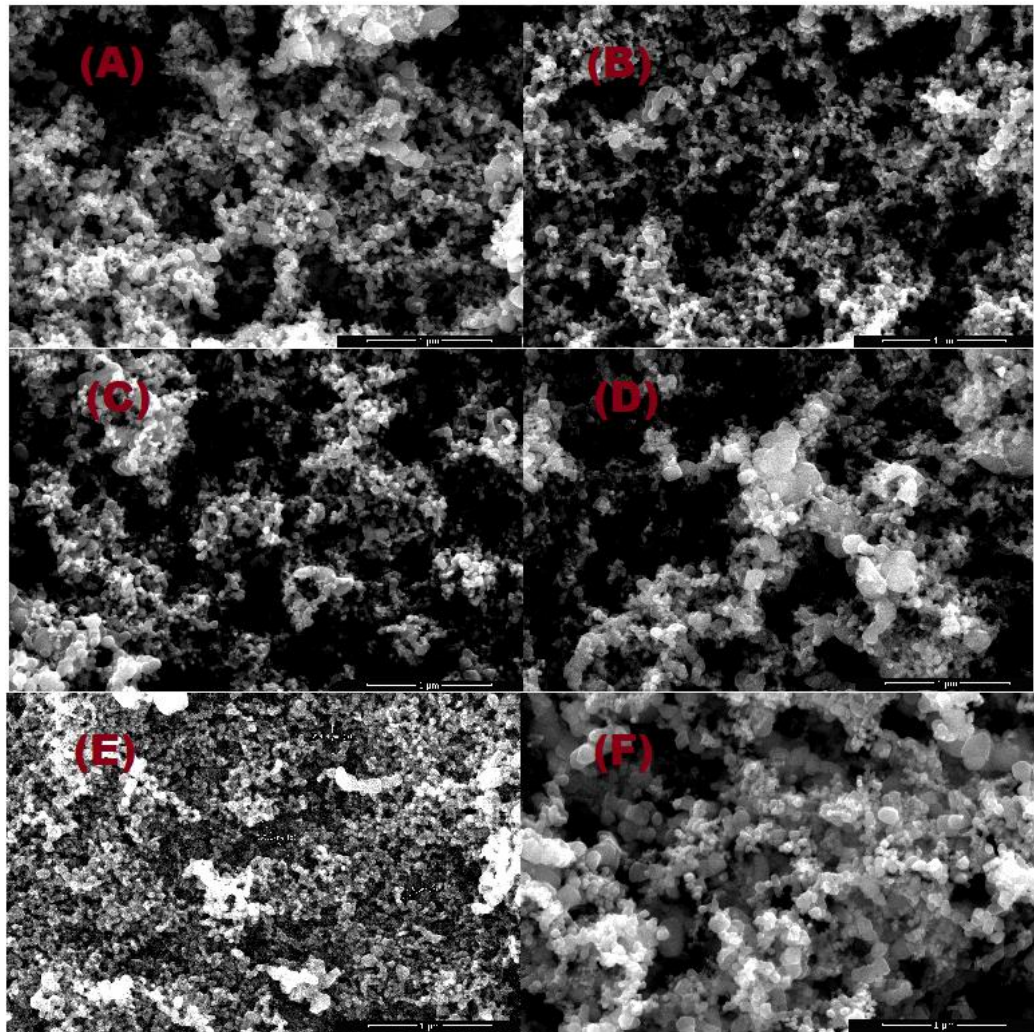
Geometricamente é mais difícil para agregados maiores se organizarem em uma estrutura compacta e quase fechada, que resulta em uma densidade menor, em filmes de maiores espessuras.³⁴

Para as **amostras 3 e 4**, foi verificado um comportamento crescente no tamanho médio de poro dos filmes, com o aumento do tempo de deposição. Este comportamento está associada ao aumento de material depositado, o qual ocorre com a formação de mais agregados de grãos e o aumento da espessura da camada depositada. Esses poros podem ser vistos nas imagens da Figura 5.7 ((C) e (D)), **amostras 3 e 4**, respectivamente. A alta porosidade nestes filmes possibilita uma maior adsorção de corante sensibilizador em células solares com corante. Já as imagens nas Figuras 5.7 (E) e 5.6 (E), mostram o filme da **amostra 5**, onde verifica-se uma redução significativa no tamanho médio de poro, mesmo com o aumento do tamanho médio de grão. Isto ocorre devido a uma maior compactação do filme, que é consequência de camadas cada vez mais espessas. Este aumento na espessura do filme pode ocasionar a dificuldade dos elétrons de caminharem livremente, facilitando o processo de recombinação nas CSSC.

A Figura 5.7 ((F)) mostra a imagem por MEV do SnO₂ na forma de pó e tratado termicamente à 450 °C. Verifica-se desta imagem que há a preservação da morfologia das nanopartículas do material na forma de pó em relação aos filmes. Neste caso, esta preservação morfológica favorece a um maior controle nas sínteses de filmes com SnO₂ puro sem auxílio de qualquer material dopante.

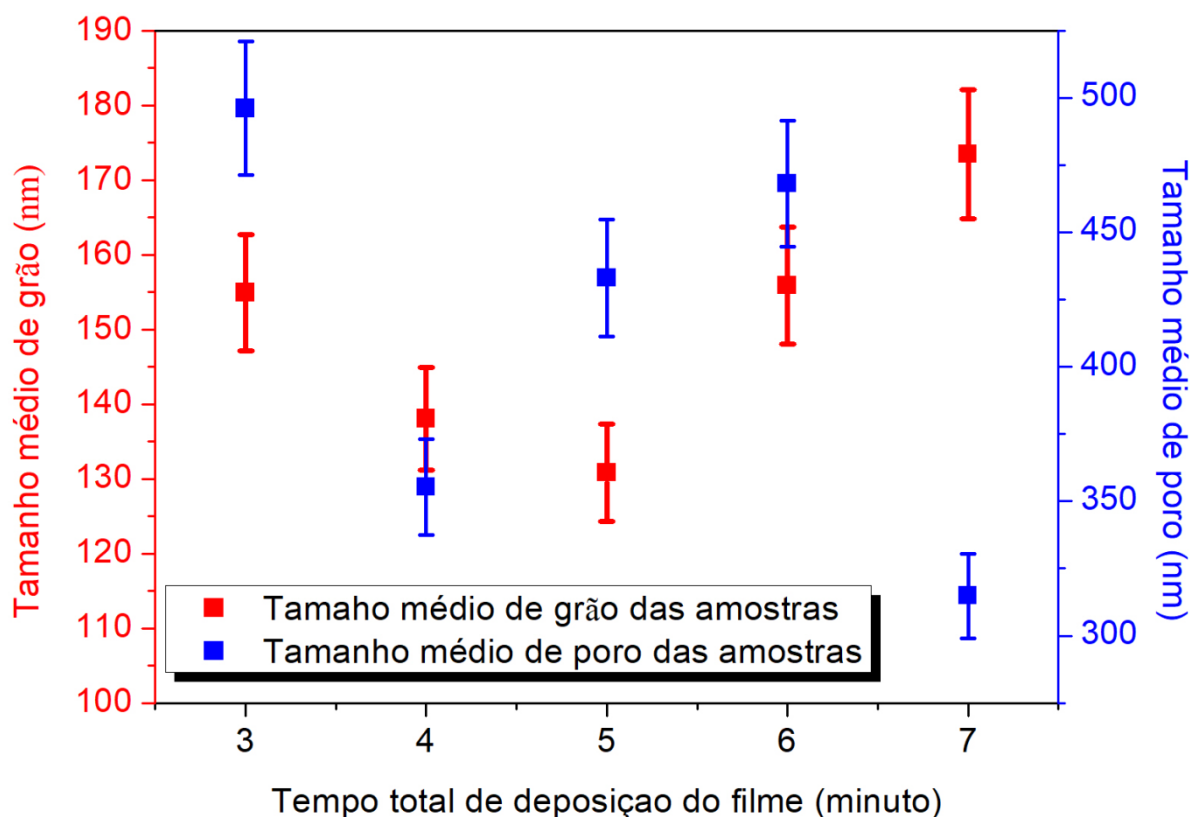
Há a necessidade de se encontrar um equilíbrio entre área de superfície interna do filme e a capacidade do corante de penetrar profundamente nos poros dos filmes. Um filme muito poroso resulta em baixa área de superfície e baixa absorção de luz, enquanto um filme muito denso resulta em baixa penetração do corante sensibilizador e, conseqüentemente, baixa fotoatividade em células de Grätzel.³³

Figura 5.7 – MEV 100.000X: (A) amostra 1, (B) amostra 2, (C) amostra 3, (D) amostra 4, (E) amostra 5 e (F) SnO₂ na forma de pó tratados à 450 °C



Fonte: Próprio autor (2019)

Figura 5.8 – Tamanho médio de poros e grãos estimados a partir das medidas de MEV e auxílio do *software Image J*³⁵



Fonte: próprio autor (2019)

5.3.4 Caracterização óptica dos filmes de SnO₂

As medidas de espectrofotometria no UV-Vis foram realizadas nos filmes depositados por eletroforese. A Figura 5.9 ((A) e (B)) mostra as absorvâncias de Kubelka-Munk normalizadas nos filmes das **amostras (1, 2, 3, 4 e 5)** após o tratamento térmico, sendo na inserção da Figura 5.9 (B), suas respectivas energias de *band gap óptico*. A imagem dos espectros mostra as regiões de absorção de radiação das amostras com os filmes de SnO₂. Verifica-se que todos os filmes tratados termicamente absorvem majoritariamente na mesma região, a do ultravioleta. A ausência de deslocamentos significativos nos espectros de absorção para a região do visível sugere a tendência de preservação estrutural e morfológica dos filmes, em todas as amostras. Neste caso, as energias de *band gap óptico* se apresentam com valores bem aproximados para cada filme, com pequenos aumentos de absorção em algumas regiões devido ao aumento de espessura dos filmes. Pode ser visto que há um aumento na energia de *band gap* de 3,81 a 3,94 eV à medida que o tempo de deposição

aumenta. Este aumento na energia de *band gap óptico* é consequência do aumento de espessura. No entanto, este aumento pode ser devido, também, à influência de vários fatores como o tamanho de grão, parâmetros estruturais, concentração de portadores, presença de impurezas, desvio da estequiometria do filme e microdeformação.³⁶ Uma análise detalhada é necessária para trazer o efeito de cada um desses parâmetros sobre o valor do *band gap óptico* de energia. Vários autores³⁶⁻⁴¹ afirmam que o tamanho de grão tem uma dependência direta na espessura do filme e que a variação do *band gap*, associado ao aumento da espessura, pode está ligada às tensões e microdeformações internas a esses filmes.

O aumento de porosidade nos filmes, como pode ser visto nas imagens de MEV Figura 5.7 (A, B, C e D), contribui na redução da tensão interna dos filmes. Neste caso, esta variação na porosidade e o aumento na espessura, podem ocasionar o aumento da energia de *band gap*. Já uma maior compactação e redução de poros visto na imagem de MEV da Figura 5.7(E), podem ocasionar um aumento de tensão na estrutura do filme e possibilitar uma mudança nas propriedades ópticas. Portanto, a redução da energia de *band gap* para (3,91 eV), como observado na Figura 5.9(B) pode está associado à redução abrupta dos poros do filme. Com isso, considera-se que o aumento observado na energia de *band gap óptico* com o aumento da espessura e porosidade pode ser devido à diminuição da tensão da estrutura cristalina como verificado por vários autores.³⁶⁻⁴¹

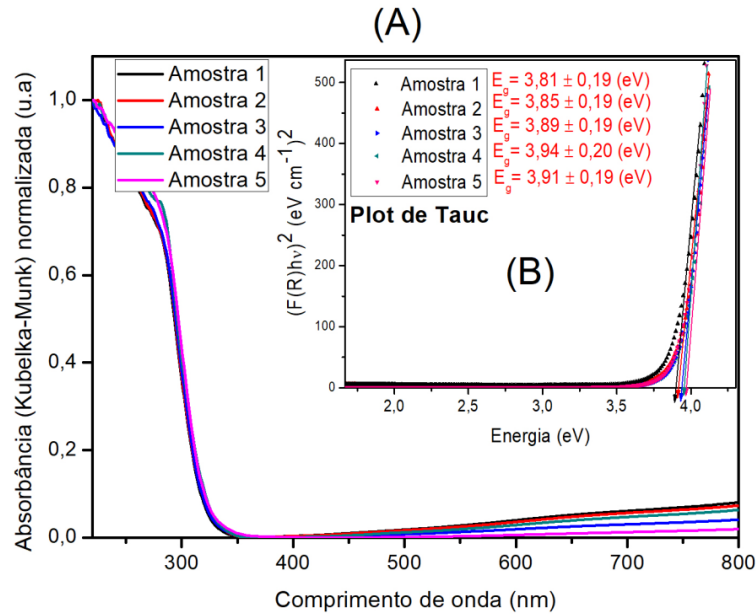
A ausência de impurezas, como mostra os resultados de EDX, e de fases extras, como mostra os resultados de DRX, contribue para as pequenas variações nas propriedades do óxido semiconductor SnO₂, nos filmes, e mantem a sua característica de absorção na região do ultravioleta.

As diferentes espessuras e porosidades ocasionadas pela variação no tempo de deposição proporcionará uma maior quantidade de corante adsorvido nas amostras em estudo. Isto se deve ao aumento de espessura das camadas depositadas por eletroforese, à qual cresce com o tempo do processo de deposição.

Em medidas de absorbância de Kubelka-Munk realizadas nas cinco **amostras** com o corante N719 adsorvido nas camadas (Figura 5.10), obtem-se um padrão do aumento de intensidade de absorbância à medida que se aumenta o tempo de deposição dos filmes. Desta figura, veem-se algumas regiões destacadas, com máximos de absorbância, nas regiões do visível e próximo ao ultravioleta. Estas regiões de bandas associadas aos comprimentos de onda destacadas em aproximadamente 380, 445 e 532 nm, caracterizam-se pelos máximos de absorbância de luz por parte do corante à base de rutênio N719 adsorvido sobre o SnO₂ puro. São nessas regiões, em que, possivelmente, haverá maior geração de fotoelétrons. A partir da

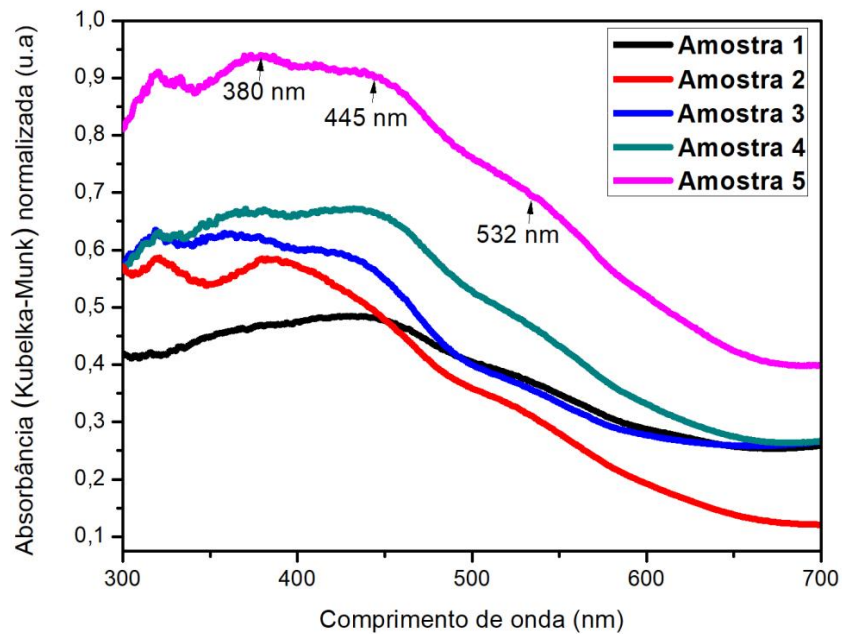
Figura 5.10, vê-se das regiões destacadas que os espectros de absorvância para a **amostras 4 e 5** estão mais intensos que os demais espectros. Isto se deve à maior espessura e maior quantidade de corante adsorvido e concentrado na superfície das amostras.

Figura 5.9 – (A) Absorbâncias dos filmes das **amostras (1, 2, 3, 4, e 5)** com suas respectivas energias de *band gap* óptico em (B)



Fonte: Próprio autor (2019)

Figura 5.10 – Absorbâncias dos filmes das **amostras (1, 2, 3, 4, e 5)** com o corante N719 adsorvido



Fonte: Próprio autor (2019)

5.3.5 Caracterizações fotoeletroquímicas: (J-V), (IPCE) e (EIE) das células construídas com filmes de SnO₂ puro

Assim como as nanoestruturas de titanato apresentados no capítulo anterior, os filmes de SnO₂ depositados por eletroforese e sensibilizados pelo corante N719 fizeram as funções de eletrodos de trabalho nas CSSCs. A construção dessas células ocorreu como descrita na *secção 5.2.5* e foram caracterizadas de acordo com as condições apresentadas na *subsecção 5.2.3.4*.

Como já citado anteriormente, as **amostras** são classificadas pela ordem crescente do tempo de deposição eletroforética e que, quanto maior o tempo de deposição, maior será a quantidade de nanopartículas de SnO₂ depositadas. Em consequência disto, uma maior espessura é esperada e diferentes graus de porosidade são evidenciados nas superfícies dos filmes.

Vários autores⁴²⁻⁴⁵ vêm estudando a dependência da espessura de filmes mesoporosos depositados por diversas técnicas e aplicados em CSSCs. Nestes estudos, a adsorção de corantes está fortemente associada à espessura, porosidade e rugosidade dos filmes depositados, não excluindo, obviamente, outros fatores físico-químicos.

Diante destas variáveis, uma análise adequada do desempenho fotoeletroquímico dos dispositivos passa pelo entendimento do processo de transferência de cargas e difusão de elétrons que ocorrem, principalmente, nas interfaces das camadas que constituem essas células. E alguns dos principais fatores que contribuem para um baixo desempenho das CSSCs são as resistências ao transporte de elétrons e transferências de cargas, que ocorrem constantemente nestas células e podem favorecer ao processo de recombinação.

A espessura das camadas transportadoras de elétrons, neste caso, os filmes de SnO₂, é um fator muito importante. Como já comentado, se a camada for muito espessa, o caminho dos elétrons será mais longo e, com as resistências encontradas através do filme, mais recombinações poderão ocorrer. Além disso, uma maior espessura dificulta a fotoexcitação dos elétrons do corante adsorvido mais internamente à camada, o que reduz a formação de éxcitons (pares elétron-buracos) nas interfaces.

Diante disso, as Figuras 5.11 ((A), (B), (C) e (D)) apresentam as curvas, densidade de corrente-voltagem (J-V), eficiência quântica externa, gráficos de Nyquist e Bode fase, respectivamente. Os dados destes gráficos, apresentados na Tabela 5.5, trazem os principais parâmetros que auxiliarão na análise de desempenho das células contendo as amostras estudadas neste capítulo.

As curvas de densidade de corrente característica (J) e Voltagem (V) das CSSC contendo as **amostras 1, 2, 3, 4 e 5** são mostradas na Figura 5.11 (A), e seus parâmetros fotovoltaicos extraídos dessas curvas J-V, são resumidos na Tabela 5.3. Observa-se nestes parâmetros o aumento de eficiência (η) das células à medida que o tempo de deposição dos filmes de SnO₂ aumenta, sendo a maior eficiência obtida, com o filme da **amostra 4** (3,89%). Algumas das razões para este aumento na eficiência estão ligadas à distribuição favorável de porosidade, rugosidade, e espessura adequada do filme eletroforeticamente depositado. Estes parâmetros favorecem a dispersão de luz, fotoexcitação do corante adsorvido e adequada separação e coleta de cargas nas interfaces da célula.

Como constatado nas imagens de MEV da Figura 5.7 e nos dados do gráfico da Figura 5.8, à medida que se aumenta a espessura do filme de SnO₂ depositado, aumenta também a porosidade e tamanho médio de grão. Estas características proporciona uma maior quantidade de corante adsorvido no filme de SnO₂ de maior espessura. Para uma CSSC, quanto maior for a quantidade de moléculas adsorvidas transferindo fotoelétrons, maior poderá ser a fotocorrente gerada, o que explica o aumento da fotocorrente observada no gráfico da Figura 5.11(A). Como citado anteriormente essas variações dependem, também, de outros fatores, no entanto, a porosidade e a área de adsorção são fatores fundamentais no desempenho das CSSC.

Como verificado pelos espectros de absorbância do gráfico da Figura 5.10, a **amostra 5** apresentou maiores intensidades de absorção indicando que, nesta amostra, houve uma maior quantidade de corante adsorvido em decorrência de sua maior espessura. No entanto, apesar da **amostra 5** ter uma camada mais espessa e uma maior quantidade de corante adsorvido, este filme não favorece ao transporte de elétrons e transferência de cargas. Isto se deve ao aumento da resistência de transferência e coleta de cargas causada, principalmente, pela baixa porosidade que dificulta a percolação completa do corante. Além disso, a alta compactação e o aumento do tamanho de aglomerados dificultam a adsorção/percolação de corante e facilitam as concentrações em várias regiões da camada. Com isto, há aumento na resistência do filme e facilitação das recombinações de cargas.

Segundo Anders *et al.*,⁴⁶ uma vez que um fóton tenha sido absorvido pelo corante e tenha gerado pares de elétron-buracos, essas cargas devem ser separadas e coletadas nas interfaces corante/semicondutor de forma eficiente. Um material "bom" evita a recombinação de carga e, portanto, uma queda na eficiência quântica externa do dispositivo fotovoltaico. Este "bom" material, no caso em estudo, contém as características estruturais e morfológicas que podem está presentes na **amostra 4**.

Corroborando com as demais análises, a Figura 5.11(B) fornece as medidas de IPCE, que define a quantidade de fotoelétrons emitidos para o circuito externo por feixe monocromático que incide sobre a área ativa da célula. Desta figura, percebe-se o aumento da eficiência quântica externa à medida que se aumenta o tempo de deposição das camadas de SnO₂, assemelhando-se às características de fotocorrente observadas na Figura 5.11(A), que também aumentam seus valores com o tempo de deposição. Os valores percentuais de IPCE para as **amostras (1, 2, 3, 4 e 5)** são mostrados na Tabela 5.3.

No entanto, como já observado, se for aumentado o tempo de deposição eletroforética haverá o aumento da espessura da camada, uma maior compactação do filme e significativa redução da porosidade. Estes fatores ocorreram no caso da **amostra 5**, a qual teve um maior tempo de exposição ao processo eletroforético. Para esta amostra, o aumento no tempo de deposição favoreceu ao aumento dos aglomerados de grãos e a compactação do filme, com conseqüente redução dos poros. Esta compactação e redução dos poros são bem observadas nas Figuras (5.6(E) e 5.7(E)), respectivamente. Para o caso da **amostra 5**, os poros poderão ser obstruídos pelo corante adsorvido em excesso, que se concentra mais densamente em determinadas regiões e dificulta o transporte de elétrons. Além disso, a camada mais densa e menos porosa dificulta a dispersão da luz incidente, reduz a fotoexcitação do corante adsorvido e contribui para a diminuição da fotocorrente gerada.

Observa-se, portanto, para a **amostra 5** na Figura 5.11(A), uma redução de eficiência para 3,56%. Além disso, observa-se também, na Figura 5.11(B), uma queda na eficiência de geração de fotoelétrons para a **amostra 5**, o que sugere para esta amostra, um aumento na resistência de difusão de elétrons e, conseqüentemente, menos geração de fotoelétrons chegando ao circuito externo. Como já citado, à medida que se aumenta o tempo de deposição, mais camadas são depositadas, podendo ocorrer uma maior compactação e redução nos poros dos filmes. Neste caso, a espessura e compactação do filme para a **amostra 5** são aumentadas acima de uma possível condição limite, ocorrendo, então, o aumento do percurso dos elétrons no dispositivo fotovoltaico. As condições limites de porosidade, rugosidade e espessura da camada de SnO₂ eletroforéticamente depositada, apesar de extremamente difícil de se definir, pode ser possivelmente encontrada na **amostra 4**, à qual se obteve a maior eficiência, 3,86%. Alguns desses possíveis dados ótimos como, tamanho médio de poro e de grão estão apresentados na Figura 5.8. Além desses dados estruturais, tem-se também as propriedades ópticas, como a energia de *band gap*, e elétricas, como será visto adiante com as impedâncias.

As condições limites supracitadas possivelmente está relacionada ao alinhamento

das bandas de energias da camada porosa semicondutora e do corante sensibilizador que constituem a célula em análise. Segundo Md. Rahman *et al*⁴⁷ há uma relação entre o potencial V_{OC} (diferença de energia entre o nível de fermi da banda de condução, E_{FBC} , da camada porosa semicondutora e o nível de energia do par redox do eletrólito, $E_{F,redox}$) com a capacitância química da dupla camada que, neste caso, corresponde às camadas SnO_2 /corante-N719. Esta capacitância química pode ser obtida por EIE e calculada através da seguinte equação:⁴⁸⁻⁵¹

$$C_{\mu} = [(L(1-p)\alpha q^2 N_L)/k_B T] [e^{-\alpha(E_{FBC} - E_{F,redox})/k_B T}] e^{(\alpha q V)/k_B T} \quad (5.2)$$

onde, q é a carga elementar, L a espessura da camada semicondutora, k_B é a constante de Boltzmann, p é a porosidade, neste caso, do filme de SnO_2 puro, α está relacionado a distribuição exponencial de armadilhas abaixo da borda da banda condução, e N_L representa a densidade total de estados no semicondutor poroso. Os valores de C_{μ} podem ser obtidos a partir do ajuste dos resultados de *plot* de Nyquist das CSSC em diferentes potenciais aplicados e considerando a invariância do potencial redox.⁵¹

Como houve variações no potencial V_{OC} das células contendo as amostras em estudo (ver Figura 5.11(A)), pode-se sugerir que houve um melhor alinhamento nas bandas de energia para a célula contendo a **amostra 4** comparada às demais amostras. Esta condição pode ter sido alcançada devido às mudanças na porosidade e rugosidade dos filmes, que foram depositados em diferentes condições de eletroforese. Nesta tese não foi possível calcular tais alinhamentos de bandas de energias.

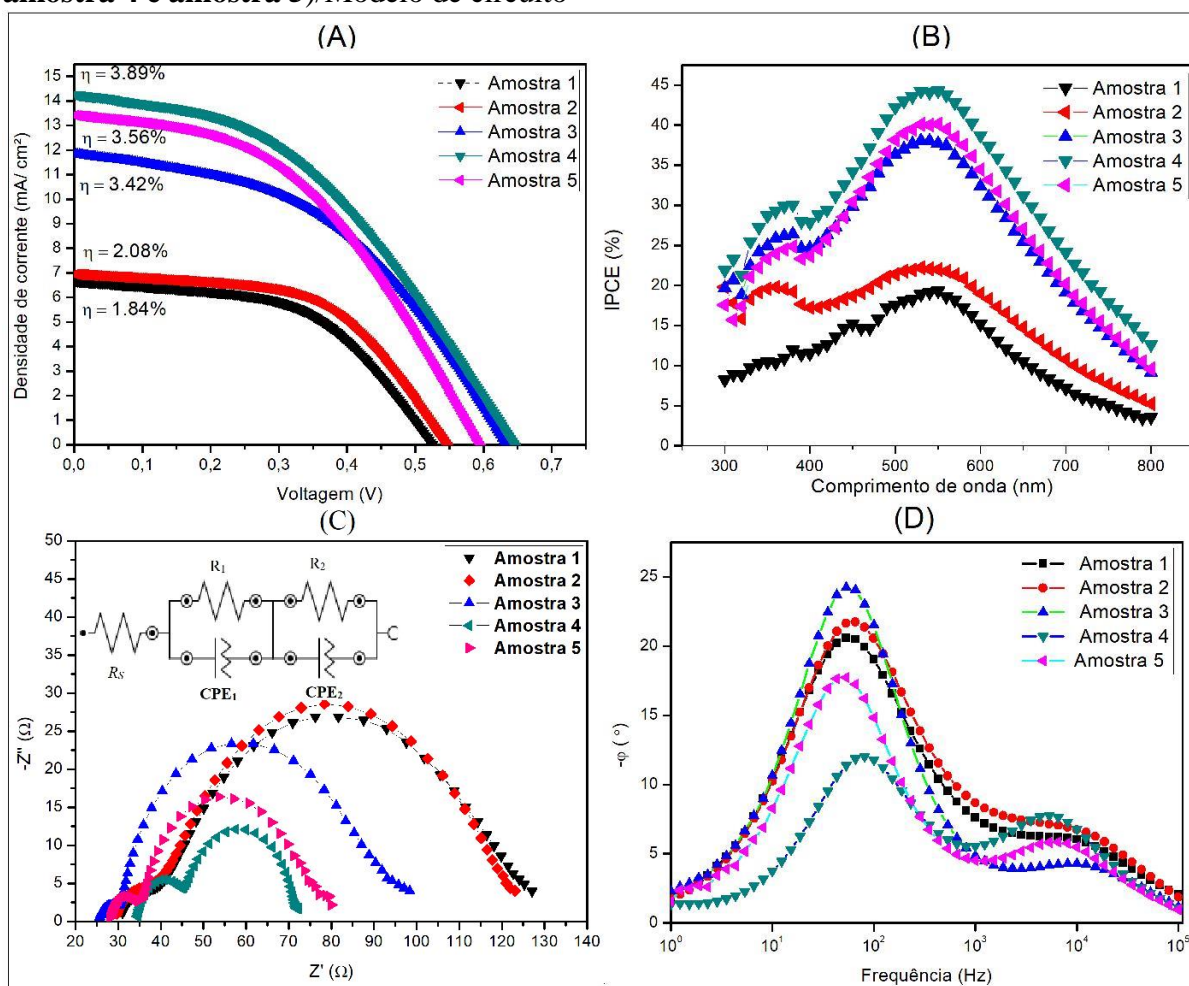
Para o caso das **amostras 1 e 2**, verifica-se com a aplicação destes filmes, performances fotoeletroquímicas semelhantes, porém, reduzidas (ver Figuras 5.11((A) e (B))). Os menores tempos de deposição, 3 minutos e 4 minutos para estas amostras respectivamente, geraram camadas pouco espessas que culminaram na relativa baixa adsorção do corante. Neste caso, menos elétrons serão fotoinjetados na banda de condução dos filmes de SnO_2 destas amostras e, conseqüentemente, ocorrerão menores eficiências para suas células.

A partir do gráfico da Figura 5.10, percebe-se, também, para as **amostras 1 e 2**, as menores intensidades de absorbância, principalmente, na região próxima do espectro de comprimento de onda de 532 nm. A Figura 5.11(B) mostra que é próxima à esta região que haverá uma maior capacidade de absorção de luz e geração de fotoelétrons. No entanto, as camadas muito finas diminuem bastante a quantidade de corante adsorvido e, conseqüentemente, menos corante será fotoexcitado. Além disso, devido a pouca quantidade

de material depositado, haverá uma baixa dispersão dos fótons através das camadas, e isto, também, reduzirá a fotoexcitação do corante.

Já para a **amostra 3**, verifica-se uma elevação no desempenho fotoeletroquímico, isto se deve a um aumento da camada depositada no processo de eletroforese, o qual teve um maior tempo de duração, 5 minutos. Esta amostra apresentou uma camada resultante mais espessa e com tamanho médio de poro mais próxima do adequado, como verificado para a **amostra 4**, fazendo com que haja uma maior adsorção de corante e maior possibilidade de injeção de fotoelétrons.

Figura 5.11 – Curvas J-V (A) Gráficos de IPCE (B) e (C) Gráficos de Nyquist das CSSCs construídas com os fotoanodos dos filmes de SnO₂ (**amostra 1, amostra 2, amostra 3, amostra 4 e amostra 5**)/Modelo de circuito



Fonte: Próprio autor (2019)

Tabela 5.3 – Parâmetros fotoeletroquímicos das células contendo as amostras

Parâmetros elétricos/ Células	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	R _s (Ω)	R _p (Ω)	IPCE (%)	η (%)
(amostra 1)	6,66	0,52	52,5	25,80	474,86	19,3	1,84
(amostra 2)	6,94	0,55	54,8	24,03	609,14	22,2	2,08
(amostra 3)	11,84	0,63	45,7	21,27	276,30	38,1	3,42
(amostra 4)	14,27	0,64	42,3	23,13	249,87	44,3	3,89
(amostra 5)	13,42	0,59	44,7	19,85	336,02	40,2	3,56

Fonte: Próprio autor (2019)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) pode fornecer informações adicionais e uma compreensão mais profunda acerca das reações interfaciais que ocorrem nas CSSC.^{52,53}

Para revelar a diferença nas características elétricas interfaciais dos fotoeletrodos contendo as **amostras (1, 2, 3, 4 e 5)**, medimos os espectros EIE das CSSC em um potencial aplicado (V_{oc}) e uma faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz, com amplitude AC de 10mV em uma luz solar simulada de 100 mWcm². A Figura 5.11((C) e (D)) mostra os espectros Nyquist e bode fase das CSSC usando as amostras contendo os filmes de SnO₂ puro, sem nenhum tratamento químico. Em todos os espectros de EIE, dois semicírculos bem definidos foram observados na região de alta frequência (> 1 kHz) e na região de frequência de 100–1 Hz, respectivamente. De acordo com análises recentes sobre os espectros de EIE das CSSC⁵⁴, o primeiro semicírculo na região de alta frequência representa a reação redox de I⁻/I₃⁻ na interface Pt/eletrólito, e o outro semicírculo denota a transferência de cargas na interface SnO₂/corante/eletrólito. A resistência R_s está associado à todas as resistências em série que compreende, principalmente, às resistências de transportes de elétrons e difusão de íons nos substratos de FTO platinizado e eletrólito de par redox.

Como não há corrente passando pelo circuito externo na condição V_{oc}, os elétrons injetado no semicondutor de óxido deve ser recombinado pelos íons I₃⁻ na interface óxido semicondutor/corante/ eletrólito. Assim, o tempo de vida de elétrons no filme de SnO₂ (τ_r) pode ser estimado a partir da frequência angular máxima (ω_{max}) do semicírculo de impedância, arco em frequências médias, de acordo com a relação (τ_r = 1/2π f_{max}), onde f_{max} é

a frequência máxima do pico de frequência média do gráfico de bode fase^{55,56}, como mostrado na Figura 5.11(D).

A Figura 5.14 no apêndice D mostra os diagramas de Nyquist das **amostras (1, 2, 3, 4 e 5)** obtidas experimentalmente e ajustadas aos espectros calculados por meio dos seus respectivos circuitos equivalentes, mostrados na Figura 5.13 do apêndice C. Todos os dados apresentados na Tabela 5.4 foram calculados a partir de um modelo de circuito elétrico do tipo mostrado na Figura 5.11(C). As definições para os elementos de circuitos CPE_1 , CPE_2 , R_1 , R_2 e R_S também mostrados na Figura 5.14 (apêndice D) seguem os mesmo conceitos apresentados e referenciados na seção 4.3.2 do capítulo 4 desta tese.

A Figura 5.11(C) mostra os diagramas Nyquist das células solares com as **amostras (1, 2, 3, 4, e 5)**. A partir desta figura observam-se reduções nos diâmetros dos semicírculos referentes às resistências de transferência de cargas nas interfaces SnO_2 /corante/eletrolito, à medida que se aumenta o tempo de deposição dos filmes de SnO_2 puro. Estas reduções observadas no segundo arco de médias frequências são referentes aos valores de R_2 , como mostra a Tabela 5.4. Observa-se desta tabela que o menor valor de R_2 é verificado para a **amostra 4**. Esta redução significa a diminuição na resistência de transferência de cargas, tanto do corante e do eletrólito para o filme de SnO_2 , quanto, também, para o processo inverso que está associado às recombinações. Portanto, a melhor eficiência fotovoltaica para a **amostra 4**, sugere que a resistência de transporte de elétrons para esta amostra é bem menor que a resistência de transferência de cargas (R_2) que ocorre nas interfaces. Ou seja, mesmo que teoricamente possa ocorrer mais recombinações nas interfaces do fotoanodo com a **amostra 4**, a camada depositada por eletroforese com as condições escolhidas, favorece intensamente ao processo de difusão e coleta de elétrons. A queda na eficiência da célula com a **amostra 5** é explicada pelo aumento da resistência de transporte e coleta de elétrons, além da redução da quantidade de elétrons a ser injetados no semicondutor devido à maior compactação e redução dos poros. Este aumento na resistência de transporte e coleta de elétrons pode está associado à concentração de corante na superfície compacta da camada da **amostra 5**, que faz aumentar a resistência de transporte dos elétrons e favorece as recombinações. Neste caso, a má adsorção de corante na camada mais compacta e espessa, dificulta a fotossensibilização do corante mais próximo ao substrato de FTO. As **amostras 1, 2 e 3** seguem um padrão crescente nos seus desempenhos fotovoltaicos. Acredita-se que, à medida que se aumenta o tempo de deposição eletroforética, as nanopartículas vão se estruturando nas camadas, de tal forma, que as resistências de transporte de elétrons são reduzidas. Observa-se também que a célula com o filme da **amostra 4** possui menor

capacidade de armazenar cargas, CPE_2 , que as demais células. Já a célula com a **amostra 5** tem o maior aumento na capacidade de armazenar as cargas.

As variações nas resistências R_s estão associadas aos contatos elétricos de cada dispositivo fotovoltaico. Esta resistência é um pouco maior para a **amostra 4** do que para as demais amostras. No entanto, a alta capacidade de fotoinjeção de elétrons, como verificado nas medidas de IPCE, mostra que os demais parâmetros são favoráveis à produção de células fotovoltaicas com fotoanodos contendo a **amostra 4**.

Para uma boa eficiência fotovoltaica, os éxcitons deverão ser facilmente dissociados nas interfaces, e os filmes coletores dos elétrons deverão contribuir para um processo de fácil difusão destes elétrons.⁵⁷⁻⁵⁸ Estas circunstâncias, provavelmente, tem sido encontradas na **amostra 4**, contendo as camadas depositadas com características morfológicas que dependem do tempo de deposição eletroforética.

O calculo do tempo médio de vida dos elétrons, nas células contendo as amostras estudadas, é realizado de acordo com a condição descrita anteriormente, e seus valores são mostrados na Tabela 5.5. Este parâmetro refere-se ao tempo que o elétron percorre através do filme antes de se recombinar.

Para uma célula eficiente devemos ter $(R_t \ll R_r)$.⁴⁷ onde, R_t é a resistência de transporte de elétrons através do filme e R_r , a resistência de transferência de carga, ou seja, o valor de R_2 na Tabela 5.4. Além disso, as resistências de transporte de elétrons e transferência de cargas estão relacionadas com o coeficiente de difusão dos elétrons, D_n , pela seguinte equação:⁴⁷

$$D_n = (R_r / R_t) L^2 k_r \quad (5.3)$$

onde, L é a espessura da camada porosa depositada e k_r a taxa de recombinação.⁴⁷

Como já citado, não foram calculados as espessuras das camadas, no entanto, podemos afirmar facilmente que a **amostra 4** possui o maior coeficiente de difusão de elétrons dentre as amostras estudadas. Portanto, pode-se afirmar que a estrutura deste filme possui as características mecânicas, elétricas e ópticas mais eficazes no desempenho de CSSC com fotoanodo de SnO_2 puro. Vejamos:

Para a **amostra 4** tem-se o menor valor de $(R_r = R_2)$, (ver Tabela 5.4)), ou seja, maior taxa de recombinação k_r . Esta amostra possui a segunda maior espessura, uma vez que, quanto maior o tempo de deposição eletroforética, maior a espessura final da camada depositada. E por fim, sabe-se que com a célula solar contendo a **amostra 4** foi obtido a maior

eficiência fotovoltaica neste estudo. Logo, por uma análise qualitativa da Equação 5.3 e da relação ($R_t \ll R_r$) para uma célula eficiente, verifica-se que a **amostra 4** entrega o maior coeficiente de difusão de elétrons, D_n , dentre todas as amostras aqui estudadas.

Portanto, mesmo a célula contendo a **amostra 4**, possui o menor tempo de recombinação, como mostra a Tabela 5.5, o fato de os elétrons se difundirem mais facilmente na camada porosa desta célula, faz com que uma grande quantidade de elétrons seja coletada e gerada uma maior fotocorrente externa ao circuito.

Para as **amostras 1, 2 e 3**, as morfologias características e espessuras menores, poderiam fazer com que os elétrons fossem coletados mais facilmente que a **amostra 4**. No entanto, uma menor quantidade de corante adsorvido nestas amostras faz diminuir suas capacidades fotovoltaicas, sendo a **amostra 3** a menos afetada, tendendo a possuir desempenho fotovoltaico semelhante à célula com a **amostra 4**. Já a **amostra 5**, mostrou-se exceder as condições ótimas de desempenho fotovoltaico. Com a espessura obviamente maior que as demais, a alta resistência de transporte de elétrons faz com que esta célula caia de rendimento em relação à **amostra 4**.

Tabela 5.4 – Parâmetros para os elementos de circuito das amostras com SnO₂ puro

Célula	R_S	R_1	CPE_1 $Y_O(\mu Mho)$	N	R_2	CPE_2 $Y_O(\mu Mho)$	N
Amostra 1	30,4±0,7 Ω	11,0± 1,0 Ω	52,4±2,6	0,71	80,8± 2,5 Ω	189,0±18,9	0,81
Amostra 2	29,2±0,4 Ω	12,3±1,2Ω	50,7±4,2	0,70	78,8± 1,6 Ω	160,0±11,0	0,83
Amostra 3	25,3±1,3 Ω	5,6±0,5 Ω	61,4±3,1	0,71	61,0±1,2 Ω	160,0±16,0	0,90
Amostra 4	34,5± 0,8 Ω	11,0±0,6Ω	6,7±0,4	0,91	26,6±1,4 Ω	156,0±14,0	0,92
Amostra 5	28,2±0,3 Ω	7,1±0,5 Ω	9,9±0,5	0,90	41,6± 0,7Ω	230±18,0	0,89

Fonte: Próprio autor (2019)

Tabela 5.5 – Tempo médio de recombinação dos elétrons

Amostra	1	2	3	4	5
τ_r (ms)	2,9	2,4	2,8	1,9	2,9

Fonte: Próprio autor (2019)

5.4 Conclusão

Os filmes contendo as nanopartículas de SnO₂ comercial representados pelas **amostras (1 2 3 4 e 5)** foram obtidas com êxito por meio da técnica de deposição eletroforética. As nanopartículas de SnO₂ puro que deram origem a estes filmes foram bem dispersadas em solução com boa estabilidade, e as deposições sobre FTO foram bem sucedidas. As nanopartículas nas formas de pó e de filme foram tratadas termicamente a 450 °C e as amostras caracterizadas por diversas técnicas físico-químicas. As caracterizações estruturais e morfológicas mostraram características de nanoesferas de SnO₂ livres de qualquer impureza, tanto na forma de pó quanto na forma filmes. Na análise das difrações de raio-X, os picos finos, intensos e simétricos, mostraram as característica de alta cristalinidade destes materiais. As difrações de raio-X realizadas na **amostra 4** e no pó, ambos contendo SnO₂, mostraram um leve aumento no tamanho de cristalito de SnO₂ ao passar este material da forma de pó para a forma de filme. No entanto, há a preservação da fase rutilo para os cristais de SnO₂.

A análise morfológica mostrou para todos os filmes depositados, superfícies rugosas, porosas, e de baixa homogeneidade quando vistos com auxílio de microscópio eletrônico. A análise de EDX mostrou apenas a presença de óxido de estanho nos filmes depositados por eletroforese, confirmando os resultados de DRX. Com a análise das medidas de MEV verificou-se uma maior compactação de filme na **amostra 5**. Nesta amostra obtida com maior tempo de deposição eletroforética houve uma redução considerável no tamanho médio de poro. Analisadas por MEV, todas as amostras apresentaram tamanhos médio de grão e de poro na ordem de nanômetros. Estas grandezas são favoráveis à aplicação em CSSC devido a alta área superficial. No entanto, com características consideradas favoráveis, a **amostra 4** mostrou ter, dentre as demais, os padrões estruturais e morfológico adequados para um melhor desempenho nas CSSC.

A ausência de deslocamento dos espectros de absorção das amostras com os filmes de SnO₂ puro para as regiões próximas do visível é característica deste material que, absorve majoritariamente na região do ultra-violeta. Porém, na presença do corante sensibilizador N719, estes filmes passaram a absorver de forma significativa, na região do visível. Destas amostras, o filme que absorveu mais intensamente a luz, na região do visível, foi o encontrado na **amostra 5**. Acredita-se que, devido ao maior tempo de deposição eletroforética, esta amostra possui a camada mais espessa dentre as amostras estudadas e, conseqüentemente, possuiu a maior capacidade de adsorver o corante. Porém, devido ao

reduzido tamanho de poro, este corante não foi bem adsorvido na camada, o que favoreceu a concentração do corante em certas regiões do filme.

As caracterizações fotoeletroquímicas nas células contendo as cinco amostras forneceram os principais parâmetros para extrair as eficiências dos dispositivos fotovoltaicos. Tanto os resultados das curvas J-V quanto dos espectros de IPCE, para as células contendo as amostras estudadas, mostraram que a célula contendo a **amostra 4** apresentou a melhor eficiência quântica externa e eficiência global. Este resultado demonstra que as condições de síntese de filme de SnO₂ comercial de alta pureza estabelecidas pela técnica de eletroforese é capaz de produzir filmes mecânica, química e fisicamente estáveis. O filme da **amostra 4** apresentou tamanho de médio de poro, grão e cristalito otimizados para geração de fotocorrente exclusivamente aumentada quando se trata de CSSC com fotoanodo de SnO₂ comercial de alta pureza.

A técnica de medidas de impedância eletroquímica foi utilizada para extrair os principais parâmetros elétricos característicos das interfaces de todas as amostras utilizadas nas CSSC. A análise desta medida ajudou a entender o motivo da **amostra 4** obter o melhor desempenho fotovoltaico. E o resultado mostrou que as resistências de transporte e transferência de cargas estão relacionadas por meio das características estruturais deste filme produzido por eletroforese. Ou seja, a morfologia dos grãos e dos poros na estrutura do filme, produz uma resistência de transporte de elétron muito menor que a resistência de recombinação nas interfaces. Com isso, a mobilidade do elétron é mais favorável no filme da **amostra 4**. A alta porosidade para a **amostra 4** e a sua espessura favorável na célula, possivelmente, contribuiu para o adequado alinhamento dos níveis de energia existentes nesta célula.

REFERÊNCIAS

- 1 DU, Z. ZHANG, H., BAO, H., ZHONG, X. Optimization of TiO₂ photoanode films for highly eficiente quantum dot-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry A.**, v.2, p.13033-13040, 2014.
- 2 KIM, S.K., SON, M.K., PARK, S., JEONG, M.S., SAVARIRAJ, G., PRABAKAR, K., KIM, H.J. The effect of TiO₂ compact layer in ZnO nanorod based CdS/CdSe quantum-dot sensitized solar cell. **physica status solidi (a)**. v.211, p.1839-1843, 2014.
- 3 CHOI, H., NAHM, C., KIM, J., MOON, J., NAM, S., JUNG, D.R., PARK, B. The effect of TiCl₄-treated TiO₂ compact layer on the performance of dye-sensitized solar cell. **Current Applied Physics**. v.12, p.737-741, 2012.
- 4 SANJAY, Singh Negi . Integrated Electronic, Optical, and Structural Features in Pseudo-3D Mesoporous TiO₂-X Delivering Enhanced Dye-Sensitized Solar Cell Performance. **ACS Omega**, v.3, p.1645-1652, 2018.
- 5 DAIPENG, Guo, SHENGQIANG, Xiao, KE, Fan, JIAGUO, Yu. Hierarchical TiO₂ Submicrorods Improve the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v.5, p.1315-1321, 2017.
- 6 SUZANNE, Ferrere, ARIE, Zaban, BRIAN, A. Gregg. Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives. **The Journal of Physical Chemistry B**. v.101, p.4490-4493, 1997.
- 7 PRASHANT, V. Kamat, IDRIS, Bedja, SURAT, Hotchandani, LARRY, K. Patterson. Photosensitization of Nanocrystalline Semiconductor Films. Modulation of Electron Transfer between Excited Ruthenium Complex and SnO₂ Nanocrystallites with an Externally Applied Bias. **The Journal of Physical Chemistry**. v.100, p.4900-4908, 1996.
- 8 PRASHANT, V. Kamat, SAID, Barazzouk, K., GEORGE, Thomas, SURAT, Hotchandani. Electrodeposition of C₆₀ Cluster Aggregates on Nanostructured SnO₂ Films for Enhanced Photocurrent Generation. **The Journal of Physical Chemistry B**. v.104, p.4014-4017, 2000.
- 9 ARTHUR, J. Nozik, RÜDIGER, Memming. Physical Chemistry of Semiconductor-Liquid Interfaces. **The Journal of Physical Chemistry**. v.100, p.13061-13078, 1996.
- 10 THIRUMAL, KRISHNAMOORTHY, MU, Zhi Tang, AKSHARA, Verma, SREEKUMARA N, A. Nair, DAMIAN, Pliszka, SUBODH, G. Mhaisalkar, SEERAM, Ramakrishna. A facile route to vertically aligned electrospun SnO₂ nanowires on a transparent conducting oxide substrate for dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry. J. Mater. Chem.** v.22, p.2166-2172, 2012.
- 11 ALEX, N. M. Green, EMILIO, Palomares, SAIF, A. Haque, JAN, M. Kroon, JAMES, R. Durrant. Charge Transport versus Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells

- Employing Nanocrystalline TiO₂ and SnO₂ Films. **The Journal of Physical Chemistry B**. v.109, p.12525-12533, 2005.
- 12 MAHNAZ, Dadkhah, MASOUD, SALAVATI, Niasari. Dye-sensitized solar cells based on tin dioxide nanoparticles prepared by a facile hydrothermal method. **Materials Science in Semiconductor Processing**. v.20, p.41-48, 2014.
 - 13 AROTE, S., TABHANE, V., JADKAR, S. Optimization of dye loading time for SnO₂ based Rose Bengal dye-sensitized solar cell. **J Phys**. v.88, p.1067, 2014.
 - 14 KE, Nan Li, YU, Fen Wang, YANG, Fan Xu, HONG, Yan Chen, CHENG, Yong Su, DAI, Bin Kuang. Macroporous SnO₂ Synthesized via a Template-Assisted Reflux Process for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**.v.5, p.5105-5111, 2013.
 - 15 LUDMILA, Cojocaru, CÉLINE, Olivier, THIERRY, Toupance, ELISABETH, Sellier, LIONEL, Hirsch. Size and shape fine-tuning of SnO₂ nanoparticles for highly efficient and stable dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**. v.1, p.13789-13799, 2013.
 - 16 MING, Liu, JUNYOU, Yang, SHUANGLONG, Feng, HU, Zhu, JIANSHENG, Zhang, GEN, LI, JIANGYING, Peng. Hierarchical double-layered SnO₂ film as a photoanode for dye-sensitized solar cells. **New J. Chem.**, v.37, p.1002-1008, 2013.
 - 17 SAMSON, S., FONSTAD, G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. **Journal of Applied Physics**. v.44, p.4618, 1973.
 - 18 QIN, Kuang, CHANGSHI, Lao, ZHONG, Lin Wang, ZHAOXIONG, Xie, LANSUN, Zheng. High-Sensitivity Humidity Sensor Based on a Single SnO₂ Nanowire. **Journal of the American Chemical Society**. v.129, p.6070-6071, 2007.
 - 19 MIN, Sik Park, GUO, Xiu Wang, YONG, Mook Kang, DAVID, Wexler, SHI, Xue Dou, HUA, Kun Liu. Preparation and Electrochemical Properties of SnO₂ Nanowires for Application in Lithium-Ion Batteries. **Angewandte Chemie**. v.119, p.5, 2007.
 - 20 SURESH, Gubbala, VIDHYA, Chakrapani, VIVEKANAND, Kumar, MAHENDRA, K. Sunkara. Band-Edge Engineered Hybrid Structures for Dye-Sensitized Solar Cells Based on SnO₂ Nanowires. **Angewandte Chemie**, v.18, p.19, 2008.
 - 21 CHEN, Y.J., LI, Q.H., LIANG, Y.X., WANG, T.H. Field-emission from long SnO₂ nanobelt arrays. **Appl. Phys. Lett**. v.18, p.5682, 2004.
 - 22 FRAIGI, L.B., LAMAS, D.B., WALSOE, N.E. de Reça. Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO₂ powders. **Materials Letters**. v. 47, p. 262-266, 2001.
 - 23 LIU, Y., DONG, J., LIU, M. Well-Aligned "Nano-Box-Beams" of SnO₂. **Applied physics letters**. v.16, p.26, 2004.

- 24 DAI, Z.R., PAN, Z.W., WANG, Z.L. Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation. **Advanced Functional Materials**. v.13, 2003.
- 25 JUN, JieZhu, JIAN, MinZhu, XUE, Hong Liao, JIANG, Lin Fang, MIAO, Gao Zhou, HONG, Yuan Chen. Rapid synthesis of nanocrystalline SnO₂ powders by microwave heating method. **Materials Letters**. v.53, 2002.
- 26 MINCHEOL, Park, KANGDEOG, Suh, KEONSOO, Kim, SUNS, Hoi Hur, KINAM, Kim, WON, Seong Lee. The Effect of Trapped Charge Distributions on Data Retention Characteristics of nand Flash Memory Cells. **IEEE Electron Device Letters**. v.28, p.750-752, 2007.
- 27 LIMIAO, Li, XIAOMING, Yin, SHUANG, Liu, YANGUO, Wang, LIBAO, Chen, TAIHONG, Wang. Electrospun porous SnO₂ nanotubes as high capacity anode materials for lithium ion batteries. **Electrochemistry Communications**. v.12, p.1383-1386, 2010.
- 28 CHONG, ZhiWang, HAN, H. Aung, SANGEETA, R. Mehendale, YUKIHIRO, Shoyama, CHUN, Su Yuan. High performance liquid chromatographic analysis and anticancer potential of *Oplopanax horridus*: Comparison of stem and berry extracts. **Fitoterapia**. v. 81, p.132-139, 2010.
- 29 LOU, X.W., WANG, Y., YUAN, C., LEE, J.Y., ARCHER, L.A. Template-Free Synthesis of SnO₂ Hollow Nanostructures with High Lithium Storage Capacity. **Advanced Materials**. v.17, 2006.
- 30 SOLARONIX, Materials, Innovative Solutions for Solar Professionals, Acesso em: 050514DM © Solaronix SA www.solaronix.com, 2014.
- 31 GRÄTZEL, Michael. Photoelectrochemical cells. **Nature**. v.414, 2001.
- 32 O'REGAN, B., GRÄTZEL, Michael. A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**. v.353, p.737-740, 1991.
- 33 LAXMIDHAR, Besra, MEILIN, Liu. A Review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic Deposition (EPD). **Progress in Materials Science**. v.52, p.1-61, 2007.
- 34 DOR, S., RÜHLE, S., OFIR, A., ADLER, M., GRINIS, L., ZABAN, A. 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.1, p.6, 2009.
- 35 CAROLINE, A Schneider, WAYNE, S Rasband, KEVIN, W Eliceiri. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**. v.9, p.671-675, 2012.
- 36 JOEL, Pantoja Enriquez, XAVIER, Mathew. Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v.76, p.313-322, 2003.
- 37 LAXMIDHAR, Besra, MEILIN, Liu. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**. v.52, p.1-61, 2007.

- 38 TANG, F., UCHIKOSHI, T., SUZUKI, T.S., SAKKA, Y. "Alignment of TiO₂ Particles by Electrophoretic Deposition in a High Magnetic Field", **Mater. Res. Bull.** v.39, p.2155-2161, 2004.
- 39 SARKAR, P., NICHOLSON, P.S. "Electrophoretic Deposition: Mechanisms, Kinetic and Application to Ceramics". **J. Amer. Ceram. Soc.** v.79, p.1987-2002, 1996.
- 40 KAYA, C., KAYA, F., SU, B., THOMAS, B., BOCCACCINI, A.R. "Structural and Functional Thick Ceramics Coating by Electrophoretic Deposition". **Surf. Coat. Tech.** v.191, p.303-310, 2005.
- 41 LEBRETTE, S., PAGNOUX, C., ABELARD, P. "Fabrication of Titania Dense Layers by Electrophoretic Deposition in Aqueous Media". **J. Eur. Ceram. Soc.** v.26, p.2727-2734, 2006.
- 42 MOHAMAD, Firdaus Mohamad Noh, MOHD, Fairuz Soh, ARIF, Riza, MOHD, Asri Mat Teridi. Effect of Film Thickness on Photoelectrochemical Performance of SnO₂ Prepared via AACVD. Development of Nanomaterials and Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting. **physica status solidi (b)**. p.1, 2018.
- 43 ILICAN, S, CAGLAR, M, CAGLAR, Y. Determination of the thickness and optical constants of transparent indium-doped ZnO thin films by the envelope method. **Materials Science Poland**. v.25, p.709, 2007.
- 44 KAFLE, B. R., POKHRE, LAMICHANE, P. Thickness Dependence of Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide Thin Films B.P. **SOJ Materials Science & Engineering**. v.1, p.1-4, 2016.
- 45 KAO, M.C., CHEN, H.Z., SAN, Lin Young, LIN, C.C. 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.
- 46 ANDERS, Hagfeldt, GERRIT, Boschloo, LICHENG, Sun, LARS, Kloo, HENRIK, Pettersson. Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemical Reviews**. v.110, p.6595–6663, 2010.
- 47 MAHBUBUR, MD Rahman, NARAYAN, Chandra Deb Nath, JAE, Joon Lee. Electrochemical Impedance Spectroscopia Analysis of Sensitization-Based Solar Cells. **Isr. J. Chem.** v.55 p.990 -1001, 2015.
- 48 BAREA, E.M., ORTIZ, J., PAY, F.J., FERNANDEZ, L zaro F, FABREGAT, Santiago F, SASTRE, Santos A, BISQUET, J. **Energy Environ. Sci.** v.3, p.1985–1994, 2010.
- 49 RAGA, S.R., BAREA, E.M., FABREGAT, Santiago F. **J. Phys.Chem. Lett.** v.3, p.1629–1634, 2012.
- 50 RAGA, S.R., FABREGAT, Santiago F. **Phys. Chem. Chem. Phys.** v.15, p.2328–2336, 2013.
- 51 NATH, N.C.D., KIM, J.C., KIM, J.P., YIM, S., LEE, J.J. **J. Mater. Chem. A**, v.1, p.13439–13442, 2013.

- 52 WANG, Q. MOSER, J. GRÄTZEL, Michael. Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology B**. v.109, p.14945–14953, 2005.
- 53 FABREGAT, Santiago F., BISQUERT, J., PALOMARES, E., OTERO, L., KUANG, D., ZAKEERUDDIN, S.M., GRÄTZEL, Michael. **J. Phys. Chem. C**, v.111, p.6550, 2007.
- 54 HSU, C.P., LEE, K.M., HUANG, J.T.W., LIN, C.Y., LEE, C.H., WANG, L.P., TSAI, S.Y., HO, K.C. **Electrochim. Acta**, v.53, p.7514, 2008.
- 55 KERN, R., SASTRAWAN, R., FERBER, J., STANGL, R., LUTHER, J. **Electrochim. Acta**. v.47, p.4213, 2002.
- 56 JIANGFENG, Qian, PING, Liu, YANG, Xiao, YAN, Jiang, YULIANG, Cao, XINPING, Ai, HANXI, Yang. TiO₂-Coated Multilayered SnO₂ Hollow Microspheres for Dye-Sensitized Solar Cells. **Adv. Mater.** v.21, p.3663–3667, 2009.
- 57 BISQUERT, Juan. Hopping Transport of Electrons in Dye-Sensitized Solar Cells. **J. Phys. Chem. C**. 2007.
- 58 AZHAR, Fakharuddin, RAJAN, Jose, THOMAS, M. Brown, FRANCISCO, Fabregat-Santiago, BISQUERT, Juan. A perspective on the production of dye-sensitized solar modules. **Royal Society of Chemistry, Energy & Environmental Science**. v.7, p.3952-3981, 2014.

6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Nesta tese estudou-se as nanoestruturas de titanato e óxidos semicondutores de metais de transição depositados na forma de filmes finos pela técnica de eletroforese com foco na aplicação em células solares sensibilizadas por corantes.

6.1 Conclusões

As nanoestruturas de titanato NaTiNT e NaTiNT-Fitas foram obtidas com sucesso por meio do método hidrotérmico alcalino. As nanoestruturas de TiO_2 , NaTiNT e NaTiNT-Fitas e SnO_2 estudadas neste trabalho tiveram boas estabilidades em suas dispersões, e as deposições sobre substrato de FTO foram bem sucedidas através da técnica de eletroforese. Estas estruturas foram caracterizadas nas formas de pó e de filme e mostraram estruturas e morfologias características de nanoesferas (TiO_2 e SnO_2), nanotubos (NaTiNT), nanobastões (NaTiNT com tratamento térmico) e nanofitas (com ou sem tratamento térmico).

O desempenho destes materiais na aplicação de células solares sensibilizadas por corante teve sua análise desenvolvida com auxílio de diversas técnicas físico-químicas. As caracterizações aplicadas mostraram a singularidade de cada material, com suas condições individuais de preparação, e aplicação como fotoanodos.

A técnica de eletroforese utilizada na produção dos filmes mostrou-se extremamente viável, científico e economicamente. A redução de reagentes e aditivos na preparação das amostras, e o rápido e simples processo de formação dos filmes fazem desta técnica uma maneira promissora de se estudar as células de terceira geração.

Os resultados das caracterizações fotoeletroquímicas de todos os dispositivos estudados revelaram as diferentes propriedades físico-químicas das camadas que constituem estes dispositivos. As caracterizações mostraram que o desempenho fotovoltaico das nanoestruturas de titanato como fotoanodo de CSSC foi seriamente comprometido pelas altas resistências de transporte e transferência de cargas existentes nestes materiais. A eficiência dos dispositivos contendo os nanotubos e nanofitas de titanato teve uma significativa melhora após o tratamento térmico das camadas contendo as nanoestruturas. Esta melhora de desempenho se deu, principalmente, nos nanotubos, pela eliminação de resistências residuais como excesso de vacâncias de oxigênio e hidroxilas. O tratamento térmico à 450 °C modificou a estrutura dos tubos, causando o colapso de suas paredes e convertendo-os a nanobastões. No entanto, apesar da melhora no desempenho da célula que passou a ter

nanobastões em seu fotoanodo, a eficiência fotovoltaica ainda é muito baixa medindo apenas 0,1%. Defende-se que a baixa eficiência das células com esses materiais se dá pela não afinidade do corante N719 com as paredes dos tubos, fitas e bastões de titanato.

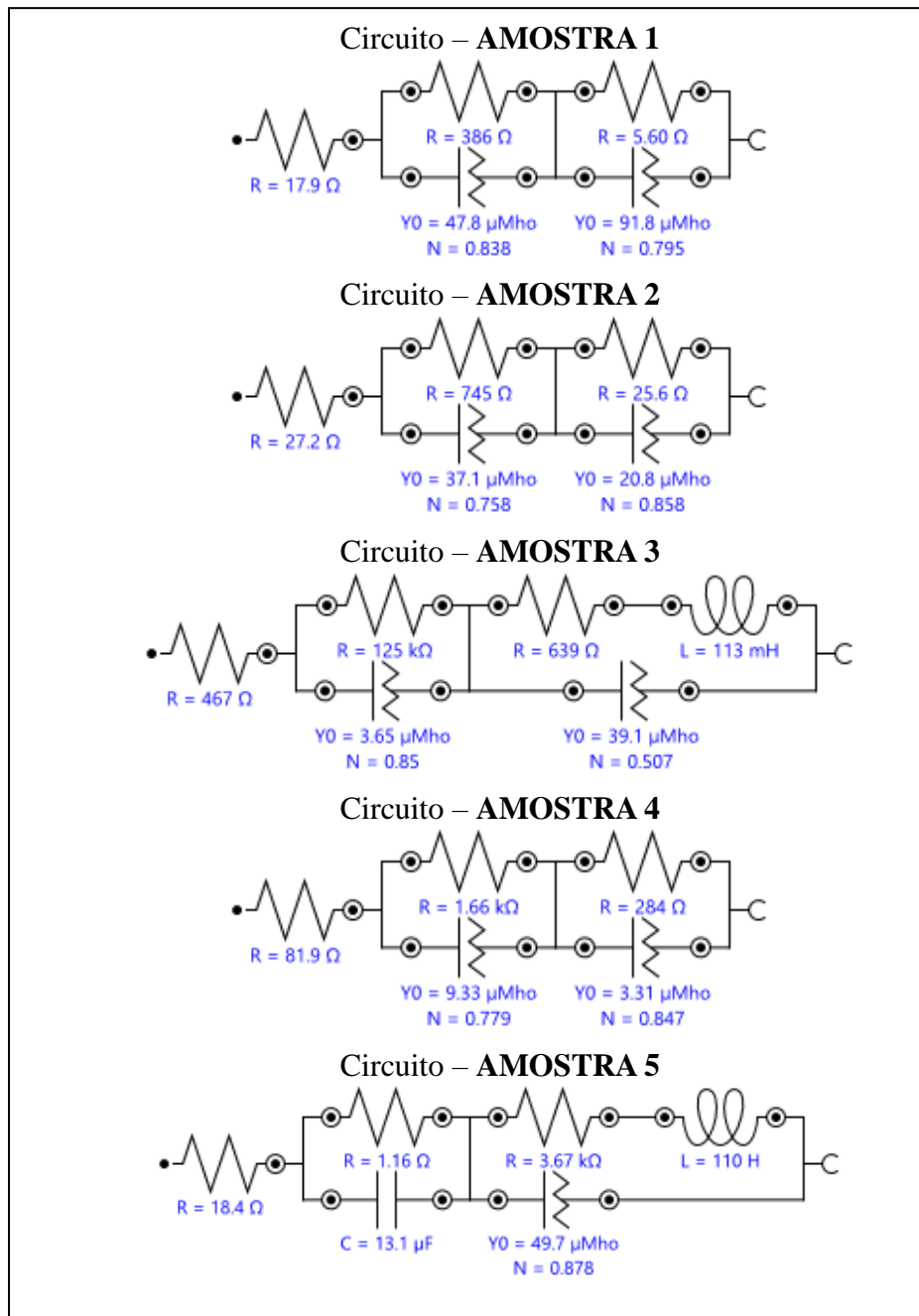
Por outro lado, os tamanhos médio de poro, de grão e de cristalito nos filmes de SnO₂ puro eletroforeticamente depositados trouxeram como resultado, dispositivos de alta eficiência fotovoltaica. A técnica de eletroforese aplicada às nanopartículas de SnO₂ comercial mostrou produzir filmes com alta porosidade e de ótima mobilidade eletrônica. Das cinco amostras produzidas, avalia-se, em especial, a célula solar contendo o filme depositado pelo processo de eletroforese com 6 minutos, não contínuos, de duração. Observou-se para a **amostra 4** com estas condições, as propriedades estruturais, ópticas, elétricas e morfológicas favoráveis à sua aplicação em uma CSSC. Com 3,89% de eficiência, esta célula entregou uma densidade de fotocorrente de curto circuito com valor, exclusivo, de 14,27 mA/cm². Para uma célula com fotoanodo de nanopartículas de SnO₂ comercial e puro, depositado por eletroforese, esta célula trouxe um desempenho acima dos que foram relatados na literatura com as mesmas condições. As características do filme para a **amostra 4** traz as propriedades aprimoradas para este material, e se deve objetivamente ao processo de eletroforese aplicado.

6.2 Trabalhos Futuros

Trabalhos futuros com filmes de nanoestruturas de titanato eletroforeticamente depositados devem ser focados na aplicação de fotoanodos sensibilizados com corantes adequados, pois, o corante N719 que foi utilizado neste estudo foi desenvolvido para ser usado eficientemente com o óxido de titânio. Corantes catiônicos podem ser mais viáveis para a fotosensibilização dos titanatos, uma vez que estes materiais possuem suas paredes carregadas negativamente. A dopagem e co-dopagem dos titanatos, deve ser considerado, na busca de tentar melhorar a adsorção de corantes como o N719. Tratamentos químicos de dopagem e co-dopagem poderiam ser utilizados nas camadas de SnO₂ depositadas por eletroforese, a fim de melhorar a condutibilidade do filme e produzir células com eficiência comercialmente viável. Além disso, testes de estabilidade nas células com os fotoanodos de SnO₂ puro poderiam ser analisados para garantir a viabilidade comercial destes dispositivos.

APÊNDICE A

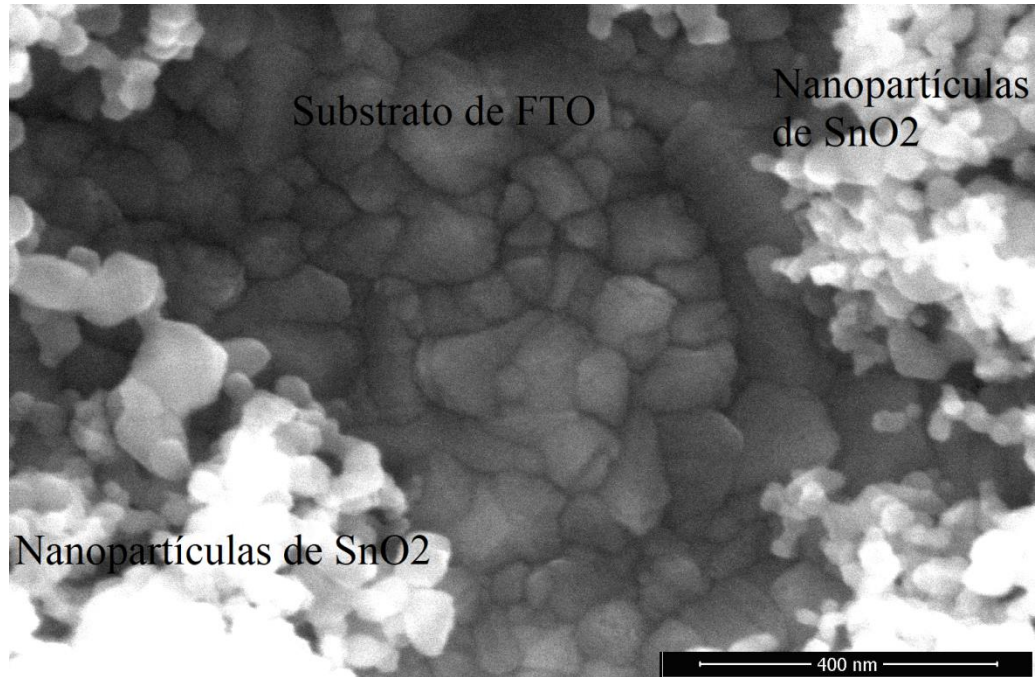
FIGURA 4.13 – CIRCUITOS ELÉTRICOS REFERENTES ÀS CURVAS TEÓRICAS DE (EIE) APRESENTADOS NO CAPÍTULO 4



Fonte: Próprio autor (2019)

APÊNDICE B

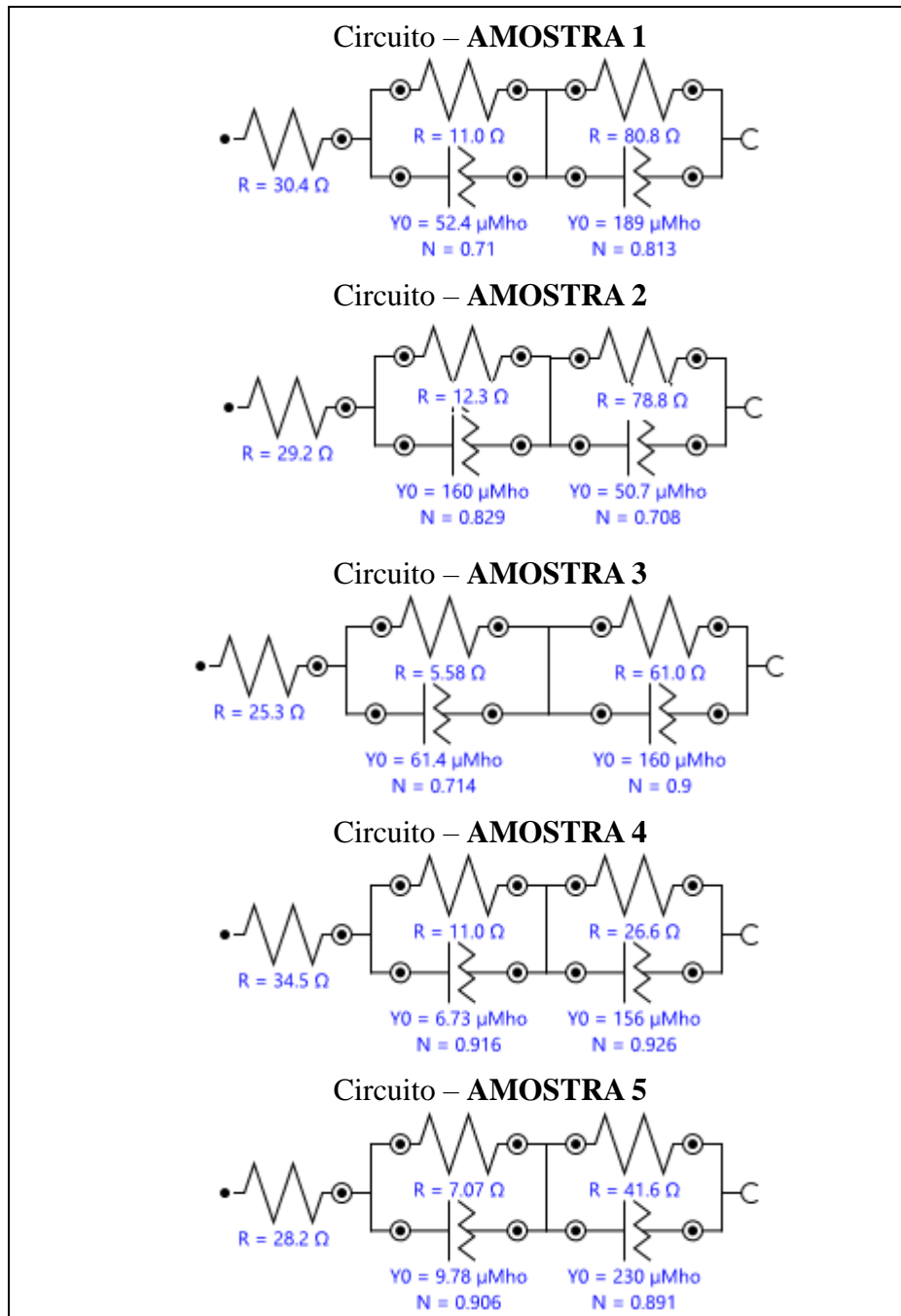
Figura 5.12 – Imagem de MEV da Amostra 1 ampliada 300.000X: vista do substrato de FTO deixada pelos poros do filme de nanopartículas de SnO₂ puro depositados por eletroforese



Fonte: Próprio autor (2019)

APÊNDICE C

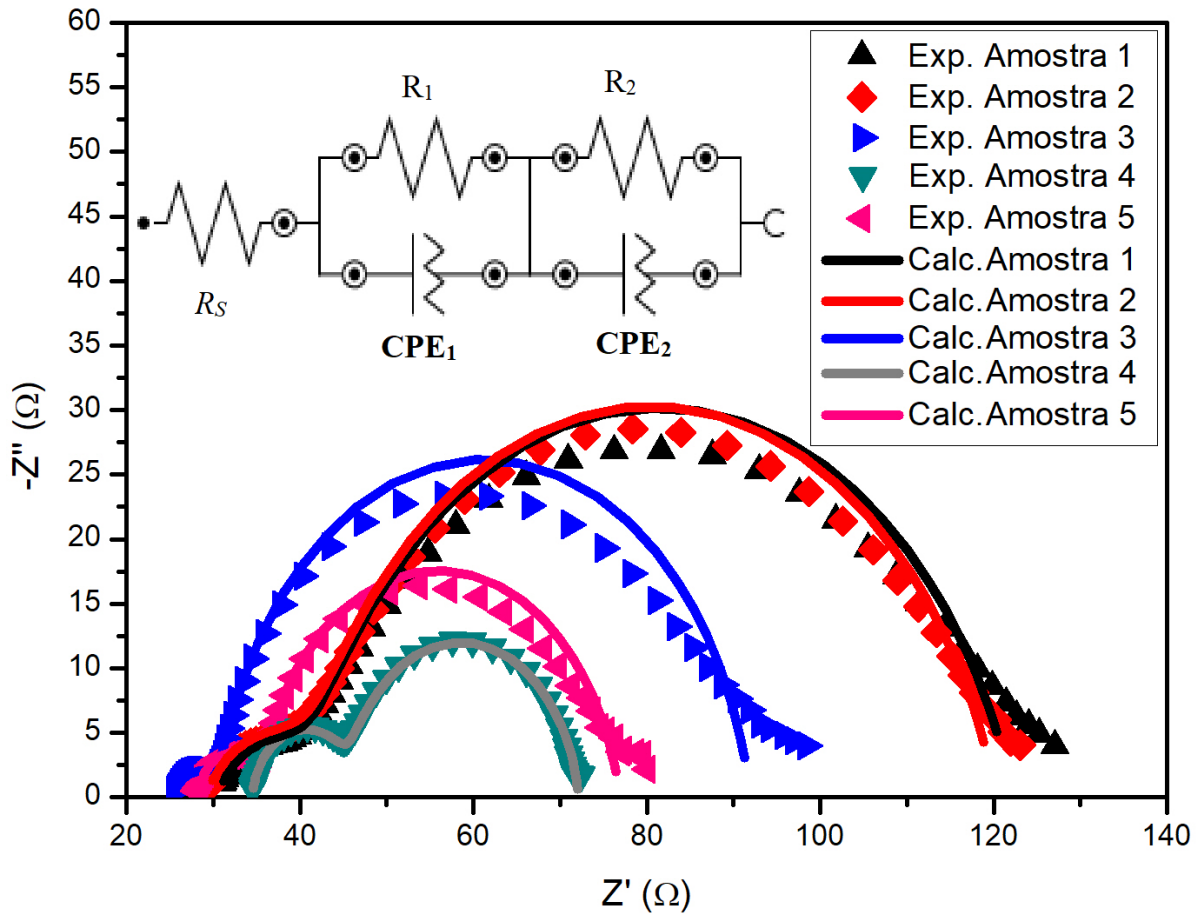
FIGURA 5.13 – MODELOS DE CIRCUITOS ELÉTRICOS REFERENTES ÀS CURVAS TEÓRICAS DE (EIE) APRESENTADAS NAS FIGURAS (5.14 e 5.11(C))



Fonte: próprio autor (2019)

APÊNDICE D

FIGURA 5.14 – CURVAS DE NYQUIST EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PARA EIE DOS DISPOSITIVOS COM AS AMOSTRAS (1, 2, 3, 4, 5)



Fonte: Próprio autor (2019)