

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Química Inorgânica

**Preparação de filmes de TiO_2 para aplicação em células
solares de corante**

Rogério Silva Nonô

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Departamento de Química Inorgânica

Universidade Estadual de Campinas

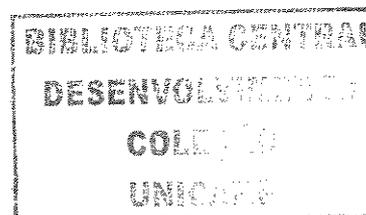
Co-orientadora: Profa. Dra. Claudia Longo

Departamento de Físico-Química

Universidade Estadual de Campinas

Campinas, SP

Junho de 2005



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	TIUNICAMP
	N 733p
EX	
OMBO BC/	65725
ROC.	16-86-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
RECO	21.00
DATA	21.9.05
CPD	

ibid. 365135

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
DA UNICAMP

N733p

Nonô, Rogério Silva.

Preparação de filmes de TiO₂ para aplicação em células solares de corante / Rogério Silva Nonô. – Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli

Co-orientadora: Cláudia Longo

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Óxido de titânio. 2. Células solares de corante. 3. Conversão de energia. 4. Energia solar. I. De Paoli, Marco Aurelio. II. Longo, Cláudia. III. Instituto de Química. IV. Título.

Título em inglês: TiO₂ films preparation for dye sensitized solar cells application.

Palavras-chave em inglês: Titanium dioxide, dye cell, energy conversion, solar energy.

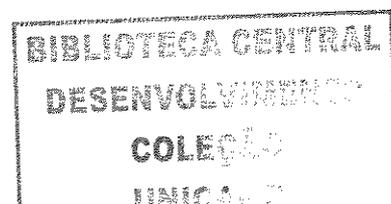
Área de concentração: Química Inorgânica.

Titulação: Mestre em Química.

Banca Examinadora: Marco-Aurelio De Paoli, Inez Valéria Pagotto Yoshida, Débora Gonçalves.

Data de defesa: 13/06/2005.

*Dedico este trabalho ao meus pais
Antonio Carlos e Vera Lúcia
À minha irmã Thaís*



“Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque se tornará assim uma máquina utilizável e não uma personalidade.

É necessário que adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli, pelas oportunidades, pelo apoio, dedicação e paciência, além de sua amizade;

A minha co-orientadora Profa. Dra, Cláudia Longo, pelo apoio, entusiasmo, discussões e ensinamentos, além de sua amizade;

À Profa. Dra. Silmara das Neves, pelo auxílio no início deste trabalho;

Ao Airton (IFGW/UNICAMP) pela preparação dos eletrodos de platina e medidas de rugosidade, ao Daniel pelas micrografias eletrônicas de varredura e a Raquel pelos difratogramas de raio-X;

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck e a técnica Ana pela ajuda nas medidas de tamanho de partículas;

Aos colegas de Laboratório: Ana Flávia, Augusto, Bruno, Jilian, Julia, Karen, Liliane, Márcia, Márcio, Mauro, Olacir, Rodrigo, Rogério, Simone, Tiago, Viviane, pela amizade, colaboração e valiosas discussões;

Dentro do meu grupo de trabalho, o Augusto merece um agradecimento à parte pelo companheirismo e pela resolução de incontáveis problemas, particularmente computacionais;

A todos os amigos do Instituto de Química: Adriano, Airton, Alex, Bárbara, Chang, Cláudia, Costela, Evelyn, Fabiana, Fernanda, Idalmo, Ilton, Marco, Neto, Osana, Priscila, Rato, Seno, Thaís, Virgu e tantos outros que tive o prazer de conviver durante toda a graduação e o mestrado, pela amizade, pelos bons momentos de descontração e colaboração;

A todos da minha família, avós, tios, tias, primos e primas pelos calorosos aplausos e carinho; em especial à tia Silvia (*in memoriam*) que sempre acreditou e me motivou a nunca desistir;

Aos meus pais, a minha irmã e a Edna, que sempre estiveram ao meu lado. Este trabalho só foi possível graças ao apoio, amor e carinho que vocês me proporcionaram;

A todos os funcionários do Instituto de Química da UNICAMP que participaram direta ou indiretamente deste trabalho.

A indústria japonesa Daiso Co. Ltd. Osaka, pelo fornecimento do copolímero poli(óxido de etileno-co-epicloridrina)

À Capes e a FAPESP (processo: 03/03800-6), pelas bolsas concedidas.

CURRICULUM VITAE

- Informações Pessoais

Nome: Rogério Silva Nonô

Data de nascimento: 05/02/1980

- Formação Acadêmica

Bacharelado em Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999-2002.

- Artigos submetidos

1. Nonô, R. S.; Pissetti, F. L.; Gushikem, Y.; Dias, G. H. M., "Síntese do complexo de Ferro - Nitrogênio $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{edta})(\text{N}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Química Nova*.

- Trabalhos apresentados em congressos

1. C. C. Moratori, R. S. Nonô, A. F. Nogueira, M-A. De Paoli e C. Longo, "Eletrodos de filme poroso de TiO_2 em PET-ITO para aplicação em células solares flexíveis de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico", 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de caldas-MG, 30 de maio a 2 de junho de 2005, Livro de resumos, QM-170.
2. R. S. Nonô, C. Longo e M-A. De Paoli, "Desempenho da célula solar utilizando fotoeletrodo de TiO_2 preparado pelo método template", 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química, Salvador-BA, 30 de maio a 2 de junho de 2004, Livro de resumos, EQ-130.

3. C. Longo, J. N. Freitas, R. S. Nonô, V. C. Nogueira e M-A. De Paoli, "*Módulo de 16 células solares de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico*", 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química, Salvador-BA, 30 de maio a 2 de junho de 2004, Livro de resumos, TC-019.
4. R. S. Nonô, C. Longo e M-A. De Paoli, "*Photoelectrodes for solar cells: preparation of TiO_2 films using cellulose acetate as template*", II encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), Rio de Janeiro, 26-29 de outubro de 2003, Anais, p. 136.
5. C. Longo, R. S. Nonô, J. N. Freitas, V. C. Nogueira e M-A. De Paoli, "*Solid state dye sensitized solar cells: recent results*", II encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), Rio de Janeiro, 26-29 de outubro de 2003, Anais, p. 125.
6. C. Longo, R. S. Nonô, J. N. Freitas, V. C. Nogueira e M-A. De Paoli, "*Solid state regenerative dye sensitized solar cells: state of the art*", 54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), São Pedro-SP, 31 de agosto a 05 de setembro de 2003, Anais, 146, p. 37.
7. R. S. Nonô, C. Longo e M-A. De Paoli "*Células Solares de TiO_2 /Corante e Eletrólito Polimérico*", XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Araraquara-SP, 01 a 05 de dezembro de 2002, Campus da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Anais, p. 121.
8. R. S. Nonô, C. Longo e M-A. De Paoli, "*Filmes de TiO_2 preparados com membranas de acetato de celulose (template): aplicação em células solares*", X Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Campinas-SP, 25 e 26 de setembro de 2002, Campus da UNICAMP.
9. R. S. Nonô, E. Braga e R. E. Trevisan, "*Estudo de trincas de solidificação em soldas de aço inoxidável utilizando o processo FCAW*", IX Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Campinas-SP, 27 e 28 de setembro de 2001, Campus da UNICAMP.

• Cursos e Estágios

1. Participação no programa de estágio docente na atividade supervisionada de capacitação docente (Grupo II) junto à disciplina de graduação QI-542 (Química Inorgânica Experimental II), do Instituto de Química da UNICAMP, durante o primeiro semestre de 2004.
2. Bolsista de iniciação científica da FAPESP, junto ao Instituto de Química da UNICAMP, no período de 07/2002 a 12/2002, sob a orientação do Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli. Título do projeto: "Filmes de TiO_2 preparados com membranas de acetato de celulose (*template*): aplicação em células solares".
3. Estagiário bolsista SAE/UNICAMP, junto ao departamento de soldagem da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, no período de 03/2000 a 12/2001, sob a orientação da Profa. Dra. Roseana da Exaltação Trevisan.
4. Trainee na empresa de consultoria júnior All Química do Instituto de Química da UNICAMP no período de 03/2001 a 12/2001, desenvolvimento de projetos de consultoria.

RESUMO

A estrutura e a morfologia dos filmes de TiO_2 exercem uma grande influência na eficiência de conversão de energia das células solares de TiO_2 /corante, principalmente quando estes dispositivos são preparados com eletrólitos poliméricos. O objetivo deste trabalho consistiu em otimizar os filmes de TiO_2 visando obtê-los com uma morfologia porosa mais adequada à aplicação em células solares que utilizam eletrólito polimérico.

Os filmes de TiO_2 foram depositados em eletrodos transparentes de vidro-FTO ("Fluorine doped tin oxide") utilizando suspensões do óxido obtidas por diferentes técnicas. As suspensões aquosas do óxido foram obtidas por síntese sol-gel a partir da hidrólise e condensação de isopropóxido de titânio e estabilizadas com poli(etileno glicol). Os filmes também foram preparados pela técnica "template", utilizando membranas porosas de acetato de celulose como molde para que os poros da membrana fossem utilizados como padrão para o óxido. Após a deposição de filmes da suspensão de TiO_2 , esses foram submetidos a uma etapa de tratamento térmico a 450 °C para eliminação do material orgânico.

Os óxidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, termogravimetria, medidas de rugosidade, espessura, tamanho de partículas, análise elementar e espectroscopia de absorção na região UV-vis. Os filmes de TiO_2 foram sensibilizados com um corante de rutênio (N3, Solaronix) e utilizados como fotoeletrodos na montagem de células solares com eletrólito polimérico (poli(óxido de etileno-co-epicloridrina)_{84:16}, NaI e I_2). As células foram investigadas por curvas de fotocorrente em função do potencial e por espectroscopia de impedância eletroquímica, para se avaliar a eficiência destes dispositivos na conversão de energia.

Os melhores resultados foram obtidos utilizando fotoeletrodos com duas camadas de TiO_2 depositados sobre vidro-FTO. Estas células apresentaram uma corrente de curto circuito $I_{sc} = 3,8 \text{ mA cm}^{-2}$, um potencial de circuito aberto $V_{oc} = 0,75 \text{ V}$ e uma eficiência na conversão de energia $\eta = 1,3 \%$ ($\eta = 2,6 \%$ sob 10 mW cm^{-2}). A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica revelou que a resistência em série das células aumentou com os fotoeletrodos de dupla camada, mas esta metodologia melhorou a adesão dos filmes de TiO_2 no substrato condutor, e aumentou a eficiência dos dispositivos.

ABSTRACT

The structure and morphology of TiO₂ films provide a great influence in the efficiency of light conversion to energy in the solar cells of TiO₂ /dye, mainly when these devices are prepared with polymer electrolyte. The goal of this work consisted in optimize the TiO₂ films aiming to get films with porous structure and more suitable to applied in solar cells with polymer electrolyte.

The TiO₂ films were deposited onto glass-FTO ("Fluorine doped tin oxide") utilizing TiO₂ suspensions prepared by different methodologies. Aqueous suspensions of oxide were obtained by sol-gel route from hydrolysis and condensation of titanium isopropoxide stabilized with poly(ethylene glycol). The films were prepared by template technique, utilizing porous cellulose acetate membranes, the material produced has large porous structures inherited from the initial membrane form. After the deposition of films of TiO₂ suspension, the photoelectrodes were submitted to a thermal treatment at 450 °C to eliminate organic material.

Oxide films were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry, rugosity and thickness measurements, particles size, elemental analysis and absorption spectroscopy. The TiO₂ films were sensitized with a Ruthenium dye (N3, Solaronix) and used as photoelectrodes in the assembly of solar cells with polymer electrolyte (poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin)_{84:16}, NaI e I₂). The devices were investigated through photocurrent versus potential curves and electrochemistry impedance spectroscopy.

Better results were obtained when we used photoelectrodes with double layer of TiO₂ films deposited onto glass-FTO. This cells presented, short circuit current $I_{sc} = 3.8 \text{ mA cm}^{-2}$, open circuit potential $V_{oc} = 0.75 \text{ V}$ and efficiency $\eta = 1.3 \%$ ($\eta = 2.6 \%$ under 10 mW cm^{-2}). Electrochemistry impedance spectroscopy revealed that the series resistance of cells increased with two films, but this methodology enhanced the adhesion of the TiO₂ film onto glass-FTO, and improved the efficiency of the cells.

CONTEÚDO

Lista de Tabelas	xvi
Lista de Figuras	xvii
Abreviaturas e Símbolos	xix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Materiais macroporosos	6
2.2 Filmes porosos de TiO ₂	8
2.3 Propriedades optoeletrônicas de semicondutores	13
2.4 Sensibilização dos fotoeletrodos	15
2.5 O eletrólito	20
2.6 O contra-eletrodo	23
2.7 As células solares de corante	24
3 Objetivos	27
4 Parte Experimental	28
4.1 Preparação dos filmes de TiO ₂	28
4.1.1 Método convencional	28

4.1.2	Método <i>template</i> : acetato de celulose e TiO ₂ (P-25)	30
4.1.3	Método convencional + <i>template</i>	31
4.1.4	Síntese por rota sol-gel	32
4.2	Caracterização dos filmes de TiO ₂	33
4.2.1	Termogravimetria da membrana com e sem o TiO ₂	33
4.2.2	Análise elementar (CNH)	34
4.2.3	Tamanho de partículas	34
4.2.4	Difratometria de raios-X	34
4.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
4.2.6	Determinação da rugosidade e espessura	35
4.3	Sensibilização da superfície de TiO ₂ com corante	35
4.4	Montagem das células solares	36
4.5	Caracterização fotoeletroquímica dos dispositivos	36
5	Resultados e Discussões	38
5.1	O filme de TiO ₂	38
5.2	Caracterização dos filmes de TiO ₂	39
5.2.1	Termogravimetria da membrana com e sem o TiO ₂	39
5.2.2	Análise elementar (CNH)	41
5.2.3	Tamanho de partículas	42
5.2.4	Difratometria de raios-X	44
5.2.5	Medidas de rugosidade e espessura	46
5.2.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48

5.3	Sensibilização e espectro de absorção	52
5.4	Caracterização fotoeletroquímica dos dispositivos	53
5.4.1	Influência da rugosidade e espessura dos filmes na eficiência dos dispositivos	53
5.4.2	Curvas de fotocorrente em função do potencial	55
5.4.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica	60
6	Conclusões	65
	Referências	67

LISTA DE TABELAS

5.1	Porcentagem de C, N e H nos filmes de TiO ₂ tratados a 350 e 450 °C. .	41
5.2	Espessura média dos filmes de TiO ₂ preparados por diferentes métodos.	46
5.3	Eficiência das células solares em função da espessura média dos filmes de TiO ₂ preparados por diferentes metodologias.	55
5.4	Corrente de curto circuito, I_{sc} , potencial de circuito aberto, V_{oc} , potência máxima, P_{max} e eficiência de conversão de energia, η , obtidos para as células solares sob diferentes intensidades de irradiação.	58
5.5	Parâmetros obtidos pelo ajuste dos espectros de impedância eletroquímica para as células solares de TiO ₂ /corante e eletrólito polimérico, utilizando o software Boukamp e o circuito equivalente.	63

LISTA DE FIGURAS

1.1	Representação esquemática de uma célula solar evidenciando o filme de nanopartículas de TiO_2 sensibilizado com corante, o eletrólito polimérico e o contra-eletrodo.	3
2.1	Estrutura da unidade repetitiva do acetato de celulose.	12
2.2	Distribuição espectral da luz solar sob condições A.M. 1.5.	14
2.3	Estruturas moleculares dos corantes N3, <i>black dye</i> , MN3, Z-910, N-719 e Z-907	19
2.4	Estrutura química das unidades repetitivas do copolímero poli(óxido de etileno-co-epicloridrina) P(EO-EPI).	23
2.5	Representação esquemática de uma célula solar de TiO_2 /corante.	25
4.1	Representação esquemática da preparação dos fotoeletrodos utilizando o método convencional.	29
4.2	Representação esquemática da preparação dos fotoeletrodos utilizando o método <i>template</i>	30
4.3	Representação esquemática da preparação dos fotoeletrodos utilizando o método convencional + <i>template</i> (filmes com dupla camada de TiO_2).	31
4.4	Representação esquemática da preparação dos fotoeletrodos utilizando o método sol-gel.	33
5.1	Termogramas da membrana de acetato de celulose e sua primeira derivada: (a) sem TiO_2 ; (b) com TiO_2	40

5.2	Distribuição de tamanho de partículas: (a) TiO_2 (Degussa, P-25); e (b) TiO_2 (sol-gel).	43
5.3	Difratogramas: (a) pó de TiO_2 (Degussa, P-25); (b) filme de TiO_2 sobre vidro-FTO (obtido pelo método <i>template</i>); e (c) filme de TiO_2 sobre vidro-FTO (obtido pelo método sol-gel).	45
5.4	Perfil de rugosidade para os fotoeletrodos de TiO_2	47
5.5	Micrografias de fratura dos filmes de TiO_2 preparados pelo método <i>template</i> suportados sobre vidro-FTO.	49
5.6	Micrografias das superfícies de TiO_2 preparados pelo método <i>template</i> depositados por <i>spin coating</i>	50
5.7	Micrografias dos fotoeletrodos de TiO_2 obtidos por diferentes métodos.	51
5.8	Estrutura do corante de rutênio N3.	52
5.9	Espectro de absorção do filme de TiO_2 sensibilizado com corante de rutênio.	53
5.10	Curvas de fotocorrente em função do potencial para as células solares de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico sob diferentes intensidades de luz.	57
5.11	Circuito equivalente proposto para representar as células solares de TiO_2 corante e eletrólito polimérico.	60
5.12	Diagramas de Nyquist obtidos para as DSSCs sob diferentes intensidades de luz.	62

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AC	acetato de celulose
BC	banda de condução
BV	banda de valência
C	capacitância
c	velocidade da luz
CE	contra-eletrodo
Cepel	Centro de Pesquisas de Energia Elétrica
CNH	Análise Elementar (Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio)
CPE	elemento de fase constante
D	coeficiente de difusão
DSSC	célula solar de corante
e^-	elétron
E_g	energia do band gap
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
FTO	óxido de estanho dopado com flúor (“Fluorine tin oxide”)
FF	fator de preenchimento (<i>fill factor</i>)
h	constante de Planck
I	corrente elétrica
IPCE	eficiência de conversão de fóton incidente em corrente
I_{pp}	corrente elétrica no ponto máximo
I_{sc}	corrente de curto-circuito
ITO	óxido de estanho dopado com índio (“Indium tin oxide”)
l_e	comprimento de difusão
LPCR	Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem
MEV	microscopia eletrônica de varredura

MLCT	transferência de carga metal-ligante
\overline{M}_w	massa molecular ponderal média
Ox	forma oxidada
P_{max}	potência máxima
P_{th}	potência teórica
Prodeem	Programa de Desenvolvimento de Energia nos Estados e Municípios
Pt	platina
PEG	poli(etileno glicol)
PEO	poli(óxido de etileno)
P(EO-EPI)	poli(óxido de etileno-co-epicloridrina)
R	resistência
R_{Dif}	resistência de difusão
Red	forma reduzida
rpm	rotações por minuto
S	corante sensibilizador
T	temperatura
T_f	temperatura de fusão
T_g	temperatura de transição vítrea
TGA	termogravimetria
UV	radiação ultravioleta
Vis	radiação visível
V	potencial
V_{oc}	potencial de circuito aberto
V_{pp}	potencial no ponto máximo
W	elemento de difusão de Warburg
η	eficiência na conversão de energia
η_{EO}	razão molar entre oxigênio e cátion metálico do copolímero
ϵ	constante dielétrica

1 INTRODUÇÃO

O uso do petróleo e de outros combustíveis fósseis, como o carvão mineral e o gás natural, está associado a riscos ambientais ainda não totalmente avaliados, mas extremamente preocupantes. Cerca de 30 bilhões de toneladas de CO₂, CO, SO₂, e NO_x, além de aerossóis, são injetados por ano na atmosfera do nosso planeta devido à queima destes combustíveis para transporte, geração de energia elétrica, aquecimento, refrigeração, etc. A relação entre a utilização desses combustíveis e o aumento da temperatura global (o conhecido *efeito estufa*) tem se tornado aparente nos últimos anos, embora ainda seja um assunto muito polêmico. Para agravar ainda mais a situação, a demanda energética mundial depende em aproximadamente 80 % destes combustíveis e considerando tais preocupações com o meio ambiente, e ainda questões políticas e econômicas, tem crescido o interesse por fontes alternativas de energia, inclusive pela energia solar, principalmente em países desenvolvidos.

Inicialmente, mais precisamente em 1958, as células solares tiveram aplicação como a mais importante fonte de energia de longa duração para satélites e veículos espaciais. A partir daí, o interesse nas fontes de energia renováveis, como energias eólica e solar cresceu muito nas últimas três décadas, correspondendo atualmente a 1,5 e 0,5 % do consumo mundial de energia, respectivamente. Embora com uma fração ainda pouco expressiva da produção energética, a participação dessas fontes cresceu principalmente após a crise do petróleo de 1973, quando a elevação do preço do barril de petróleo tornou competitivo o custo destas fontes. Desde então, alguns interesses motivaram a procura de métodos alternativos para obtenção de energia, incluindo aqueles relacionados a questões políticas, econômicas e aqueles relacionados à saúde e ao meio ambiente,

procurando diminuir a poluição do ar. Em vista disso, a energia solar pode ser considerada uma das mais importantes fontes alternativas de energia, já que é abundante, limpa e segura.

Em geral, as células solares são baseadas em semicondutores inorgânicos como o silício mono ou policristalino. Estas células têm encontrado aplicação no mercado consumidor em dispositivos tais como painéis solares, calculadoras de bolso, em sistemas de bombeamento de água, rádio e telecomunicações. Nos países em desenvolvimento, como, por exemplo, o Brasil, as aplicações em áreas isoladas ou distantes das redes de distribuição de energia elétrica são de grande interesse. No Brasil, o Programa para o Desenvolvimento da Energia nos Estados e Municípios (Prodeem), do Ministério das Minas e Energia, juntamente com o Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (Cepel), promoveram uma melhoria significativa na qualidade de vida de populações de baixa renda em regiões remotas. Entretanto, esta tecnologia ainda apresenta limitações devido ao alto custo dos procedimentos de fabricação que envolve altas temperaturas (400 - 1400 °C), alto vácuo e numerosos processos litográficos. Além disso, esses dispositivos têm alcançado o seu limite de eficiência teórica, que corresponde a 30%. Essas limitações incentivam a busca por novas tecnologias que utilizem materiais e técnicas de fabricação de baixo custo na obtenção de dispositivos com alta eficiência.

Uma alternativa às células solares convencionais surgiu em 1991, no laboratório de M. Grätzel, em Lausanne, Suíça, com o aprimoramento de células fotoeletroquímicas constituídas de TiO_2 sensibilizado com um corante. Utilizando um filme nanocristalino de TiO_2 nanoporoso com área superficial 100 vezes maior do que os filmes que haviam sido empregados anteriormente, Grätzel e cols. obtiveram células com eficiência de conversão de 10 %.^[1]

Estas células fotoeletroquímicas de TiO_2 sensibilizado por corante (*dye sensitized solar cell*, DSSC) são constituídas por um fotoeletrodo de filme poroso de TiO_2 depositado sobre um substrato condutor e modificado por um corante fotosensibilizador. O óxido poroso é preenchido por um eletrólito e o dispositivo é fechado com um contraeletrodo de platina (Fig. 1.1). Com a incidência de luz, o corante absorve fótons, é

excitado e injeta elétrons na banda de condução do semiconductor. Os portadores de carga então se difundem até o circuito externo. O corante é reduzido por um par redox que, por sua vez, é regenerado no contra-eletrodo. Atualmente, esses dispositivos são uma fonte de energia alternativa por apresentarem baixo custo, facilidade de preparação e uma eficiência de conversão de energia que pode atingir 10 %.^[2-5]

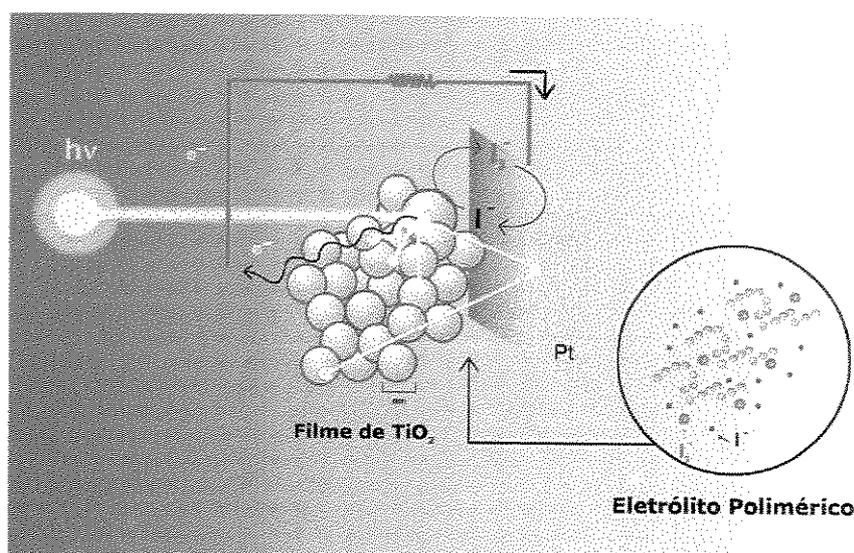
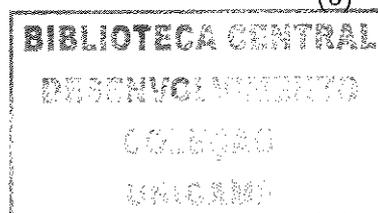
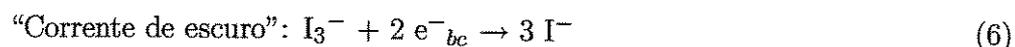
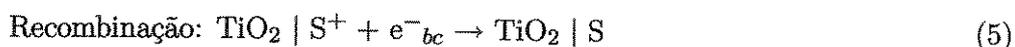
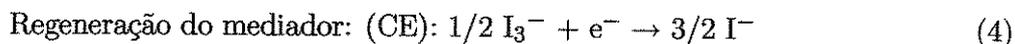
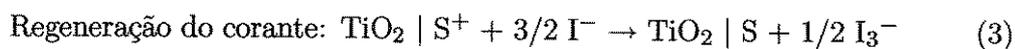
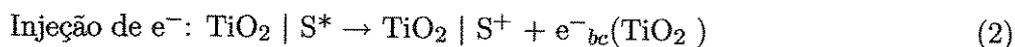
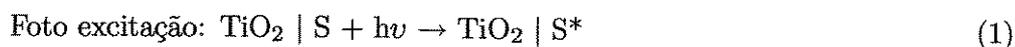


Figura 1.1: Representação esquemática de uma célula solar evidenciando o filme de nanopartículas de TiO_2 sensibilizado com corante, o eletrólito polimérico e o contra-eletrodo.



As reações de 1 a 6 representam os processos que ocorrem em uma DSSC sob irradiação. A eficiência de uma DSSC no processo de conversão de energia depende da energia relativa entre o estado excitado do corante e a banda de condução do semicondutor e da cinética nos processos de transferência de elétrons na interface semicondutor-corante|eletrólito. Para a operação eficiente da célula, a velocidade da injeção de elétrons no semicondutor deve ser mais rápida do que o decaimento do corante do estado excitado para o estado fundamental. A velocidade de redução do corante oxidado pelos íons I^- do eletrólito (reação 3) deve ser maior do que a velocidade da reação dos elétrons injetados com o corante oxidado (reação 5), e do que a velocidade de reação dos elétrons injetados com o acceptor de elétrons no eletrólito (reação 6). Finalmente, a cinética da reação no contra-eletrodo (reação 4) deve também garantir a rápida regeneração do mediador, ou esta reação pode se tornar determinante no desempenho da célula.^[6, 7]

No Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem da UNICAMP desenvolvemos, desde 1996, células solares regenerativas de estado sólido de TiO_2 /corante, utilizando um eletrólito polimérico em substituição ao eletrólito líquido.^[5, 8, 9]

A substituição do eletrólito líquido, usualmente empregado em tais dispositivos, por um eletrólito polimérico traz diversas vantagens, pois elimina problemas de vazamento e/ou evaporação de solvente e facilita a montagem do dispositivo, dispensando a etapa de vedação. No entanto, as células sólidas apresentam uma eficiência cerca de quatro vezes menor do que as células de junção líquida no processo de conversão de energia. Este efeito é devido à menor mobilidade das espécies I^-/I_3^- no meio polimérico, que afeta todos os processos envolvidos na operação da célula. Conforme estudos previamente realizados^[5, 9, 10] observamos também que as características morfológico-estruturais do filme do óxido depositado sobre eletrodos transparentes têm uma influência muito pronunciada sobre a eficiência de conversão de energia do dispositivo. Para tentar melhorar a eficiência destes dispositivos sólidos, estamos desenvolvendo eletrólitos poliméricos com maior condutividade e investigando filmes de TiO_2 com estrutura mais adequada para tal aplicação, isto é, que permita uma maior penetração dos eletrólitos poliméricos.^[5, 8, 9, 11]

Em geral, o filme poroso semiconductor consiste de nanopartículas de um óxido metálico interconectadas por mesoporos e depositado sobre a superfície condutora de um eletrodo de vidro. Estes filmes porosos, geralmente TiO_2 , atuam como um suporte de alta área superficial para o sensibilizador, um caminho para a corrente elétrica e uma membrana porosa para difusão do par redox.^[8, 9, 12]

Neste trabalho, desenvolvemos diferentes metodologias para preparação e deposição de filmes de TiO_2 sobre lâminas de vidro com um filme de óxido de estanho dopado com flúor (eletrodos de vidro-FTO). Assim pretende-se obter fotoeletrodos com morfologia macroporosa para aumentar a penetração e a interação do eletrólito polimérico com as partículas do óxido revestidas com o corante e otimizar o contato entre as outras interfaces envolvidas nas células.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão abordados os diferentes aspectos desenvolvidos nesta dissertação. Inicialmente, serão introduzidas as características gerais dos filmes de TiO_2 porosos. Seguido pela discussão das diferentes técnicas de preparação desses fotoeletrodos nanoestruturados visando o controle da porosidade. Também serão abordadas as características de cada um dos componentes das células solares e, por fim, serão descritos os avanços dos dispositivos fotoeletroquímicos utilizando-se os filmes de TiO_2 porosos.

2.1 Materiais macroporosos

Os materiais porosos podem ser divididos em três diferentes classes, de acordo com os diâmetros dos poros apresentados: os microporosos, com diâmetros de poros inferiores a 2 nm; os mesoporosos, entre 2 e 50 nm; e os macroporosos, que possuem poros com diâmetros superiores a 50 nm.^[13] Vários autores têm reiterado que tais limites de tamanho são, até certo ponto, artificiais, dado resultarem dos limites das técnicas de caracterização. Apesar disso, porém, esta classificação é aceita e empregada dentro da perspectiva da aplicação.

A descoberta de excelentes propriedades de adsorção de zeólitos naturais, na década de 40, incentivou o desenvolvimento de rotas de síntese para a obtenção de materiais porosos.^[14] Inicialmente, pesquisadores reproduziram as condições reacionais observadas na natureza. Em seguida, empregaram agentes direcionadores de estrutura visando a obtenção de novos materiais, que foram alcançados para sistemas micro e mesoporos,

pelo uso de pequenas moléculas orgânicas e surfactantes.^[14, 15]

Nesta direção, tem sido um desafio a busca pelo aumento do tamanho dos poros, de modo a se obter um material com um arranjo ordenado de macroporos e com uma estreita distribuição de diâmetro. Somente na década de 90, estudos sobre o desenvolvimento de novas técnicas de preparação dos materiais macroporosos começaram a apresentar resultados promissores quanto a tal controle estrutural.^[14-17]

Esses materiais podem ser obtidos por diferentes processos.^[13] Num primeiro exemplo, têm-se aqueles nos quais a porosidade é uma característica inerente da estrutura cristalina, tais como zeólitos e algumas argilas minerais. Tais poros intracristalinos são geralmente de dimensões moleculares, e formam segmentos altamente regulares.

A segunda classe de materiais porosos é formada pela agregação e subsequentemente aglomeração de pequenas partículas como ocorre com alguns géis inorgânicos e cerâmicas. Estes processos são “constitutivos”, sendo a estrutura final dependente principalmente do arranjo original e do tamanho das partículas iniciais.

Uma terceira rota de síntese é descrita como “substrativa”, na qual certos elementos de uma estrutura original são seletivamente removidos dessa estrutura para criar os poros. A metodologia que proporciona a obtenção de materiais com morfologia porosa é também conhecida como “*síntese template*”. Por meio desse método, prepara-se um filme do material desejado no interior de uma membrana “hospedeira” que apresenta uma estrutura porosa. Neste tipo de síntese, os poros da membrana são utilizados como padrão para o crescimento do material “convidado”.

De modo geral, diferentes materiais podem ser empregados na preparação de sistemas porosos, variando desde os cerâmicos - estáveis a altas temperaturas, resistentes à corrosão e com elevada resistência mecânica - até os polímeros, como a poliacrilamida^[18] e o acetato de celulose.^[19]

Nos últimos anos, tem sido dada uma atenção especial para a preparação e caracterização de materiais macroporosos ordenados. Em especial na área de conversão de energia, os materiais de porosidade controlada podem apresentar propriedades únicas

e grande potencial de aplicação em células fotoeletroquímicas que utilizam eletrólito polimérico. Em geral, nos dispositivos de conversão de energia, o filme poroso semicondutor consiste de nanopartículas de um óxido metálico interconectadas por mesoporos, depositado sobre a superfície condutora de um eletrodo de vidro.

Na literatura, há vários exemplos de fabricação de filmes porosos de TiO_2 , e alguns outros foram estudados neste trabalho com o intuito de se obter filmes com uma morfologia que promova uma maior penetração de eletrólito polimérico em seus poros quando aplicados em dispositivos sólidos para conversão de energia. Os filmes foram caracterizados por diferentes técnicas, afim de determinar a relação anatase/rutilo, tamanho e distribuição de partículas e poros, bem como o fator de rugosidade superficial e espessura.

2.2 Filmes porosos de TiO_2

Dentre os óxidos nanocristalinos, o óxido de titânio (TiO_2) apresenta características de grande interesse para ser aplicado em células fotoeletroquímicas. A extensa aplicabilidade permitida pelo óxido de titânio deve-se, entre outros fatores, às suas elevadas estabilidades química e térmica, bem como às suas propriedades elétricas, ópticas e mecânicas.^[20, 21] Além disso, é um composto não tóxico, inerte, relativamente barato e disponível em grande escala.

O óxido de titânio - ou titânia - surge na natureza sob três formas cristalográficas: a anatase (tetragonal), a brucita (ortorrômbica) e o rutilo (tetragonal). As fases anatase e brucita são formas metaestáveis e podem ser irreversivelmente convertidas em rutilo quando submetidas a tratamentos térmicos. Vários estudos têm mostrado que a forma rutilo, por sua vez, pode sofrer transformações estruturais para as denominadas fases de alta pressão TiO_2 -II e TiO_2 -III.^[22-24]

O TiO_2 é um material amplamente utilizado na indústria, em ambas as formas anatase e rutilo. Na forma rutilo, termodinamicamente mais estável, é o pigmento branco utilizado na produção de tintas, plásticos, borrachas, cosméticos. A forma anatase

é um importante suporte catalítico. Existem, ainda, outras crescentes aplicações do TiO_2 em: materiais dielétricos, cerâmicas eletrônicas, membranas cerâmicas, varistores cerâmicos, sensores para gás, eletrodos, etc. [23–26]

Alguns estudos têm mostrado que as propriedades físico-químicas do TiO_2 são fortemente dependentes do método de preparação empregado, bem como das condições de processamento, os quais influenciam a estrutura cristalina, área superficial, distribuição do tamanho de partículas, porosidade, energia de banda proibida (*band gap*) e densidade de grupos hidroxila superficiais. [23, 25, 26]

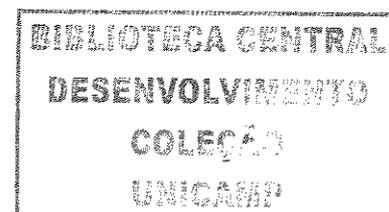
Filmes porosos de TiO_2 , com tamanho de poro controlado e elevada área superficial, são frequentemente empregados em células fotoeletroquímicas de TiO_2 /corante. Nestas células, os filmes de TiO_2 atuam como um suporte de alta área superficial para o sensibilizador, um caminho para a corrente elétrica e uma membrana porosa para difusão do par redox. Para a aplicação em processos de conversão de luz, utiliza-se o TiO_2 na forma anatase. Tanto a forma rutilo como anatase absorvem luz na região do ultravioleta próximo, entretanto, a E_g (energia de gap) é mais favorável para filmes constituídos de anatase ($E_g = 3,2$ eV para anatase e $E_g = 3,0$ eV para rutilo). Se a banda de condução do TiO_2 estiver um pouco abaixo do nível de energia do corante em estado excitado, é possível que o processo de injeção de elétrons seja eficiente. Park e cols. mostraram que os potenciais de circuito aberto para DSSCs preparadas com filmes de TiO_2 rutilo ou anatase são os mesmos, entretanto a fotocorrente observada nas células com rutilo é aproximadamente 30 % menor do que nas células com anatase. A menor fotocorrente da DSSC preparada com filmes de TiO_2 rutilo foi associada a uma menor quantidade de corante adsorvido, devido a menor área superficial por unidade de volume desses filmes. Estudos de espectroscopia de fotocorrente com intensidade modulada e MEV indicaram que o transporte de elétrons é menor na camada de TiO_2 rutilo do que na camada de TiO_2 anatase devido às diferenças na extensão da conectividade interpartículas associada com a sua densidade de empacotamento.^[27] O alto índice de refração do TiO_2 (2,55 para anatase) também resulta em um eficiente espalhamento da luz que incide nos poros do fotoanodo, resultando numa maior absorção.^[28]

O TiO_2 também apresenta vantagens em relação ao transporte de cargas. Sua alta constante dielétrica ($\epsilon = 80$ para anatase) fornece uma boa proteção eletrostática ao elétron injetado em relação ao corante oxidado adsorvido na superfície do óxido, impedindo sua recombinação antes da redução do mesmo pelo mediador. Assim, o elétron injetado se difunde rapidamente através do filme.^[29]

Muitos métodos têm sido desenvolvidos para a preparação de TiO_2 nanocristalino, muito dos quais baseados no processo sol-gel^[30-33]. Em geral, o processo sol-gel permite a preparação de nanopartículas do óxido de interesse a partir da solução de um alcóxido metálico precursor. A síntese de uma rede inorgânica, a baixas temperaturas é conseguida a partir de uma reação química em solução caracterizada por uma transição líquido-sólido.^[34, 35] Uma das vantagens deste método é a obtenção do material de interesse com um alto nível de pureza química.^[25]

Dentre os precursores mais empregados na obtenção de óxidos metálicos pela rota sol-gel, estão os alcóxidos metálicos, dissolvidos em solventes orgânicos. De um modo geral, os alcóxidos são dissolvidos em álcoois e hidrolisados pela adição controlada de água. Na etapa da hidrólise, tem-se a produção de um sol de partículas do óxido metálico correspondente com tamanho nanométrico. Em seguida, este sol é deixado envelhecer sob condições adequadas de pH e temperatura, o que resulta no crescimento e na agregação das partículas, levando à formação de um gel, o que caracteriza a transição líquido-sólido do processo sol-gel. Após secagem e tratamento térmico adequado do gel, chega-se ao óxido metálico de interesse.^[34, 35]

Os filmes porosos de TiO_2 também podem ser obtidos por outras técnicas, por exemplo, a partir da deposição química de vapor (CVD)^[36], através de métodos que utilizam moldes (*template*)^[37-41] e suspensões preparadas com o pó disponível comercialmente, TiO_2 (Degussa P-25)^[3, 28, 42, 43]. Resultados satisfatórios foram relatados para DSSC preparadas com o pó de TiO_2 Degussa P-25 utilizando-se um método que inclui um tratamento prévio do pó com ácido nítrico e a adição de PEG $\overline{M}_w = 20000 \text{ g mol}^{-1}$ e um polímero celulósico à suspensão.^[43]



Um método elegante que vem sendo bastante estudado nos últimos anos no desenvolvimento de fotoeletrodos porosos de TiO_2 para DSSC é a síntese utilizando-se moldes, ou a “*síntese template*”.^[40, 41, 44] Um relato inicial da síntese de TiO_2 mesoporoso pelo método *template* foi publicado em 1995.^[16] Este material foi sintetizado por uma rota sol-gel modificada, utilizando surfactantes fosfato como *template*. Entretanto, o material produzido não era puro devido a uma quantidade significativa de fósforo presente no óxido de titânio. Yang e cols.^[45] preparam filmes de TiO_2 porosos utilizando copolímeros bloco anfífilos, poli(óxido de alquilenos) como agente direcionador de estrutura em solução não aquosa. Antonelli fabricou filmes de TiO_2 mesoporosos não fosfatados utilizando dodecilamina com agente direcionador, e isopropóxido de titânio como precursor inorgânico.^[15]

Recentemente, Caruso e Schattka publicaram um método para obtenção de filmes de TiO_2 com estrutura porosa controlada, utilizando membranas de acetato de celulose como *template*. Os filmes de TiO_2 foram obtidos por infiltração de um precursor inorgânico na membrana previamente formada, onde ocorre o processo sol-gel para formação do filme de óxido poroso, que herda os poros da matriz hospedeira após a calcinação do material orgânico.^[19]

Os acetatos de celulose formam um grupo de produtos nos quais o grau de acetilação é variável até a esterificação total, correspondente ao triacetato (62,5 % de ácido acético combinado), chamado também de acetato primário. Os acetatos secundários (51-57 % de ácido acético combinado) são obtidos por hidrólise parcial do triacetato, após a reação de acetilação. O produto apresenta-se sob fórmula de grânulos, para transformação em fios têxteis ou, sob a forma de pó plástico para moldagem, com a adição de plastificantes.^[46] O acetato de celulose usado neste trabalho na preparação das membranas é secundário e apresenta um grau de substituição intermediário, entre a celulose e o seu triacetato. Sua estrutura^[47] é mostrada na Fig. 2.1. Os produtos da degradação térmica do acetato de celulose são: ácido acético, CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , acetaldeído e acetona.

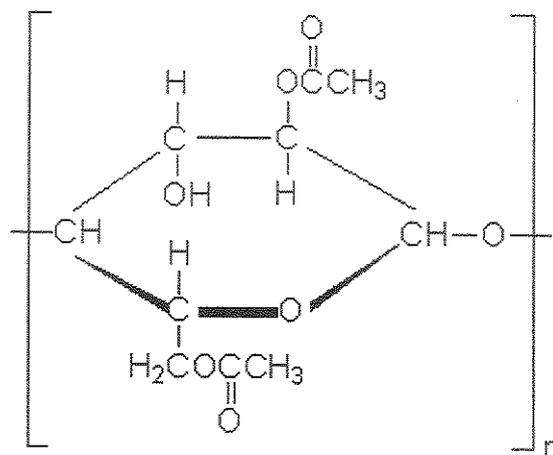


Figura 2.1: Estrutura da unidade repetitiva do acetato de celulose.

Recentemente, a preparação de filmes de TiO_2 por *DC magnetron sputtering* para aplicação em DSSC foi também relatada.^[28, 42] A relativamente boa eficiência das células ($\eta \approx 7\%$) foi atribuída à estrutura colunar do filme de TiO_2 , com uma grande área superficial interna. Esta metodologia pode ser considerada muito interessante, desde que a técnica de *DC magnetron sputtering* tenha viabilidade industrial.^[48, 49]

Métodos para modificação das propriedades do TiO_2 também tem sido investigados. Considerando-se que a corrente de escuro é o principal mecanismo de perda de eficiência em DSSC, a literatura relata algumas tentativas para minimizar esta reação. Uma aproximação consiste no aumento da condutividade elétrica no filme para aumentar a velocidade de percolação dos elétrons através do filme. Neste propósito, nanotubos de carbono (CNT) foram incorporados em filmes de TiO_2 e seus efeitos no desempenho da DSSC foram investigados. Células preparadas com eletrodos de TiO_2 modificados com CNT exibiram fotocorrentes maiores do que aquelas com eletrodos não modificados, entretanto, ao contrário da perspectiva inicial, um aumento da corrente de escuro foi também observada.^[50] Outra aproximação envolve um bloqueamento da superfície pela formação de uma camada isolante ou de uma barreira de energia que permita a injeção de elétrons do corante, mas que possa reduzir a reação de recombinação. Estas barreiras podem ser feitas por revestimento do TiO_2 com semicondutores que apresentam a banda

de condução mais negativa, por exemplo, Nb_2O_5 ou SrTiO_3 . Com estes filmes de TiO_2 modificados, a DSSC exibiu uma menor corrente de escuro e um aumento da eficiência total em comparação com as células similares preparadas com filmes não modificados.^[51]

2.3 Propriedades optoeletrônicas de semicondutores

A aplicação de um semicondutor em processos de conversão de energia depende da excitação óptica através do seu *band gap*. A incidência de um fóton com energia igual ou superior à energia de banda proibida do semicondutor promove um elétron da banda de valência para a banda de condução. Este processo fundamental e extremamente importante representa a primeira etapa da conversão fotoeletroquímica de energia óptica em energia elétrica e/ou química.

O processo de absorção de luz em semicondutores depende da energia de *band gap* (E_g). O *band gap* corresponde à diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. Também corresponde à faixa de energia dos níveis proibidos, ou seja, não populados do semicondutor. Materiais com *band gap* de alta energia ($E_g > 3,0$ eV), como o TiO_2 , só absorvem luz na região do ultra-violeta e, portanto, não aproveitam a maior parte dos fótons provenientes da luz solar como ocorre com os semicondutores de *band gap* de baixa energia ($E_g < 3,0$ eV), como o Si. Este comportamento é extremamente importante em fotoeletroquímica, porque é uma das limitações mais presentes na eficiência dos dispositivos para conversão de energia solar.^[52, 53] A Fig.2.2 representa a distribuição do espectro solar em função da energia do fóton. Este gráfico mostra que a maior parte da irradiação solar está centrada na região entre 1 e 3 eV.

Desta análise, parece ser vantajoso o uso de um semicondutor com um *band gap* entre 3,0 e 1,2 eV para a conversão de energia, pelo fato de absorver a maior parte do espectro solar. Na maioria dos semicondutores, a absorção de fótons com energia $h\nu = E_g$ produz uma transição óptica que promove um elétron para a borda da banda de condução. Esta energia de excitação torna-se então disponível para outros processos.

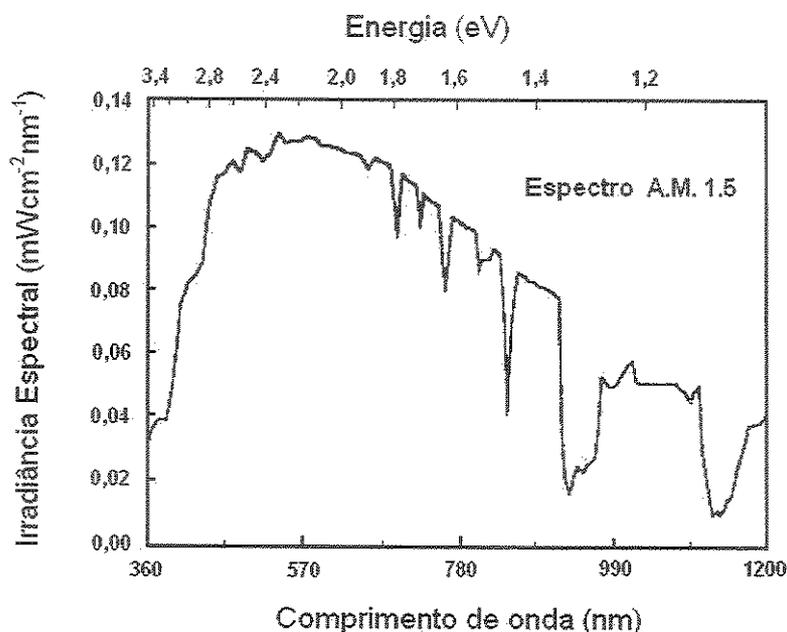


Figura 2.2: Distribuição espectral da luz solar sob condições A.M. 1.5. Air Mass (AM) 1.5 refere-se a condição padrão de medida quando o sol está 48° acima do horizonte. Nota-se que a maior parte da irradiação solar está concentrada na região entre 1 e 3 eV.^[53]

Por outro lado, a absorção de fótons com $h\nu > E_g$ promove elétrons para estados excitados com energias maiores do que a borda da banda de condução. Mas, essa energia extra é usualmente perdida porque os elétrons altamente excitados liberam energia térmica e decaem prontamente para a borda da banda de condução.

Analisando os diagramas de bandas dos semicondutores, verifica-se que o mínimo da banda de condução do diagrama de bandas do GaAs e CdTe, por exemplo, corresponde ao mesmo valor de vetor de onda do estado do máximo da banda de valência. Isto significa que, para um elétron ser excitado da banda de valência para a banda de condução, ou decair, basta receber ou emitir um quantum de energia, dado por E_g correspondente, sem necessitar mudar o seu vetor de onda, associado ao momento do elétron. Este tipo de caso é chamado de *diagrama de bandas tipo direto*. A transição de um elétron de um estado com apenas troca de energia, sem troca de momento, é mais favorecida pelas regras de seleção se comparado ao caso onde há necessidade de

troca das duas grandezas ao mesmo tempo. Como consequência, este tipo de diagrama de bandas do tipo direto é requerido para que o material tenha boas propriedades optoeletrônicas e para ser utilizado em diodos emissores de luz, LED.

Em semicondutores como o Ge, Si e TiO_2 temos o caso de *diagrama de bandas do tipo indireto*. Isto está associado ao fato do máximo da banda de valência não coincidir no mesmo ponto do valor do vetor de onda k do mínimo da banda de condução. Neste caso, a transição de um elétron entre a banda de valência e a banda de condução requer não apenas uma troca de energia, mas sim, ao mesmo tempo, uma troca de momento do elétron. Para o elétron trocar de momento, ele deve interagir com uma outra partícula, como por exemplo um fónon (vibração de átomo na rede) e, ao mesmo tempo, com um fóton para receber ou emitir energia. Por esta razão, a transição do elétron entre duas bandas é mais difícil de ocorrer em materiais com estrutura de bandas do tipo indireto. Este tipo de semicondutores é utilizado em dispositivos para conversão de energia luminosa em eletricidade.^[53]

2.4 Sensibilização dos fotoeletrodos

Considerando que os semicondutores com alto valor de E_g apresentam baixo aproveitamento da luz visível. O objetivo da sensibilização dos fotoeletrodos com corante em dispositivos de conversão de energia é o de aumentar a absorção da radiação solar. O corante absorve luz e, do estado excitado, injeta elétrons para a BC do semicondutor. Para aplicação em células solares, o corante deve possuir algumas características importantes, como por exemplo: alta estabilidade redox, sítios capazes de ancorar na superfície do TiO_2 (ou outro óxido semicondutor), capacidade de absorver luz na região do visível e de injetar elétrons na BC do semicondutor antes da desativação do seu estado excitado.

A técnica de sensibilização é muito antiga, com relatos de mais de 100 anos. O uso de sensibilizadores está intimamente associado ao desenvolvimento da fotografia, onde corantes absorvedores são utilizados para estender a faixa espectral do semicondutor

haletos de prata em imagens fotográficas.^[53] Em 1912, o fotoquímico Giacomo Ciamician já previa que alguns corantes seriam capazes de absorver eficientemente a luz solar.

Historicamente, a sensibilização de eletrodos semicondutores foi inicialmente investigada para esclarecer o mecanismo de sensibilização do haleto de prata.^[54] Os eletrodos semicondutores foram utilizados para se estudar o mecanismo de transferência de carga, porque eles proporcionavam um fluxo de carga facilmente detectado em forma de corrente. Em geral, verificou-se que a maioria das superfícies de semicondutores apresentavam baixos rendimentos quânticos internos para o fluxo de elétrons, devido aos estados de superfície e defeitos na interface semicondutor | corante, que são dificilmente evitados em materiais semicondutores.^[53]

Os experimentos iniciais na sensibilização de semicondutores de *band gap* grande em células fotoeletroquímicas não foram promissores, devido ao baixo rendimento quântico observado. Matsumura e col.^[55] e Alonso e col.^[56] usaram rosa de bengala, rodamina B e outros corantes, para sensibilizar eletrodos de ZnO para a luz visível. Embora a resposta espectral do ZnO tenha sido satisfatória, a eficiência de conversão de energia permaneceu baixa. Um problema observado nestes estudos foi a baixa absorção da luz incidente, pois uma monocamada do corante adsorvida na superfície lisa do eletrodo era suficiente para absorver menos de 1 % da luz monocromática incidente.

Spitler e Parkinson^[57-59] focaram seus estudos no uso de semicondutores lamelares MX_2 ($M = W, Mo, Sn$ e $X = S, Se$ ou Te). Estes semicondutores foram escolhidos com a esperança de se minimizar as densidades de estado de superfície na interface semicondutor | corante. Camadas superficiais hidrolisadas não estão presentes nestes materiais e os semicondutores não oxidam ou reagem com solventes.^[57] Acreditava-se que estes sistemas forneceria uma interface abrupta entre as energias de bandas do semicondutor e os estados eletrônicos do corante adsorvido.^[57] O estudo mais completo foi realizado utilizando-se o SnS_2 , onde uma série de corantes, com absorção máxima variando de 520 a 835 nm, foram utilizados para sensibilizar o semicondutor.^[58] Os altos rendimentos quânticos para estes sistemas foram primeiramente atribuídos à ausência de defeitos das ligações terminais, que permitiram a minimização das densidades de

estados de superfície.

Apesar dos altos rendimentos quânticos desses eletrodos serem animadores, sua aplicação prática era limitada principalmente porque a quantidade de corante adsorvido era baixa, devido ao uso de filmes finos com baixa área superficial.^[60]

Uma alternativa para resolver os problemas de baixa eficiência na conversão de energia dos semicondutores sensibilizados com corante surgiu em 1991, pelo uso de eletrodos de filme poroso com uma área de superfície elevada. Grätzel e cols^[1] relataram que TiO₂ anatase nanocristalino, com área superficial 100 vezes maior do que os filmes anteriormente preparados, proporcionaram rendimentos de eficiência na conversão de energia maiores do que 7 %.^[1]

Nestes sistemas com filmes porosos de TiO₂ anatase, uma série de corantes têm sido estudados, muitos dos quais contêm grupos carboxilatos que se ligam diretamente à superfície dos átomos de titânio.^[61] Os sensibilizadores mais eficientes para TiO₂ nanocristalino para aplicação em células solares são baseados em complexos bipyridínicos de metais de transição, particularmente Rutênio (II). Em geral, os complexos de Ru são apropriados como fotosensibilizadores para esses semicondutores porque apresentam uma forte e larga banda de absorção na região do visível, devido à transição de carga metal-ligante (MLCT) levando a estados excitados com longos tempos de vida. Esses complexos também apresentam alta estabilidade química.^[29, 62]

O sensibilizador com o maior rendimento quântico observado foi o corante N3, Fig. 2.3, que apresenta uma excelente estabilidade, mantendo mais de 10⁸ ciclos na DSSC sem a degradação significativa de seu desempenho. Neste corante, os grupos carboxilatos conferem uma forte ligação com a superfície do TiO₂, enquanto que o grupo NCS, que é um ligante de campo fraco, diminui a energia do campo cristalino e, conseqüentemente, desloca a absorção do complexo para a região do visível com maiores comprimentos de onda. Seu espectro é caracterizado por uma forte banda de absorção centrada em \approx 530 nm, estendendo-se até 750 nm.^[63] Para células solares de TiO₂ com corante N3, o espectro de ação de fotocorrente, que mede a eficiência de conversão de fóton incidente em corrente para radiação monocromática (IPCE), exibiu valores cerca de 80 % na

faixa de comprimento de onda entre 480 e 600 nm, alcançando 85-90 % entre 510 e 570 nm. Sob iluminação de 100 mW cm⁻² de radiação solar AM 1.5, a célula apresentou eficiência de 10 %.^[3, 63]

Na tentativa de aumentar a eficiência destes sistemas, é necessário aumentar a resposta espectral do sensibilizador em direção a maiores comprimentos de onda, *i.e.*, na região do vermelho e infra-vermelho próximo.^[64, 65] Isto foi conseguido com o corante conhecido como "*black dye*", Fig. 2.3. Este corante exibe uma sensibilização bastante eficiente do TiO₂ com uma faixa de absorção estendendo até a região do IV próximo a 920 nm, que resulta em um melhor aproveitamento da luz solar. O IPCE exibiu valores cerca de 80 % na faixa de comprimento de onda entre 400 e 700 nm. Sob emissão solar padrão AM 1.5, a célula exibiu fotocorrente de ≈ 20 mA cm⁻² e eficiência de 10 %.^[64]

Outros corantes de complexos de Ru bipyridínicos têm sido utilizados para a sensibilização do TiO₂, entretanto, a eficiência da DSSC preparada com eles é menor do que aquelas preparadas com os corantes N3 e "*black dye*".^[66-69] Por exemplo, em uma tentativa de ajustar as propriedades redox e espectrais do corante N3, um dos ligantes carboxilatos da bipyridina foi modificado, trocando o grupo -COOH por um grupo doador de elétrons -CH₂N(CH₃)(C₆H₅). As DSSCs preparadas usando este corante, o chamado MN3, Fig. 2.3, apresentaram, entretanto, pior desempenho com menores valores de fotocorrente, fotovoltagem e eficiência em relação aquelas DSSCs preparadas com o corante N3. O baixo desempenho foi associado a uma supressão da MLCT causada pela presença dos grupos metilfenilamino.^[69]

Recentemente, Wang e cols. testaram um novo corante denominado Z-910, Fig. 2.3. O espectro de ação (IPCE) excedeu 80 % na faixa entre 470-620 nm, com máximo de 87 % à 520 nm. Sob iluminação solar padrão AM 1.5, a DSSC exibiu fotocorrente de curto circuito (I_{sc}) de 17,2 mA cm⁻², potencial de circuito aberto (V_{oc}) de 777 mV e eficiência na conversão de energia (η) de 10,2 %. Sob intensidades de luz mais baixas e com filmes de duas camadas, a eficiência de outros corantes, como, por exemplo, o N-719 e Z-907 (Fig. 2.3), são 7 % menos eficientes do que o Z-910.^[70]

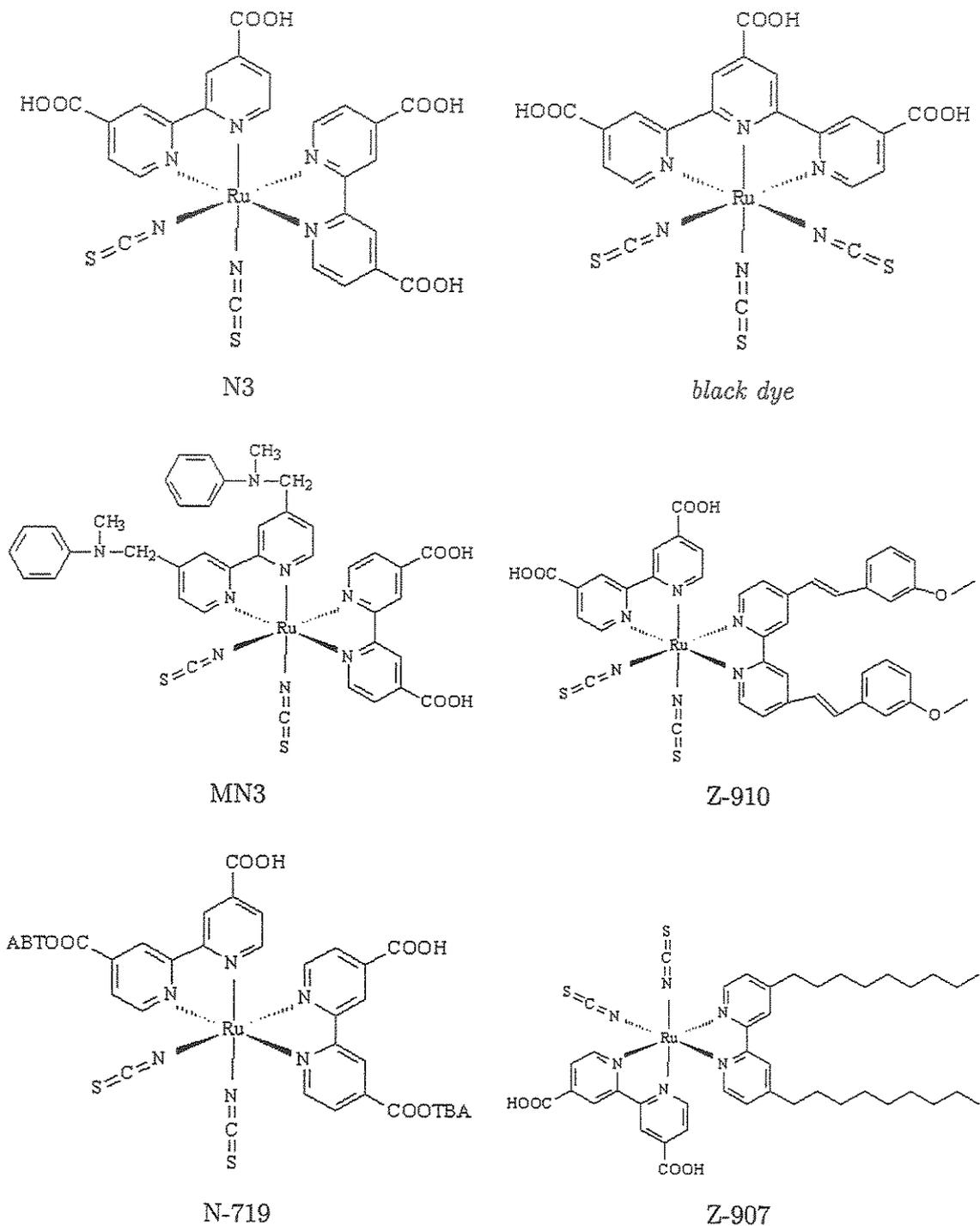


Figura 2.3: Estruturas moleculares dos corantes N3, *black dye*, MN3, Z-910, N-719 e Z-907

Corantes orgânicos também têm sido utilizados como fotosensibilizadores em DSSC por apresentarem banda de absorção na região do visível. Recentemente, eficiências acima de 5 % foram alcançadas para as células solares preparadas com corantes coumarin. [71, 72]

2.5 O eletrólito

O par redox presente no eletrólito também tem um papel importante na operação de uma DSSC, pois essas espécies são responsáveis pelo transporte de cargas entre o fotoeletrodo e o contra-eletrodo, essencial para o processo de regeneração do corante. Após a injeção do elétron para o semicondutor, o corante oxidado é reduzido a seu estado fundamental. Portanto, para a escolha desse mediador de cargas, leva-se em consideração o seu potencial redox, que deve ser adequado para a regeneração do corante. Além disso, o par redox deve ser totalmente reversível e não absorver significativamente a luz visível. [12]

O eletrólito usualmente utilizado é um solvente orgânico contendo o par redox I^-/I_3^- . Os íons iodeto reagem com o corante oxidado no filme de TiO_2 , sendo oxidados a triiodeto, este, por sua vez, é reduzido ao estado original no contra-eletrodo, conforme mostrado nas equações 2.1 e 2.2. Esse par redox exibe potencial adequado para a redução de alguns corantes oxidados e boas propriedades cinéticas em DSSC. Entretanto, a concentração relativa de I^-/I_3^- deve ser otimizada. [12]



A aplicação de outros mediadores de carga com diferentes potenciais eletroquímicos também foram investigados, por exemplo, o par redox $(SeCN)_2/SeCN^-$ e $(SCN)_2/SCN^-$ dissolvidos em acetonitrila. Esses mediadores de carga apresentaram um potencial de equilíbrio mais positivo que o par redox I^-/I_3^- porém, o fotopotencial da DSSC não

aumentou como esperado e as células apresentaram menores valores de eficiência.^[73]

Quando se discute o eletrólito nas DSSCs também é importante considerar a vedação necessária para prevenir a perda do eletrólito por vazamento e/ou evaporação do solvente. Assim, para as células solares de junção líquida é preciso uma vedação perfeita. O uso de eletrólitos líquidos é o principal fator que retarda o desenvolvimento comercial das DSSC e algumas tentativas têm sido feitas para encontrar um substituto adequado.

Um dos enfoques tem sido a substituição do eletrólito líquido por materiais condutores, como CuI, CuSCN e 2,2',7,7'-tetraquis (N,N-di-p-metóxi-fenilamina)-9,9'espiro-bifluoreno (Spiro-MeOTAD).^[74] Entretanto, as células são geralmente muito instáveis e exibem eficiência menor do que 1%. Recentemente, um melhor desempenho foi relatado para uma DSSC de estado sólido preparada com cristais de CuI de 100 nm, que foram depositados com acetonitrila e um inibidor de crescimento de cristal, 1-metil-3-etilimidazoltiocianato (MEISCN). Estas células exibiram $I_{sc} = 9,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e uma eficiência inicial de 3 %, que decaiu para 2,2 % depois de 10 dias (a área das células não foi especificada). Utilizando-se um procedimento similar, mas sem MEISCN, cristais maiores de CuI ($\approx 10 \mu\text{m}$) foram depositados e os resultados para as DSSCs mostraram a mesma eficiência inicial, decaindo para 0,3 % no mesmo período de tempo. O melhor desempenho foi associado à estratégia bem sucedida utilizada para depositar pequenos cristalitos de CuI que preencheram os poros do TiO_2 , proporcionando um bom contato do óxido sensibilizado com o coletor de buracos.^[75]

Uma outra alternativa que tem sido estudada é o uso de eletrólitos poliméricos. Neste caso, a matriz polimérica deve ser um solvente eficiente para o sal, capaz de dissociá-lo e de minimizar a formação de pares iônicos. A solubilidade do sal depende da habilidade dos átomos doadores de elétrons da cadeia polimérica de coordenar com o cátion do sal através de uma interação do tipo ácido-base de Lewis. Esta interação também depende da energia reticular do sal e da estrutura do polímero. O mecanismo para a movimentação iônica em eletrólitos poliméricos resulta de um processo de solvatação e desolvatação ao longo das cadeias, e que ocorre predominantemente na fase polimérica amorfa. Como a movimentação iônica na matriz polimérica é estritamente

correlacionada à movimentação segmental das cadeias poliméricas, a condutividade iônica aumenta com o aumento da flexibilidade das cadeias. A condutividade iônica também é uma função do número de portadores de cargas na matriz polimérica. Entretanto, uma alta concentração de sal pode reduzir a movimentação segmental das cadeias poliméricas e diminuir a condutividade iônica.

Particularmente para o poli (óxido de etileno), PEO, a unidade repetitiva (-CH₂-CH₂-O-) parece apresentar um arranjo favorável para uma interação efetiva do par de elétrons livres do oxigênio com cátions metálicos. Isso ocorre porque as cadeias de PEO são capazes de adotar uma conformação helicoidal, resultando em uma cavidade na qual os átomos de oxigênio apresentam distâncias ideais para interações cátion-oxigênio. Devido a esta interação, a condutividade iônica do eletrólito está relacionada à razão da concentração de oxigênio presente na unidade repetitiva de óxido de etileno e a concentração de cátions do sal, $\eta_{EO} = [\text{O}]_{EO} / [\text{cátion}]$. O PEO é caracterizado por uma baixa temperatura de transição vítrea ($T_g = -50\text{ }^\circ\text{C}$), mas sua estrutura regular proporciona um alto grau de cristalinidade ($\approx 80\%$) com ponto de fusão ($T_f = 65\text{ }^\circ\text{C}$).

DSSCs preparadas com o par redox I^-/I_3^- dissolvido em eletrólitos sólidos ou gel polimérico baseados em poli(óxido de etileno),^[5, 8, 76-79] poli(acrilonitrila),^[80, 81] ou utilizando-se diferentes tipos de géis têm apresentado bom desempenho.^[82] Os melhores resultados relatados foram obtidos quando um compósito de poli(óxido de etileno)/TiO₂ e I^-/I_3^- foi utilizado como eletrólito polimérico em uma célula solar de TiO₂ /corante N3 (com área ativa de 0,25 cm²), que apresentou $\eta = 4,2\%$ sob intensidade de luz de 65 mW cm⁻².^[76]

Resultados promissores também tem sido obtidos por De Paoli e cols. utilizando-se um eletrólito polimérico baseado no copolímero poli(óxido de etileno-co-epicloridrina), P(EO-EPI)_{84:16}, produzido pela Daiso Co. Ltd., Osaka., Fig.2.4.^[5, 8] Este copolímero, por apresentar boa condutividade iônica, em torno de $1,5 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$, e por estar bastante caracterizado por outros integrantes do nosso grupo de pesquisa, foi utilizado neste trabalho para montagem dos dispositivos fotoeletroquímicos.

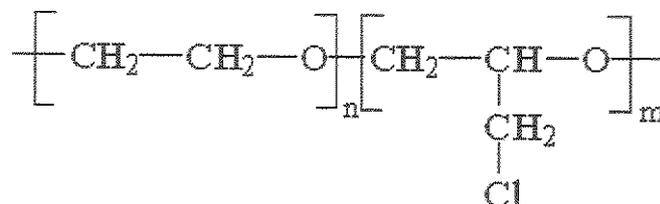


Figura 2.4: Estrutura química das unidades repetitivas do copolímero poli(óxido de etileno-co-epicloridrina) P(EO-EPI), onde n e m correspondem a 0,84 e 0,16, respectivamente.

2.6 O contra-eletrodo

Depois de considerar as características dos óxidos semicondutores porosos, do corante fotosensibilizador e do eletrólito, um outro material essencial para a operação de uma DSSC é o contra-eletrodo (CE), onde ocorre a regeneração do mediador de carga. A primeira exigência para um material ser utilizado como contra-eletrodo em uma DSSC é a baixa resistência à transferência de carga e a alta densidade de corrente para a redução do mediador na forma oxidada. Este material deve apresentar ainda estabilidade química e eletroquímica no meio do eletrólito utilizado na célula.^[29, 33]

Como já discutido, o melhor mediador de carga para a maioria das DSSC é o par redox $\text{I}^- / \text{I}_3^-$. Entretanto, a reação de redução do iodeto (e triiodeto) não é reversível em alguns materiais e a sua cinética é dependente do solvente. Por exemplo, na superfície de eletrodos transparentes de vidro-ITO ou vidro-FTO, a cinética de transferência de elétrons para a redução de triiodeto em iodeto é muito lenta. O melhor material que atua como um catalisador e fornece uma alta corrente de troca para esta reação é a platina, particularmente como um filme fino depositado por oxidação térmica do hexacloroplatinato. Filmes finos de Pt obtidos por *sputtering* também exibem bom desempenho como contra-eletrodos em DSSC, mas apresentam custo mais elevado.^[83]

Um procedimento usual para preparar o contra-eletrodo consiste em espalhar uma pequena quantidade de solução de ácido hexacloroplatínico $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em isopropanol sobre a superfície condutora de um eletrodo de vidro-ITO e aquecer o eletrodo

revestido à 385 °C por 10 min. Os contra-eletrodos preparados por esse procedimento permanecem quase transparentes e as células podem ser irradiadas de ambos os lados. Além disso, eles apresentam uma baixa resistência ôhmica e um alto desempenho cinético para a reação de redução do triiodeto. Sendo assim, os processos no CE não são limitantes da velocidade dos processos de conversão de energia.^[83]

Os efeitos da espessura do filme de Pt nas propriedades do CE platinizado e o desempenho das células solares foram investigadas por Fang e col. O filme de Pt sobre o substrato de vidro-FTO foi construído de pequenas partículas de Pt, e o tamanho dos grãos de Pt nestes filmes aumentou gradualmente com o aumento da espessura do filme. Na faixa entre 10 e 415 nm, a espessura do filme de Pt não tem influência significativa na condutividade e desempenho da célula. Eles obtiveram eficiência na conversão de energia de 5 % para uma DSSC usando um CE de Pt com 10 nm de espessura. Estes resultados são importantes para se reduzir o custo dos dispositivos pela redução da quantidade de platina utilizada.^[84, 85]

2.7 As células solares de corante

Levando em consideração todos os fatores previamente descritos, podemos dizer que as células solares (DSSC) consistem de uma combinação de alguns materiais inorgânicos, Fig. 2.5. As propriedades de seus componentes podem influenciar a cinética das reações indicadas e, conseqüentemente, o desempenho da célula. Assim, o desempenho de conversão de energia depende da estrutura, morfologia e propriedades ópticas e elétricas do filme poroso semicondutor; a química, eletroquímica, fotofísica e propriedades fotoquímicas do corante; além das propriedades eletroquímicas do eletrólito e do contra-eletrodo.

A DSSC de maior eficiência relatada na literatura^[1] consiste de um filme poroso de TiO₂ anatase, depositado sobre um eletrodo de vidro-FTO, sensibilizado com o corante N3, um eletrólito de acetonitrila com o par redox I⁻/I₃⁻ e um contra-eletrodo de Pt, como representado na Fig. 2.5. Sob uma intensidade de luz de 100 mW cm⁻²,

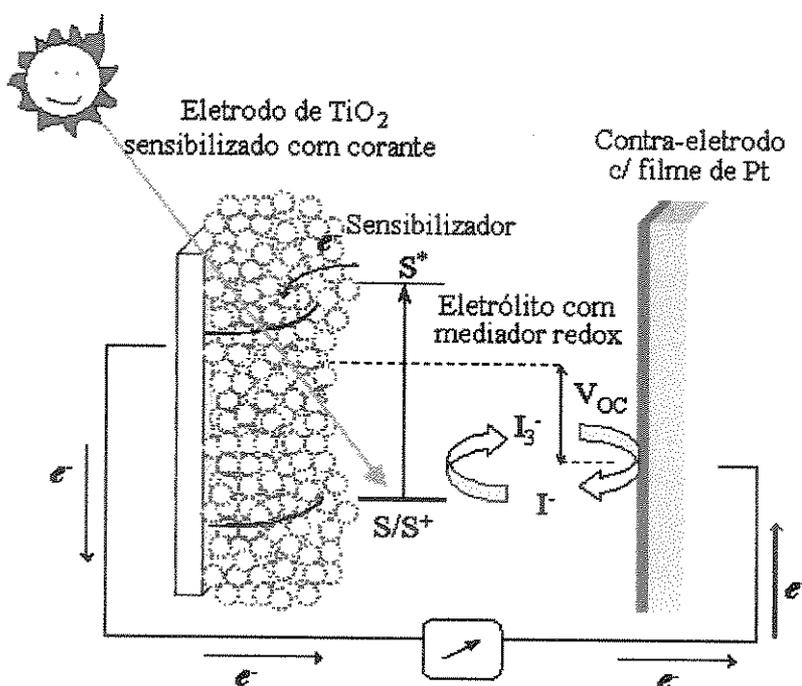


Figura 2.5: Representação esquemática de uma célula solar de $\text{TiO}_2/\text{corante}$.

a fotocorrente obtida foi de 20 mA cm^{-2} , o potencial de circuito aberto, V_{OC} , $\approx 0,7 \text{ V}$, e a eficiência total da célula na conversão de luz em eletricidade de $\approx 10 \%$. O desempenho da célula foi ainda melhor sob irradiação difusa da luz do dia, $\eta \approx 12 \%$. A DSSC é menos sensível a variações de intensidade de luz do que os dispositivos fotovoltaicos convencionais. Esta é uma importante vantagem para aplicação em dispositivos eletrônicos de consumo.^[1, 3, 7, 29, 86]

Para as DSSC baseadas em complexos de Ru bipyridínicos e TiO_2 nanocristalino, a injeção de carga é um processo muito rápido, usualmente no domínio de femtosegundos. Por outro lado, a recombinação, ou “back reaction”, dos elétrons é muito mais lenta, e ocorre em uma escala de tempo muito maior (alguns microsegundos ou mais). Esta diferença de algumas ordens de grandeza na taxa de transferência de elétrons direta e reversa causa o eficiente processo do transporte de cargas, *i. e.*, a redução do corante oxidado pelo iodeto e a percolação dos elétrons injetados no filme de TiO_2 para chegar até o contato elétrico.^[7, 29, 86]

A velocidade da reação de regeneração do corante é muito importante para a eficiência da célula, desde que isto afete a eficiência na coleta dos elétrons, *i.e.*, a quantidade relativa de elétrons que deixam o semicondutor e contribuem para a fotocorrente. Considerando-se algumas evidências experimentais, o mecanismo sugerido para a re-redução do corante oxidado pelo iodeto envolve a formação de I_2^- radicalar na superfície do óxido, seguido de um desproporcionamento, como mostrado nas reações 2.1 e 2.2. Este caminho pode ser preferido se os íons iodeto forem adsorvidos na superfície do TiO_2 , os quais dependem da natureza e concentração dos cátions no eletrólito.^[87, 88]



A percolação dos elétrons, *i.e.*, o processo pelo qual os elétrons injetados atravessam as partículas do óxido coloidal e chegam ao coletor (eletrodo de vidro condutor), parece ocorrer por difusão. Os valores para o coeficiente de difusão dos elétrons foram estimados como sendo $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, que é mais do que duas ordens de grandeza menor que aqueles estimados para anatase.^[29, 89] Os elétrons injetados podem também reagir com triiodeto. Isso provavelmente ocorre devido as armadilhas e reações intermediárias. Estas reações, responsáveis pelas chamadas “*corrente de escuro*”, são os principais mecanismos de perda de eficiência para as DSSC.

3 OBJETIVOS

Este trabalho visa preparar filmes de TiO_2 nanoparticulado, com propriedades que permitam melhorar o desempenho de células fotoeletroquímicas regenerativas sólidas, através das seguintes etapas:

- Adequação e otimização de métodos alternativos para a preparação e deposição de filmes de TiO_2 com alta porosidade e área superficial, utilizando-se membranas de acetato de celulose como molde (*template*) e/ou síntese por rota sol-gel.
- Caracterização por termogravimetria (TGA) e análise elementar (CNH) da membrana com e sem o material inorgânico (TiO_2).
- Caracterização morfológico-estrutural dos filmes de óxido depositados sobre vidro-FTO por medidas de rugosidade superficial e espessura, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e tamanho de partículas.
- Otimização da adsorção de corante pelo filme de óxido e do contato entre o eletrólito polimérico e as outras interfaces envolvidas na célula, visando aumentar a penetração e a interação do eletrólito polimérico com as partículas do óxido revestidas com o corante.
- Montagem dos dispositivos e caracterização do seu comportamento fotoeletroquímico por curvas de fotocorrente em função do potencial (I-V) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

4 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, serão apresentadas as diferentes metodologias de preparação dos filmes de TiO_2 nanoestruturados suportados em substratos de vidro-FTO, visando o controle da porosidade. Em seguida, serão apresentadas as diferentes técnicas de caracterização desses fotoeletrodos e, por fim, descreveremos a montagem e caracterização dos dispositivos fotoeletroquímicos utilizando os filmes nanoestruturados.

4.1 Preparação dos filmes de TiO_2

Em todos os experimentos, foram utilizados eletrodos transparentes de vidro-FTO (Hartford Glass Co., Inc., Indiana, USA, 8 - 12 Ω). Os eletrodos foram previamente limpos com solução de Extran neutro, sendo mantidos por 5 min imersos nesta solução em um banho de ultrassom (Quimis, modelo Q-335 D, Freq. 40 kHz). A seguir foram muito bem enxaguados, lavados com água destilada e, posteriormente, colocados em álcool isopropílico, também em banho de ultrassom. Os eletrodos foram então utilizados como substrato para a preparação de filmes de TiO_2 pelos diferentes métodos descritos a seguir.

4.1.1 Método convencional

A metodologia empregada para o preparo dos filmes de TiO_2 segue o procedimento previamente detalhado por Grätzel e cols.^[28] com algumas modificações. Este método consiste em espalhar sobre o eletrodo de FTO uma suspensão aquosa de TiO_2

e poli(etileno glicol) com auxílio de um bastão de vidro (*“doctor blading”*). A suspensão foi preparada a partir do TiO_2 comercial (HPW-25R, com diâmetro médio de partículas de ≈ 25 nm, Catalysts & Chemicals Ind. Co. Ltd.) e concentrada em um rotaevaporador à 60°C , e adicionaram-se 20 % m/m de poli(etileno glicol) ($\overline{M}_w = 20000 \text{ g mol}^{-1}$) sob agitação. Após a mistura tornar-se homogênea, a suspensão foi guardada em recipiente fechado e ao abrigo da luz. Para depositar o filme, o eletrodo foi colocado com a parte condutora para cima em uma superfície plana, preso por duas fitas adesivas ($\approx 40 \mu\text{m}$ de espessura) dispostas lateralmente com 1 cm de distância entre elas. Estas controlam a espessura do filme de óxido sobre o vidro. Uma pequena quantidade da pasta foi então colocada em uma das extremidades e espalhada por todo o substrato utilizando o bastão de vidro. As amostras foram cobertas com uma placa de petri para secarem ao ar protegidas de eventuais partículas de poeira. Após secarem, removeram-se as fitas e os filmes foram aquecidos em mufla (EDG equipamentos, modelo EDG3P-S) com velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 450°C , e permanecendo nesta temperatura durante 30 min. Este tratamento serviu para ativar a superfície e promover o contato entre as partículas do óxido e o substrato. Finalmente os filmes foram cortados para se obter uma área ativa de 1 cm^2 .

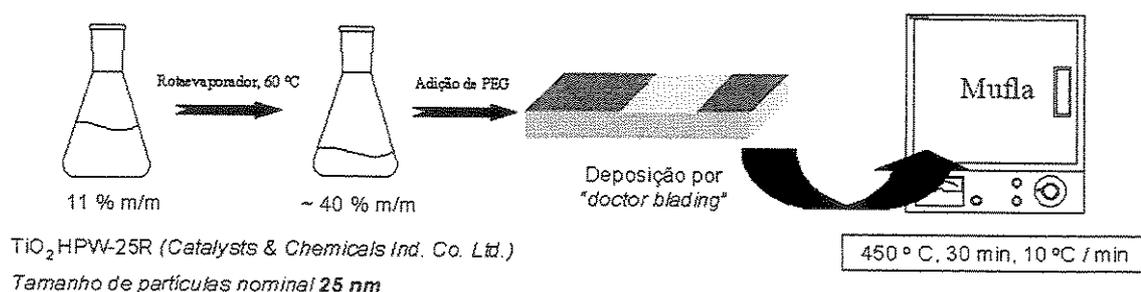


Figura 4.1: Representação esquemática da preparação dos fotoeletrodos utilizando o método convencional.

4.1.2 Método template: acetato de celulose e TiO₂ (P-25)

As soluções de acetato de celulose foram preparadas dissolvendo-se sob agitação, 10 % de acetato de celulose ($\overline{M}_w = 30.000 \text{ g mol}^{-1}$, Aldrich) em uma mistura de solvente contendo 78 % de ácido acético glacial e 12% de água deionizada (m/m). A esta solução adicionaram-se 20 % m/m de TiO₂ (Degussa P-25). Uma alíquota desta suspensão foi depositada sobre os substratos de vidro-FTO, nos quais se utilizou fita adesiva para delimitar a área em 1 cm². As suspensões foram espalhadas sobre o eletrodo por *spin coating* (Headway Research, Inc., modelo PWM 32) com aceleração de 1000 rpm s⁻² durante 15 s em diferentes velocidades de rotação. Para se obter um filme homogêneo na superfície do substrato e evitar uma baixa adesão do filme, algumas vezes ocasionado pelo efeito de borda na deposição por *spin coating*, foram ajustados empiricamente o valor da rampa de rotação e a velocidade de patamar de acordo com a suspensão depositada. A seguir, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em mufla (EDG equipamentos, modelo EDG3P-S) para calcinar a membrana, restando apenas o filme do óxido poroso. Os parâmetros utilizados no aquecimento foram: temperatura inicial de 50 °C, temperatura final de 350 °C, tempo de patamar de 15 min e velocidade de aquecimento lenta, 1 °C min⁻¹, para evitar a formação de bolhas. Em seguida, o filme foi aquecido até 450 °C com velocidade de 10 °C min⁻¹ e permaneceu nesta temperatura durante 30 min, para ativar a superfície e promover o contato entre as partículas do óxido e ao substrato.

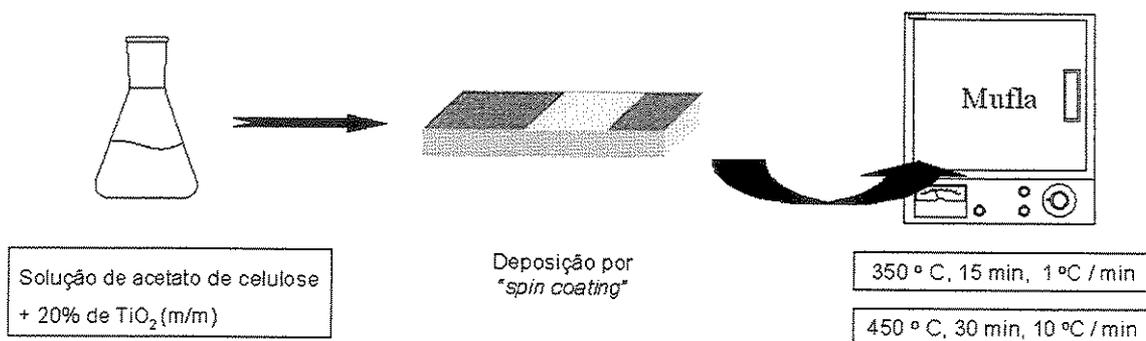


Figura 4.2: Representação esquemática da preparação dos fotoeletrodos utilizando o método *template*.

4.1.3 Método convencional + template

A pasta de TiO_2 obtida pelo método convencional, descrito anteriormente (4.1.1), foi depositada sobre o vidro-FTO com o auxílio de um bastão de vidro com fitas adesivas delimitando a área ativa de 1 cm^2 . Os filmes obtidos foram então cobertos com placa de Petri para secarem ao ar protegidos de eventuais partículas de poeira. Após secarem, removeram-se as fitas e os filmes foram aquecidos até $450 \text{ }^\circ\text{C}$ com velocidade de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sendo mantidos nesta temperatura por 30 min. Em seguida, utilizaram-se novamente fitas adesivas para delimitar a área em 1 cm^2 e foi depositada sobre cada filme uma alíquota da suspensão precursora para o método *template*, isto é, com TiO_2 (Degussa, P-25) e solução de acetato de celulose, conforme descrito no item 4.1.2. A suspensão foi espalhada por *spin coating* durante 15 s em com velocidade de rotação de 5000 rpm e aceleração de 1000 rpm s^{-2} . A seguir, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em mufla para calcinar a membrana de acetato de celulose. Os parâmetros utilizados no aquecimento foram: temperatura inicial de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura final de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de patamar de 15 min e velocidade de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A seguir, o filme foi aquecido até $450 \text{ }^\circ\text{C}$ com velocidade de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sendo mantido nesta temperatura durante 30 min.

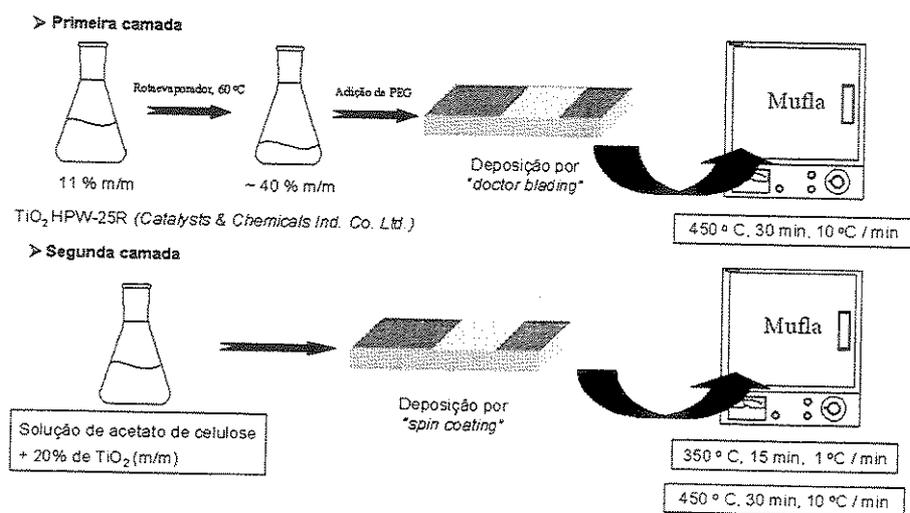


Figura 4.3: Representação esquemática da preparação dos fotoeletrodos utilizando o método convencional + *template* (filmes com dupla camada de TiO_2).

4.1.4 Síntese por rota sol-gel

Em um balão de fundo redondo com torneira lateral, foi preparada a solução precursora do óxido, adicionando-se 8,8 mL (9,12 g) de ácido acético glacial (Synth, P. A.) e 40 mL de isopropóxido de titânio (Fluka) sob agitação. O sistema foi fechado com um condensador de refluxo em atmosfera de argônio.

Separadamente, em um erlenmeyer de 500 mL foram preparados 240 mL de uma solução de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, adicionando-se 240 mL de água destilada, 1,6 mL (2,16 g) de ácido nítrico (Synth, 65 %) e uma barra magnética grande. Enquanto a solução ácida era vigorosamente agitada, a solução precursora foi adicionada lentamente. A mistura permaneceu sob agitação durante 8 h a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ em banho de óleo para ocorrer a peptização. Depois disso, a solução foi filtrada através de um filtro seringa de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ (disco de 32 mm, Gelman Laboratory).

O sol obtido foi então colocado em uma autoclave e levado ao forno durante 12 h à temperatura de $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Após resfriar, até a temperatura ambiente, o conteúdo foi transferido para um erlenmeyer colocado em banho de ultrassom durante 25 min. A pasta foi concentrada em um rotaevaporador à $60 \text{ }^\circ\text{C}$, e adicionaram-se poli(etileno glicol) $\overline{M}_w = 20000 \text{ g mol}^{-1}$ (Fluka), de modo a obter uma suspensão contendo 12,5 % m/m de TiO_2 e 6,25 % m/m de PEG (50 % da massa de TiO_2).

Na preparação dos fotoeletrodos, a suspensão de TiO_2 foi espalhada utilizando-se o método do bastão de vidro ou “*doctor blading*”, conforme descrito anteriormente (item 4.1.1). Os filmes foram aquecidos em mufla (EDG equipamentos, modelo EDG3P-S) a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ com velocidade de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e permaneceram nesta temperatura durante 30 min.

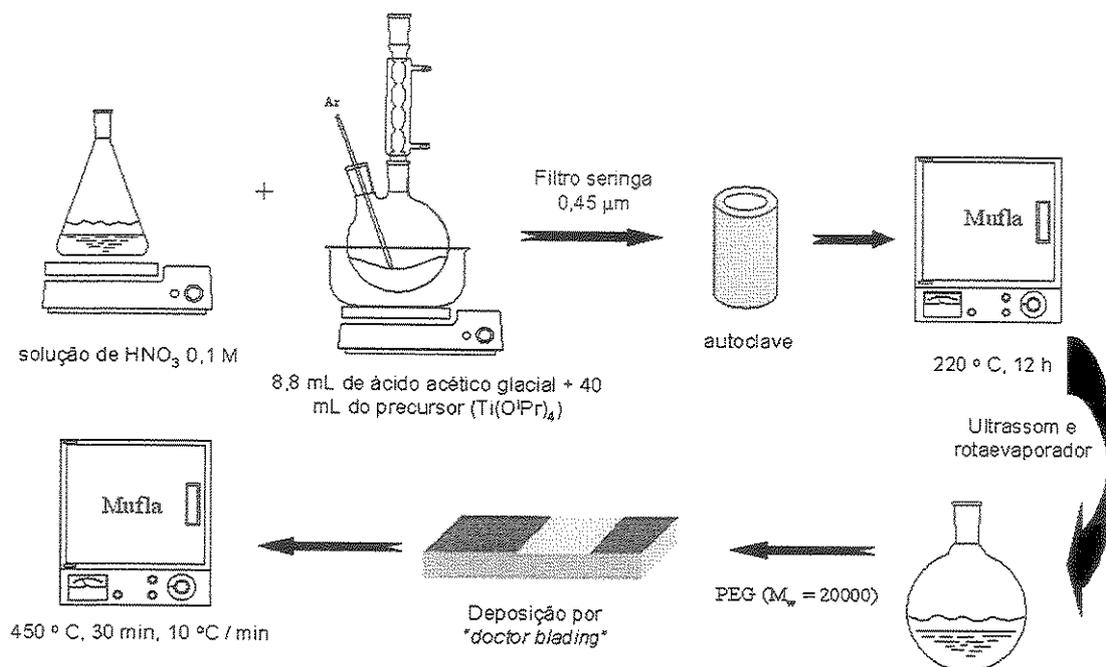


Figura 4.4: Representação esquemática da preparação dos fotoeletrodos utilizando o método sol-gel.

4.2 Caracterização dos filmes de TiO₂

4.2.1 Termogravimetria da membrana com e sem o TiO₂

As curvas de perda de massa em função da temperatura da membrana de acetato de celulose pura e da membrana de acetato de celulose com material inorgânico (TiO₂) impregnado foram obtidas por termogravimetria utilizando-se o equipamento TA instruments 5100 módulo TGA 2050. As medidas foram realizadas sob atmosfera oxidante utilizando-se duas rampas de aquecimento. Na primeira etapa, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 350 °C com velocidade de aquecimento de 1 °C min⁻¹ e depois com, velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 600 °C.

4.2.2 Análise elementar (CNH)

Dois filmes preparados pelo método *template* utilizando-se acetato de celulose foram submetidos a tratamento térmico, um deles a 350 °C e o outro, a 450 °C sob atmosfera oxidante. Ambos com massa de aproximadamente 1 g foram submetidos a análise elementar (em replicata), para verificar se todo o material orgânico foi eliminado nos processos de calcinação da membrana e ativação da superfície do óxido. O equipamento utilizado foi o Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400.

4.2.3 Tamanho de partículas

O tamanho de partículas de duas suspensões de TiO₂, uma contendo TiO₂ comercial (Degussa, P-25) e a outra contendo TiO₂ obtido a partir da síntese sol-gel, foram analisadas utilizando-se um equipamento Zeta Plus da Brookhaven Instruments Corporation. As amostras foram preparadas diluindo-se uma gota da solução estoque dentro de um cubeta com caminho óptico de 1,0 cm em água. A cubeta foi colocada no equipamento e foram feitas 5 análises completas de 1 min cada, a 25 °C.

4.2.4 Difractometria de raios-X

O pó comercial de TiO₂ (Degussa P-25) e os filmes de TiO₂ preparados pelos diferentes métodos foram caracterizados por difração de Raios-X para se determinar a estrutura cristalina e a forma alotrópica do óxido presente no filme. Utilizou-se um difratômetro Shimadzu XRD 6000, operando em modo de varredura com radiação CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e com corrente de 30 mA.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os filmes de TiO₂ depositados sobre o vidro-FTO preparados pelos diferentes métodos, e a membrana de acetato de celulose, foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura para investigação da morfologia superficial e da espessura.

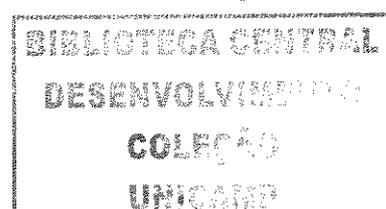
As amostras para microscopia foram preparadas a partir de fragmentos dos fotoeletrodos fixados sobre o porta-amostra com uma fita adesiva de carbono e cola de prata. Após a fixação, as amostras metalizadas com ouro pela técnica de “*sputtering*”, foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JSM-T300 Scanning Microscope em diferentes aumentos.

4.2.6 Determinação da rugosidade e espessura

A rugosidade e espessura dos filmes preparados por diferentes métodos e diferentes velocidades de rotação na deposição por “*spin coating*” foram analisadas no rugosímetro Alpha step 200 da Tencor Instruments. As medidas consistem na varredura linear do substrato e do filme por uma fina agulha. O sistema é acoplado a um registrador x-y que permite a determinação do degrau entre a varredura do substrato e a análise do perfil de rugosidade das amostras. Para cada filme, foram realizadas várias varreduras paralelas e o valor da espessura corresponde ao valor médio determinado.

4.3 Sensibilização da superfície de TiO_2 com corante

Após a preparação dos fotoeletrodos, estes foram submetidos a um tratamento térmico em uma mufla (EDG equipamentos, modelo EDG3P-S) a 450 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹ permanecendo nesta temperatura durante 30 min. Depois de retirados da mufla, os filmes foram colocados em um dessecador com CaCl_2 e resfriados até 80 °C, sendo então imersos por 12 h numa solução com 2,5 mg do corante comercial (cis-[(dcbH₂)₂Ru(SCN)₂]), onde dcbH₂ = 4,4'-(CO₂H)₂-2,2'-bipiridina (Solaronix) em 25 mL de etanol. Após esse período, os eletrodos foram retirados e enxaguados com etanol e secos com o auxílio de papel absorvente. O recobrimento da superfície foi estimado pela intensidade da cor medida pelo espectro de absorção na região do UV-Vis em um espectrofotômetro de arranjo de diodos Hewlett Packard, modelo HP-8453A, para determinar a quantidade de corante adsorvida e a faixa espectral de máxima absorção de luz para a célula solar.



4.4 Montagem das células solares

O eletrólito polimérico utilizado na montagem das células solares foi previamente investigado no nosso laboratório por outros integrantes do grupo de pesquisa. [8-10]

As células solares com área ativa de $1,0 \text{ cm}^2$ foram montadas depositando-se por evaporação filmes do eletrólito polimérico sobre os eletrodos sensibilizados. Depositaram-se 8 alíquotas, de $80 \mu\text{L}$ cada, da solução do eletrólito em acetona. A solução para obtenção do filme de eletrólito polimérico consistia de $0,2460 \text{ g}$ do elastômero poli(óxido de etileno-co-epicloridrina), P(EO-EPI) 84:16 (fornecido pela Daiso Co. Ltd., Osaka), 45 mg de NaI (Synth, P.A.), 9 mg I_2 (Vetec, ressublimado, P.A.) e 20 mL de acetona (Synth, P.A.). Após o solvente ter evaporado completamente, formou-se um filme do eletrólito polimérico sobre o filme de óxido sensibilizado pelo corante.

A finalização da montagem da célula foi feita com um contra-eletródo constituído de um filme de Pt depositado por “*sputtering*” sobre a face condutora de um vidro-ITO. Este foi colocado com pressão sobre os fotoeletrodos recobertos com o eletrólito, formando um dispositivo tipo sanduíche com a seguinte configuração:



4.5 Caracterização fotoeletroquímica dos dispositivos

As células fotoeletroquímicas foram montadas dentro de um suporte de acrílico para manter a integridade mecânica do dispositivo. Elas foram colocadas em banco óptico e caracterizadas por medidas de fotocorrente em função do potencial (curvas I-V) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) sob diferentes intensidades de luz policromática. Utilizaram-se uma lâmpada de Xe de 150 W como fonte policromática, uma lente colimadora, um filtro de água, para absorver a luz na região do infravermelho e evitar o aquecimento da amostra, e filtros de densidade neutra para variar a intensidade de luz. Os dispositivos foram irradiados através do substrato de vidro condutor recoberto com o filme de TiO_2 /corante, também conhecida como irradiação SE

(substrato-eletrodo). A intensidade da luz policromática que atinge a célula foi medida com um detector óptico da Newport modelo 1830-C.

As curvas I-V e EIE (diagramas de Nyquist) foram obtidas com o auxílio de um potenciostato Autolab PGSTAT10. As medidas de EIE foram realizadas aplicando-se uma perturbação de ± 10 mV sobre o potencial $E = 0$ V em relação ao potencial de circuito aberto, com frequência entre 10^{-2} e 10^5 Hz e os resultados foram analisados utilizando o software de Boukamp.^[90]

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão abordados os aspectos envolvidos na caracterização dos filmes de TiO_2 nanoestruturados suportados em substratos de vidro-FTO. Também discutiremos como os diferentes fotoeletrodos influenciam na eficiência de conversão de energia dos dispositivos fotoeletroquímicos que utilizam eletrólito polimérico.

5.1 O filme de TiO_2

Como mencionado anteriormente, a área superficial do filme de TiO_2 nanocristalino tem um papel fundamental no desempenho da célula fotoeletroquímica. Para um eletrodo planar, a quantidade de fótons excitados é baixa devido à baixa absorção do corante (uma monocamada em área superficial pequena) e a alta reflexão na superfície do filme. Em filmes altamente porosos, de poucos micrômetros de espessura, se o grau de porosidade for adequado, a área superficial disponível para a adsorção de corante será muito maior. Além disso, a luz espalhada pelas partículas pode ser reabsorvida.

Para garantir a regeneração do corante oxidado, a estrutura dos poros deve permitir a penetração do eletrólito contendo o par redox e proporcionar um efetivo transporte de massa das espécies eletroativas. Além disso, o filme poroso deve apresentar partículas interconectadas para permitir a percolação dos elétrons injetados. A cristalinidade das partículas (e a extensão dos defeitos) também influencia a injeção de elétrons e seu transporte através da rede de partículas no filme. Como afirmou Grätzel, “uma morfologia desejável de filmes teria canais de mesoporos alinhados em paralelo um ao outro

e verticalmente alinhados com respeito ao vidro transparente coletor de elétrons”.^[91] Também, como discutido anteriormente, o principal mecanismo de perda em uma DSSC de TiO₂ nanocristalino é a reação de elétrons injetados com triiodeto. Assim, aumentando a espessura do filme também se aumenta a probabilidade de ocorrer a corrente de escuro. Portanto, há uma espessura ótima do filme de TiO₂ no qual a célula produz a máxima fotocorrente.

A literatura apresenta vários estudos referentes à fabricação de filmes porosos de TiO₂ e alguns outros foram estudados neste trabalho com o intuito de se obter filmes com uma morfologia que possibilite uma maior penetração de eletrólito polimérico e otimização do desempenho de dispositivos para conversão de energia que utilizam eletrólito polimérico. Os filmes foram caracterizados por diferentes técnicas afim de determinar a relação anatase/rutilo, tamanho e distribuição de partículas e poros, bem como o fator de rugosidade superficial e espessura.

5.2 Caracterização dos filmes de TiO₂

5.2.1 Termogravimetria da membrana com e sem o TiO₂

Em uma das metodologias aplicadas, utilizaram-se membranas de acetato de celulose como *template*. Para avaliar os processos de degradação térmica que ocorrem na etapa de calcinação da membrana, foram determinados os termogramas para a membrana sem o TiO₂ (Fig. 5.1a) e para a membrana de acetato de celulose com o TiO₂ impregnado nos seus poros (Fig. 5.1b).

No termograma da membrana de acetato de celulose (Fig. 5.1a), observa-se uma primeira perda de massa em torno de 100 °C, atribuída à eliminação do solvente. Entre 300 e 380 °C ocorre o segundo processo de perda de massa relativo à degradação do polímero. Acima de 400 °C acontece o terceiro processo de perda de massa, que é associado à calcinação dos resíduos da membrana. A 550 °C, toda a membrana de acetato de celulose foi calcinada.

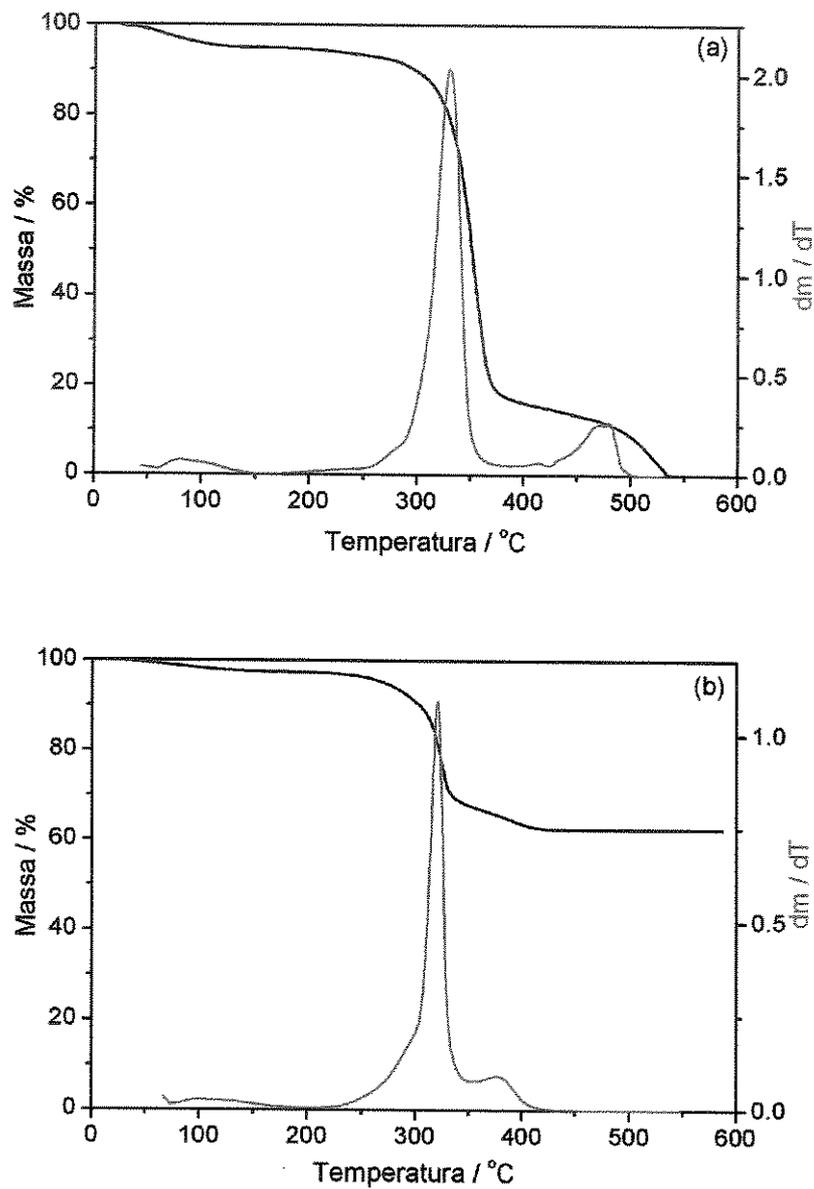


Figura 5.1: Termogramas da membrana de acetato de celulose e sua primeira derivada: (a) sem TiO₂; (b) com TiO₂.

No termograma da membrana impregnada com TiO_2 (Fig. 5.1b), observamos os mesmos três processos de perda de massa. Mas, devido à presença do TiO_2 , que possui uma alta condutividade térmica, todos os processos são deslocados para temperaturas mais baixas, ou seja, o calor se difunde por todo o filme mais rapidamente, levando à calcinação da membrana em temperaturas mais amenas. Outro fator que também proporciona o deslocamento da degradação para temperaturas mais baixas e a menor separação entre os dois processos de perda de massa relativos à degradação da membrana celulósica é o efeito termocatalítico do TiO_2 que facilita a degradação do material orgânico. Nestas condições, a eliminação do solvente ocorre em torno de $100\text{ }^\circ\text{C}$, o segundo processo, relativo à degradação do acetato de celulose, entre 250 e $350\text{ }^\circ\text{C}$, e o terceiro processo de degradação, relativo à calcinação da membrana de acetato de celulose, de 350 a $415\text{ }^\circ\text{C}$. Acima desta temperatura, a membrana foi totalmente calcinada e a massa remanescente ($\approx 60\%$ da massa total inicial da amostra) corresponde ao TiO_2 depositado sobre o substrato de vidro-F TiO_2 . Assim, conclui-se que, a $450\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura utilizada para preparar os fotoeletrodos utilizado nos dispositivos, todo o material orgânico é calcinado, restando apenas um filme de partículas de TiO_2 .^[92]

5.2.2 Análise elementar (CNH)

A Tabela 5.1 apresenta os valores de porcentagem em massa de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) detectados nos filmes de TiO_2 após o tratamento térmico a 350 e $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 5.1: Porcentagem de C, N e H nos filmes de TiO_2 tratados a 350 e $450\text{ }^\circ\text{C}$.

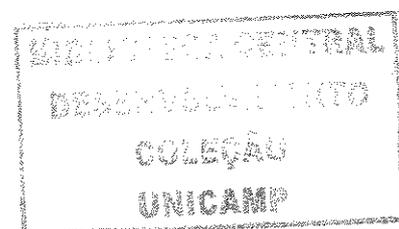
	350 °C		450 °C	
	Análise 1 (%)	Análise 2 (%)	Análise 1 (%)	Análise 2 (%)
C	0,29	0,09	0,15	0,13
N	0,06	0,02	0,14	0,09
H	0,29	0,19	0,02	0,24

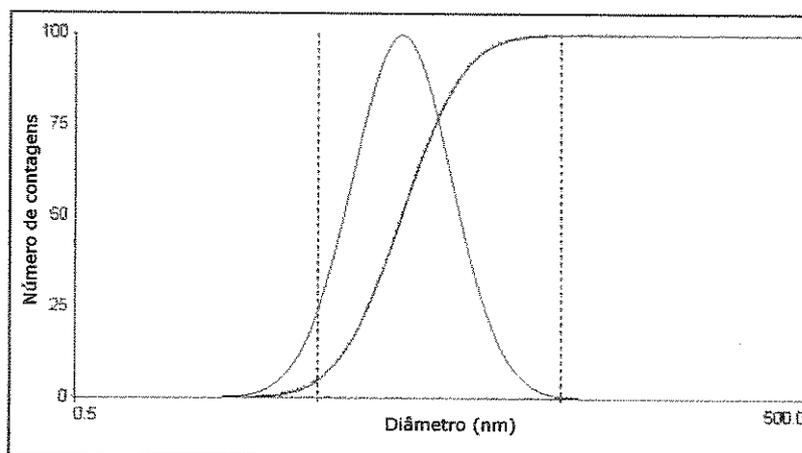
Os dados revelam que os valores de porcentagem em massa dos componentes orgânicos são extremamente pequenos e estão dentro do erro experimental do aparelho. Portanto, a análise elementar confirmou a ausência de material orgânico nas amostras tratadas a 350 e 450 °C, temperaturas utilizadas no tratamento térmico aplicado ao fotoeletrodo.

5.2.3 Tamanho de partículas

O TiO₂ comercial (HPW-25R) possui diâmetro médio de partículas de ≈ 25 nm (nominal). Para determinar a distribuição do tamanho de partículas do TiO₂ (Degussa, P-25) e TiO₂ (sol-gel), as suspensões foram analisadas por espalhamento de luz. Os resultados estão representados na Fig. 5.2.

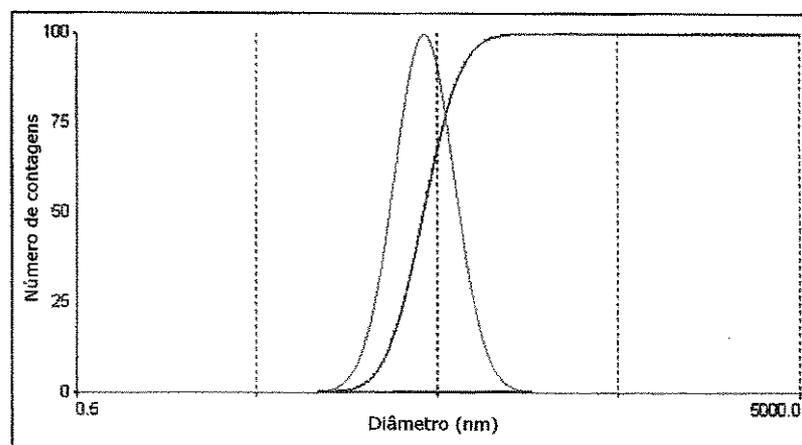
Observa-se que a polidispersidade do tamanho das partículas do óxido comercialmente disponível (Degussa, P-25), Fig. 5.2a, é maior que a polidispersidade do TiO₂ sintetizado por rota sol-gel, Fig. 5.2b. Porém, o diâmetro médio das partículas do óxido comercial (37 nm) é menor do que o diâmetro efetivo das partículas do óxido sintetizado (93 nm). Esse parâmetro é importante para a uma boa homogeneidade do filme e para um maior espalhamento de luz, pois quanto menor for o tamanho da partícula, melhor será o espalhamento de luz, proporcionando uma melhor eficiência na conversão de energia.





Distribuição Lognormal

(a)



Distribuição lognormal

(b)

Figura 5.2: Distribuição de tamanho de partículas: (a) TiO₂ (Degussa, P-25); e (b) TiO₂ (sol-gel).

5.2.4 Difratometria de raios-X

Como citado anteriormente, o óxido de titânio pode apresentar três formas cristalográficas diferentes: anatase (tetragonal), brucita (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal). Cada uma destas formas cristalográficas, possui um difratograma característico, o qual pode ser utilizado na sua identificação.^[22, 93, 94] Os difratogramas do pó comercial de TiO_2 , do filme de TiO_2 suportado sobre o vidro-FTO e do filme de TiO_2 preparado por rota sol-gel são mostrados na Fig. 5.3.

No difratograma do pó comercial de TiO_2 (Degussa P-25), Fig. 5.3a, observa-se através da intensidade relativa dos picos, que a amostra consiste de uma mistura das formas alotrópicas anatase, 80 % m/m, e rutilo, 20 % m/m. No difratograma obtido para o filme de TiO_2 suportado sobre o vidro-FTO, Fig. 5.3b, observa-se a mesma quantidade relativa de ambas as formas alotrópicas no filme. Considerando que a forma alotrópica ideal para aplicação em processos fotoeletroquímicos é a anatase, conclui-se que o óxido comercial Degussa P-25 não é o mais adequado para aplicação nas células solares, já que possui 20% m/m da forma rutilo. Porém, por ser um óxido disponível comercialmente e apresentar baixo custo, é bastante utilizado na fabricação de células solares.

O ruído que aparece no difratograma do filme, Fig. 5.3b, bem como os picos que não são atribuídos a nenhuma das formas alotrópicas de TiO_2 estudadas, são relativos à camada condutora de FTO (óxido de estanho dopado com flúor) presente no substrato utilizado para a deposição do filme.

O difratograma do filme de TiO_2 preparado por rota sol-gel, suportado sobre o vidro-FTO, está representado na Fig. 5.3c. Pode-se observar que o difratograma de raio-X deste filme indicou uma estrutura cristalina com reflexões características apenas da forma alotrópica anatase, ideal para aplicação em processos fotoeletroquímicos. Observa-se também a presença de grande ordenamento estrutural a médias e longas distâncias, caracterizado por reflexões intensas e bem definidas.

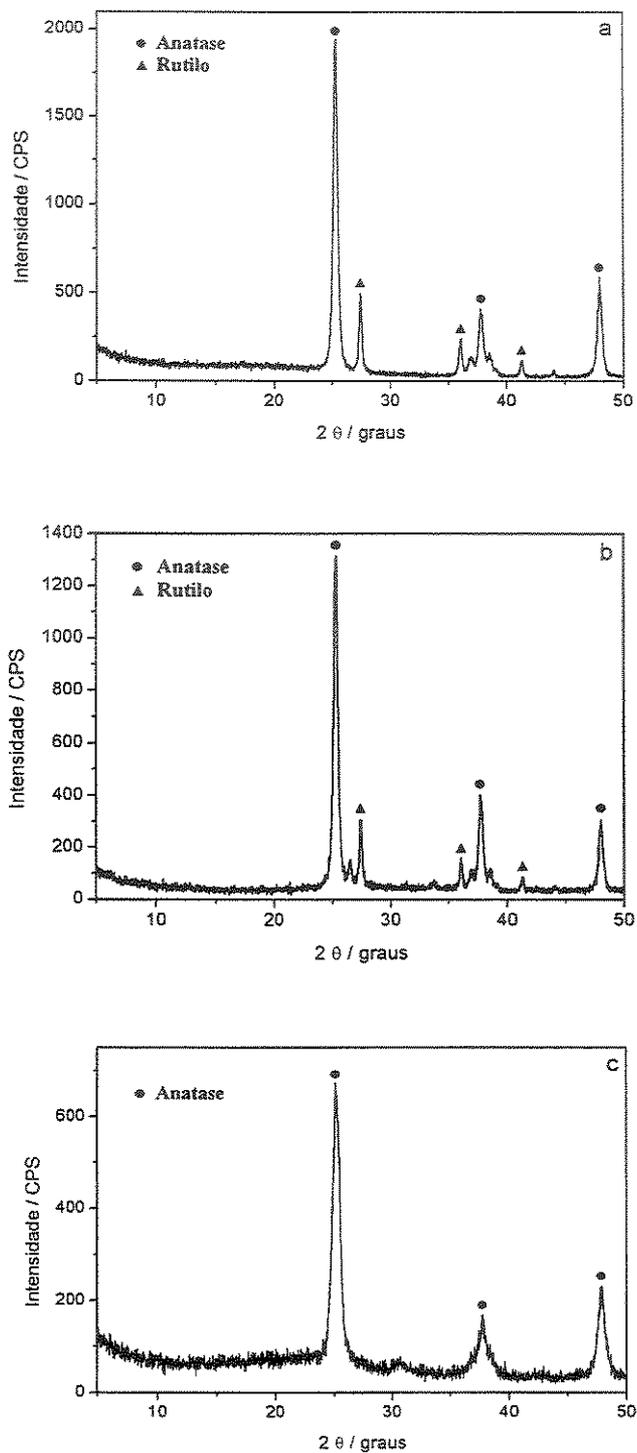


Figura 5.3: Difractogramas: (a) pó de TiO_2 (Degussa, P-25); (b) filme de TiO_2 sobre vidro-FTO (obtido pelo método *template*); e (c) filme de TiO_2 sobre vidro-FTO (obtido pelo método sol-gel).

As fases anatase e brucita são fases metaestáveis do óxido de titânio, e podem ser convertidas irreversivelmente em rutilo quando tratadas a elevadas temperaturas.^[22, 25] No caso da brucita, esta pode ser primeiramente convertida a anatase, ou simplesmente passar para a fase rutilo.^[23, 26, 94] Sabe-se, ainda, que a temperatura da transição da fase anatase para rutilo é sensível a determinados fatores, tais como a técnica de preparação empregada na obtenção do TiO₂, os reagentes de partida e o tamanho das partículas formadas. Apesar disso, esta transição de fase normalmente tem início numa faixa de temperatura que varia entre 400 e 600 °C, completando-se entre 800 e 1000 °C.^[20, 25, 93]

5.2.5 Medidas de rugosidade e espessura

A morfologia e estrutura dos filmes de TiO₂, incluindo a sua espessura, têm grande influência na eficiência das células solares regenerativas. As propriedades dos filmes de TiO₂ dependem fortemente do método experimental utilizado na sua preparação como: reagentes, método de deposição (bastão de vidro, *spin coating*), temperatura, tempo e atmosfera durante o tratamento térmico para a formação do contato eletrônico entre as partículas e destas com o substrato condutor. Esses parâmetros influenciam fortemente no tamanho e distribuição dos poros, tamanho de partícula e condutividade do material.

Com o objetivo de determinar a espessura e o método de deposição ideal para os filmes de TiO₂ utilizados nas células com o eletrólito polimérico, foram preparados fotoeletrodos de diferentes tipos e com diferentes espessuras, como mostra a Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Espessura média dos filmes de TiO₂ preparados por diferentes métodos.

Fotoeletrodo	V _{rotação} (rpm)	Espessura (μm)
TiO ₂ (Degussa, P-25) / AC	4000	6,0 ± 0,5
	5000	5,5 ± 0,5
	6000	5,0 ± 0,5
	7000	4,5 ± 0,5
TiO ₂ (sol-gel)	bastão	1,8 ± 0,2
TiO ₂ (HPW-25R)	bastão	1,7 ± 0,2
TiO ₂ (HPW + Degussa P-25 / AC)	bastão / 5000	7,0 ± 0,6
	bastão / 7000	6,0 ± 0,6

A Tabela mostra que, como previsto, a espessura média do filme diminui com o aumento da velocidade de rotação do *spin coating* durante a deposição. Quando utilizados nas células solares, os filmes com espessura média de $5,5 \mu\text{m}$, preparados com velocidade de rotação de 5000 rpm, apresentam melhores resultados em comparação aos outros filmes preparados pelo mesmo método de deposição em velocidades de rotação distintas.

A Fig. 5.4a mostra a foto da tela do monitor do aparelho de medida do perfil de rugosidade com as curvas para os filmes de TiO_2 (HPW-25R) e TiO_2 (sol-gel) depositados com bastão de vidro. Observa-se um pronunciado efeito de borda, e a parte central do filme é bem lisa e homogênea. Na Fig. 5.4b, observa-se a alta rugosidade do filme de TiO_2 obtido através do método *template*. A rugosidade observada é devida à eliminação do acetato de celulose no processo de calcinação. Os filmes preparados com duas camadas de óxido apresentaram perfil de rugosidade similar à observada para o filme preparado com acetato de celulose como *template*, *i. e.*, imagem similar à da Fig. 5.4b.

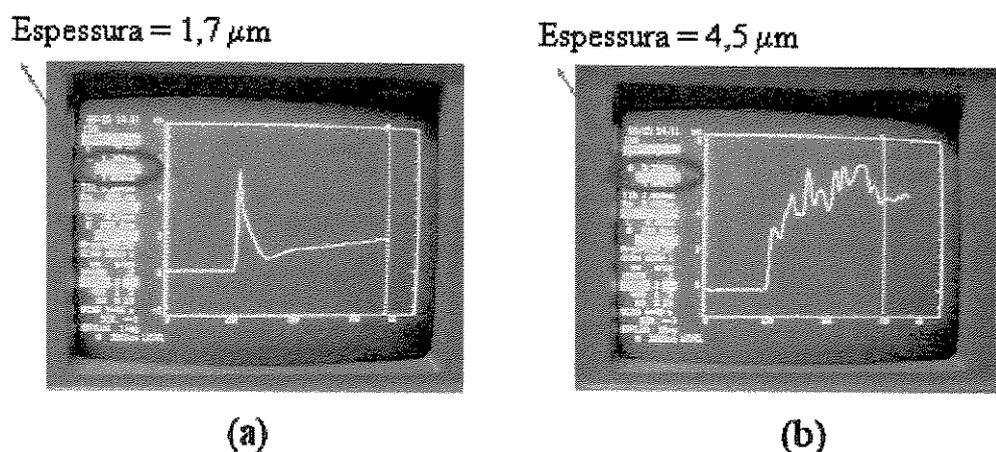


Figura 5.4: Perfil de rugosidade para os fotoeletrodos de TiO_2 obtidos por: (a) método convencional e sol-gel; (b) método *template* depositado por *spin coating* a 5000 rpm.

5.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A alta eficiência de conversão de energia solar em eletricidade nas células de corante preparadas com os filmes mesoporosos (cujas dimensões de poros variam de 2 a 50 nm) é resultado de uma grande área superficial, cerca de 1000 vezes maior que um filme compacto.^[95] Entretanto, a dimensão destes poros retarda a difusão das espécies eletroativas para o interior do filme. Kebede e Lindquist relataram que o coeficiente de difusão aparente para as espécies eletroativas no filme mesoporoso corresponde a $3,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, dez vezes menor que a difusão no seio da solução.^[96] Embora tenham estimado que a difusão é rápida o suficiente para não diminuir a eficiência da célula, existem relatos que mostram o contrário. O menor coeficiente de difusão das espécies eletroativas, dentro dos poros do semicondutor, diminui a eficiência nestas células. Baseados nestas informações, muitos autores têm relatado a preparação de filmes de TiO_2 possuindo macroporos, com a finalidade de facilitar a difusão do eletrólito através do filme.^[97]

A penetração do eletrólito polimérico entre as partículas do óxido semicondutor depende da porosidade do eletrodo. Esta porosidade superficial foi analisada por microscopia eletrônica de varredura.

As micrografias apresentadas na Fig. 5.5 mostram imagens da fratura dos filmes de TiO_2 depositados sobre o vidro-FTO por “*spin coating*” em diferentes velocidades de rotação (5000, 7000 e 8000 rpm)(aumento de 2000 vezes na micrografia original). As imagens também revelam que a espessura do filme diminui com o aumento da velocidade de rotação. Os filmes preparados com velocidade de rotação de 5000 rpm (Fig. 5.5a) apresentaram entre 5 e 6 μm de espessura, enquanto que os filmes depositados a 7000 e a 8000 rpm apresentaram cerca de 5 e 4 μm de espessura (Fig. 5.5b e 5.5c, respectivamente). Estes valores de espessura concordam com os valores obtidos no rugosímetro.

A Fig. 5.6 apresenta as imagens da superfície dos filmes preparados pelo método *template* por *spin coating* em diferentes velocidades de rotação, obtidas com aumento de

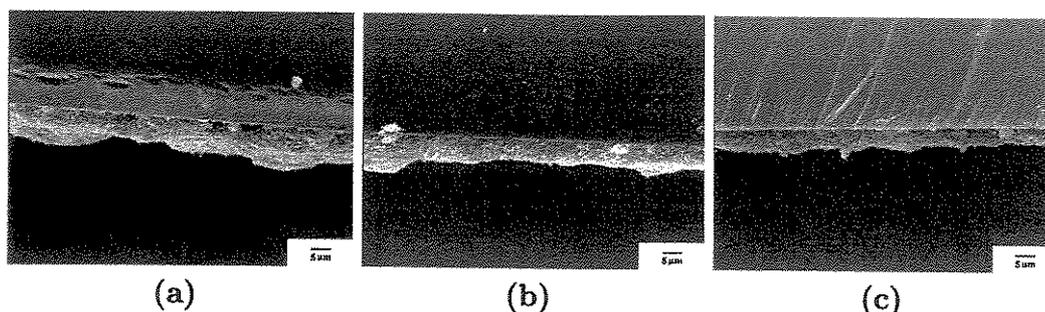
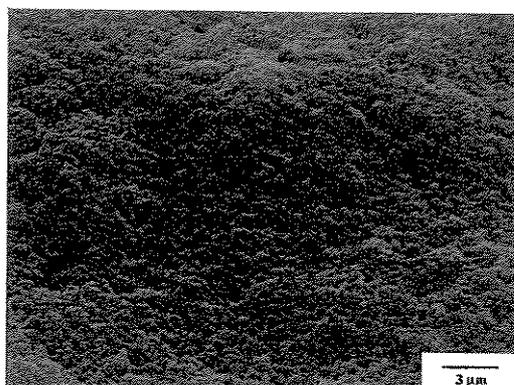


Figura 5.5: Micrografias de fratura (aumento de 2000 vezes) dos filmes de TiO_2 preparados pelo método *template* suportados sobre vidro-FTO, depositados em diferentes velocidades de rotação: (a) 5000 rpm; (b) 7000 rpm; (c) 8000 rpm.

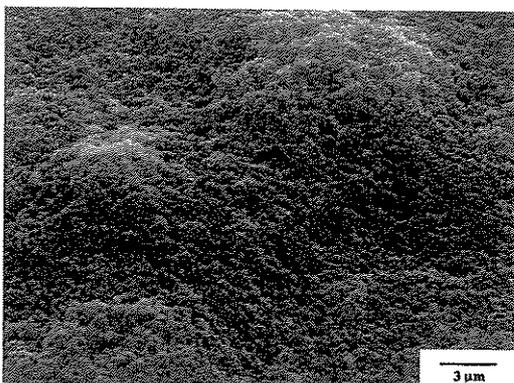
5000 vezes na micrografia original e inclinação de 45° . A comparação destas imagens não revelou diferenças significativas na morfologia superficial dos filmes. Aparentemente, a velocidade de rotação afeta apenas a espessura dos filmes.

As imagens apresentadas na Fig. 5.7 mostram a fratura e a superfície dos filmes preparados pelo método convencional sobre vidro-FTO (Fig. 5.7a, 5.7b), pelo método *template* antes da calcinação da membrana (Fig. 5.7c) e após a calcinação da membrana (Fig. 5.7d) e pelo método sol-gel (Fig. 5.7e, Fig. 5.7f). As micrografias revelam que o filme preparado pelo método convencional (Fig. 5.7a e 5.7b) apresenta morfologia mais compacta que os filmes preparados pelo método *template*. Além disso, observa-se que, antes da calcinação da membrana de acetato de celulose (Fig. 5.7 c), o filme apresenta na sua morfologia pequenas fibrilas que podem ser relacionadas ao polímero. Após a eliminação do polímero, a morfologia do filme se torna mais aberta e mais porosa (com distribuição de poros entre 7 e 30 nm), o que deve facilitar a penetração do eletrólito polimérico.

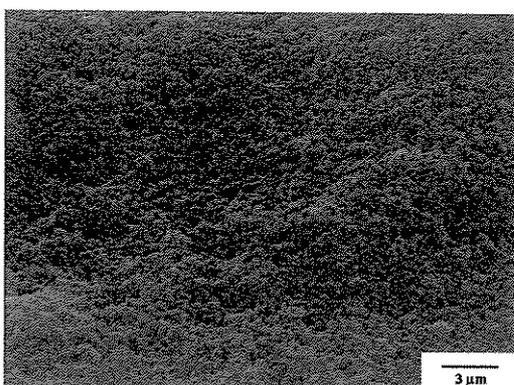
As micrografias dos filmes preparados por rota-sol gel em diferentes aumentos (Fig. 5.7e, 5.7f) mostram uma grande homogeneidade dos filmes, alta área superficial e baixa porosidade em comparação aos filmes obtidos pelo método *template*.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.6: Micrografias (aumento de 5000 vezes) das superfícies de TiO_2 preparados pelo método *template* depositados por *spin coating* em diferentes velocidades de rotação: (a) 5000 rpm; (b) 7000 rpm; e (c) 8000 rpm.

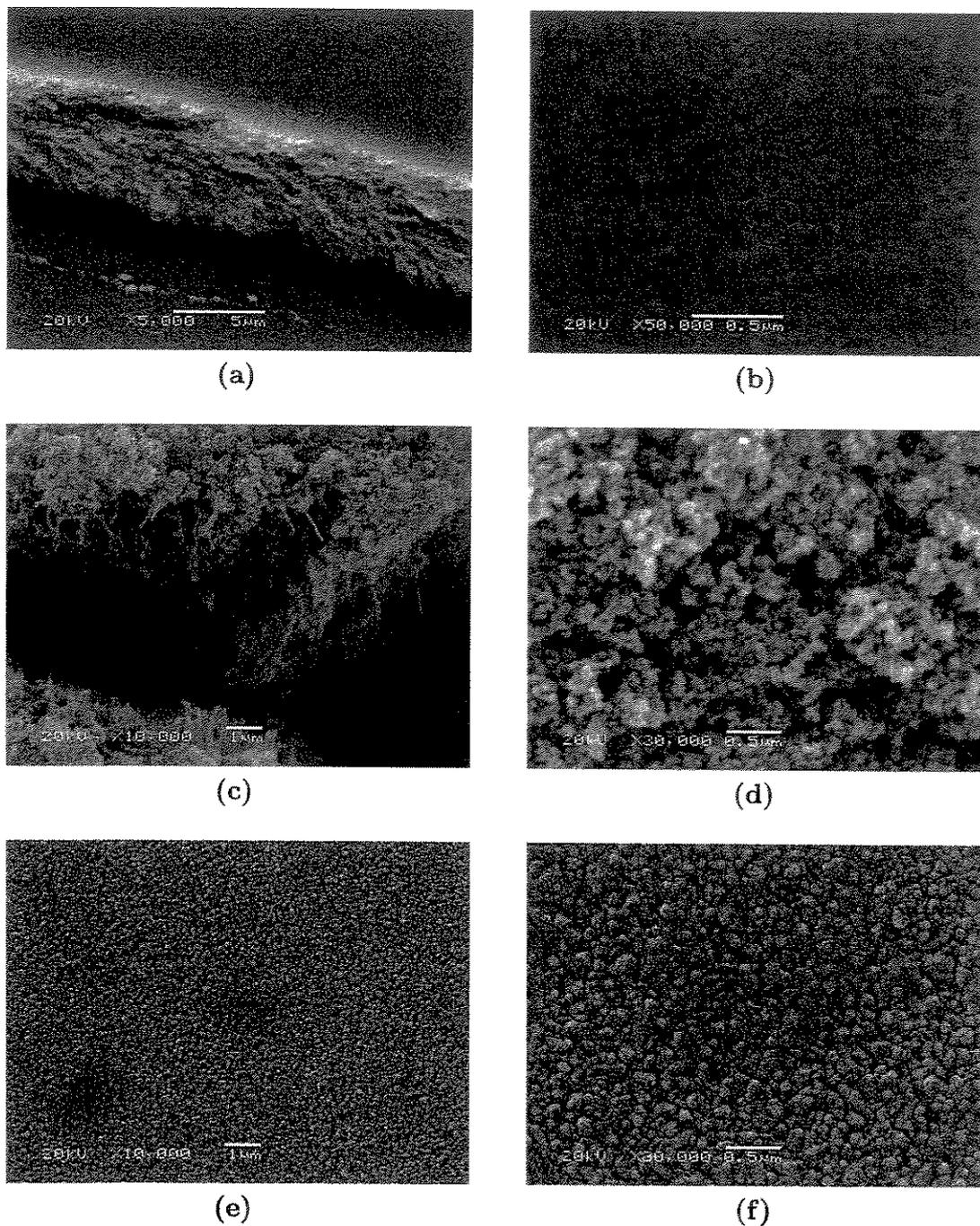


Figura 5.7: Micrografias dos fotoeletrodos de TiO₂ obtidos por (a) método convencional, fratura; (b) método convencional, superfície; (c) método *template*, antes da calcinação, fratura; (d) método *template*, após a calcinação, superfície; (e) e (f) método sol-gel, superfície.

5.3 Sensibilização e espectro de absorção

Em geral, os complexos de rutênio exibem forte absorção de luz na região do visível, promovendo a transição de elétrons dos orbitais d preenchidos (t_{2g}) do íon metálico central Ru para os orbitais vazios π^* dos ligantes bipyridínicos. Os estados excitados devido à transferência de carga metal-ligante (MLCT) apresentam um longo tempo de vida e podem assim realizar eficientes reações de transferência de elétrons.^[6, 53] Nas últimas décadas, muitas publicações tem dado importância às propriedades fotofísicas e fotoquímicas desses complexos.^[65, 70, 98] Análises quantitativas dos espectros e propriedades eletroquímicas e fotofísicas de algumas centenas destes complexos têm levado ao claro entendimento das transições de transferência de carga, que agora são úteis para fazer complexos sob medida com propriedades desejadas.^[98]

Kalyanasundaram e Grätzel mostraram que, para promover a injeção eficiente de cargas, um ou mais ligantes bipyridínicos possuem um grupo carboxílico. Entre os muitos complexos com potencial sensibilizador, o corante de Ru ($\text{cis}-[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{NCS})_2]$), onde $\text{dcbH}_2 = 4,4'-(\text{CO}_2\text{H})_2-2,2'$ bipiridina) (Solaronix) (Fig. 5.8) utilizado neste trabalho, é um dos mais eficientes na conversão de luz branca.^[6, 29]

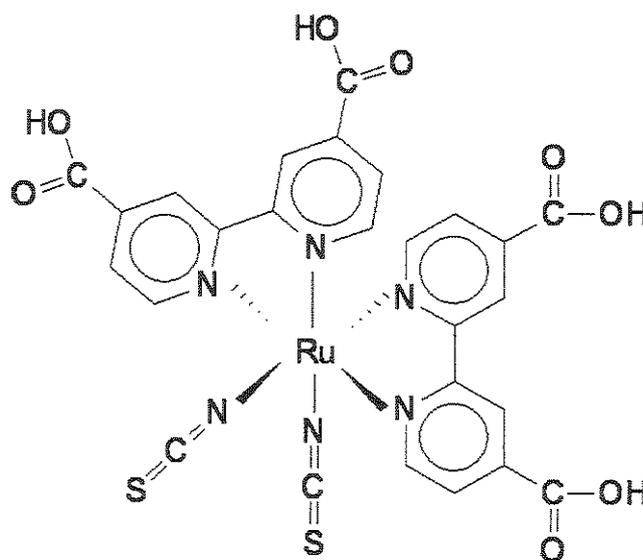


Figura 5.8: Estrutura do corante de rutênio ($\text{cis}-[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{SCN})_2]$), onde $\text{dcbH}_2 = 4,4'-(\text{CO}_2\text{H})_2-2,2'$ bipiridina (Solaronix).

O espectro de absorção na região do UV-vis, Fig. 5.9, de um filme de TiO_2 sensibilizado com corante foi obtido para determinar a quantidade de corante adsorvida e a faixa espectral de máxima absorção do corante utilizado nas células solares. Pode-se observar que o máximo comprimento de onda de absorção do corante ocorre em 528 nm e, em torno desse valor, espera-se que ocorra o máximo de conversão de energia nas células fotoeletroquímicas.

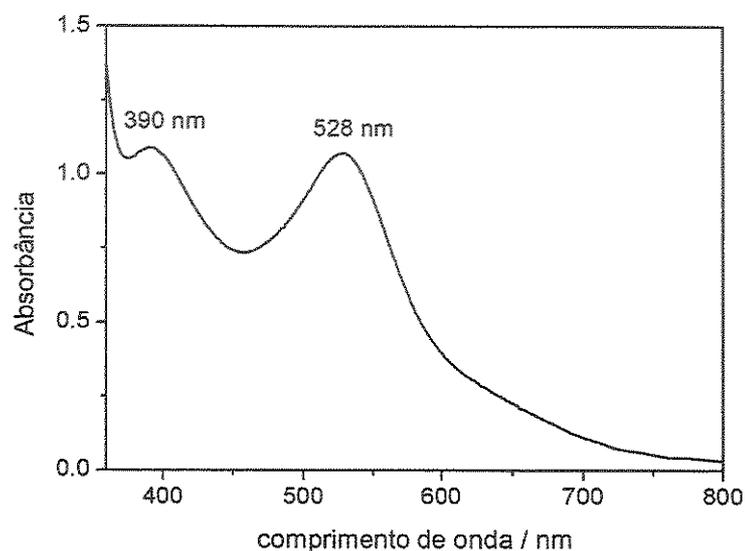


Figura 5.9: Espectro de absorção do filme de TiO_2 sensibilizado com corante de rutênio.

5.4 Caracterização fotoeletroquímica dos dispositivos

5.4.1 Influência da rugosidade e espessura dos filmes na eficiência dos dispositivos

A espessura e as propriedades estruturais do filme de TiO_2 apresentam uma grande importância para as células de TiO_2 /corante com eletrólito polimérico.^[99] Neste caso, a estrutura do fotoeletrodo deve permitir a penetração do eletrólito polimérico por todo o filme, para garantir que os processos de regeneração do corante sejam efetivos em toda sua extensão.

Uma possível alternativa para aumentar a eficiência de conversão de energia dos dispositivos consiste em aumentar a espessura do filme de TiO_2 . Isso ocasionaria em um aumento na área superficial e considerando que como ocorre a adsorção de uma monocamada de corante na superfície do óxido, o aumento da área superficial levaria a uma maior quantidade de corante adsorvido. Entretanto, não se pode garantir que o filme de TiO_2 sensibilizado seja ativo em toda sua extensão porque o aumento de espessura do filme também pode comprometer a difusão do eletrólito polimérico até as camadas mais próximas do substrato coletor aumentando a probabilidade de recombinação, além de favorecer a corrente de escuro. Portanto, a espessura ideal para o filme de TiO_2 depende de um compromisso entre todos estes fatores.^[99]

Durante este estudo, foram montados dispositivos utilizando-se fotoeletrodos preparados pelos diversos métodos citados. Para as amostras utilizando-se membrana de acetato de celulose como *template*, os melhores resultados foram obtidos com os filmes de TiO_2 depositados por *spin coating* a 5000 rpm. Por esse motivo, estes foram escolhidos para serem comparados com os outros métodos. As medidas foram feitas em triplicata. Para todos os filmes depositados por *spin coating*, foram obtidos resultados bastante reprodutíveis.

Com o objetivo de relacionar a espessura com o método de deposição ideal para os filmes de TiO_2 utilizados nas células com o eletrólito polimérico, foi avaliada a eficiência de conversão de energia dos dispositivos irradiados a 100 e 10 mW cm^{-2} com fotoeletrodos de diferentes tipos e com diferentes espessuras, Tabela 5.3.

Nos filmes preparados pelo método convencional e sol-gel, a aderência do óxido ao substrato foi bastante efetiva. Os filmes de TiO_2 obtidos pela síntese *template* apresentaram, visualmente, algumas vezes baixa aderência ao substrato. Observou-se também que os filmes preparados pelo método *template*, devido a maior espessura, apresentaram maior adsorção de corante quando comparados aos filmes obtidos pelo método convencional e sol-gel.

Tabela 5.3: Eficiência das células solares em função da espessura média dos filmes de TiO_2 preparados por diferentes metodologias.

Fotoeletrodo	$V_{\text{rotação}}$ (rpm)	Espessura (μm)	$\eta(\%)$ 100 mWcm^{-2}	$\eta(\%)$ 10 mWcm^{-2}
TiO_2 (Degussa, P-25) / AC	4000	6,0	$0,9 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$
	5000	5,5	$1,1 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$
	6000	5,0	$1,0 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$
	7000	4,5	$1,2 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
TiO_2 (sol-gel)	bastão	1,8	$1,0 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$
TiO_2 (HPW-25R)	bastão	1,7	$0,8 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,0$
TiO_2 (HPW + Degussa P-25 / AC)	bastão / 5000	7,0	$1,3 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,1$
	bastão / 7000	6,0	$0,9 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,0$

Os melhores resultados foram obtidos quando depositaram-se duas camadas de filmes diferentes sobre o substrato, ou seja, o filme de TiO_2 (HPW-25R) aderiu melhor a superfície o que proporcionou melhor contato entre as partículas e o substrato, e a segunda camada (TiO_2 Degussa, P-25) com alta porosidade proporcionou melhor penetração do eletrólito polimérico e, conseqüentemente, maior conversão de energia. Além disso, o filme de dupla camada de TiO_2 apresentou maior espessura e, conseqüentemente, proporcionou maior área superficial para a adsorção de corante. Observou-se que os filmes com $\approx 7,0 \mu\text{m}$ de espessura proporcionaram DSSC 1,0 % mais eficientes do que os filmes com espessura de $1,8 \mu\text{m}$ sob irradiação de 10 mW cm^{-2} . Assim, o óxido semiconductor torna-se um dos maiores responsáveis pelo desempenho dos dispositivos e os filmes preparados pelo método *template* proporcionaram células solares com melhores eficiências na conversão de energia. A comparação das células solares utilizando fotoeletrodos de diferentes tipos através de curvas de fotocorrente em função do potencial (I-V) é apresentada na próxima seção.

5.4.2 Curvas de fotocorrente em função do potencial

As curvas de fotocorrente em função do potencial fornecem informações importantes sobre o comportamento da célula fotoeletroquímica sob irradiação. Estas curvas são determinadas com o auxílio de uma resistência variável, medindo-se a corrente e o

potencial da célula sob iluminação enquanto a resistência é variada da condição de curto circuito ($R = 0$) a condição de circuito aberto ($R \rightarrow \infty$), onde não há fluxo de elétrons. O valor máximo do potencial de circuito aberto (V_{oc}), previsto pela Termodinâmica, é a diferença entre o nível de Fermi do semicondutor e o potencial do par redox. A determinação experimental deste parâmetro é importante porque ele depende da razão entre o número de elétrons injetados no semicondutor e o número de elétrons que sofrem recombinação na superfície do eletrodo ou no eletrólito.

A corrente de curto circuito (I_{sc}) também é um parâmetro importante em uma célula fotoeletroquímica pois, de acordo com a Lei de Ohm, é diretamente relacionada com resistência interna da célula. O máximo de energia fornecida pela célula é determinada pelo máximo produto entre a fotocorrente e o potencial medido ao longo da curva I-V, definido como o ponto máximo (*power point*, pp). Em função do ponto máximo, estima-se o fator de preenchimento (*fill factor*, FF) equação 5.1 e a eficiência de conversão de energia (η) 5.2, definidos por:

$$FF = \frac{I_{pp} \times V_{pp}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (5.1)$$

$$\eta = \frac{I_{pp} \times V_{pp}}{\text{fluxo de fótons}} \quad (5.2)$$

As curvas I-V determinadas para as células que apresentaram os melhores resultados de conversão de energia, preparadas com diferentes tipos de fotoeletrodos, são mostradas na Fig 5.10. Os valores da Tabela 5.4 permitem comparar o desempenho dos dispositivos preparados com os diferentes tipos de fotoeletrodos.

Na Fig. 5.10, a comparação dos resultados obtidos, especialmente sob 100 mW cm^{-2} , mostra que as células com dupla camada de filme de TiO_2 , sendo a camada superior preparada pelo método *template*, apresentaram maior fotocorrente. No entanto, o formato da curva I-V (Fig. 5.10a), ou seja, o rápido decaimento da curva revela que este dispositivo ainda apresenta uma alta resistência em série. Ainda as-

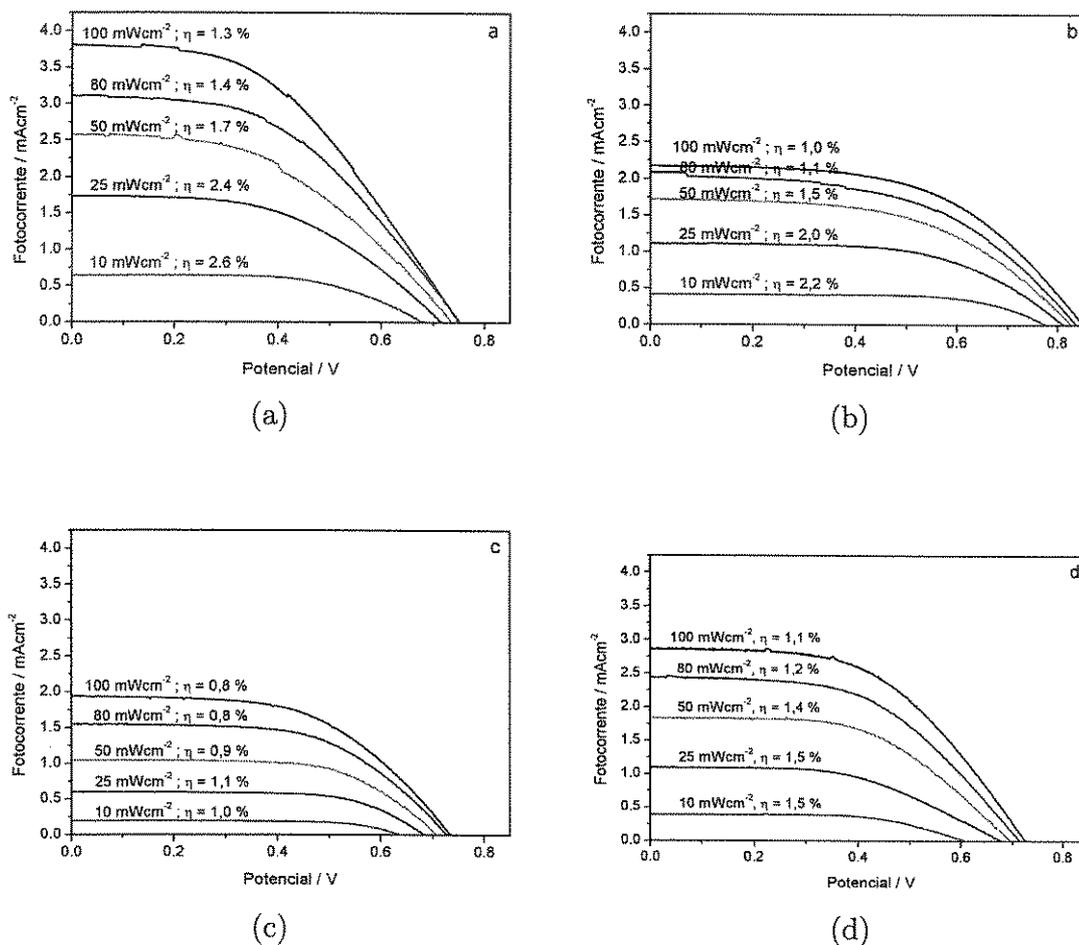


Figura 5.10: Curvas de fotocorrente em função do potencial sob diferentes intensidades de luz para as células solares de TiO₂/corante e eletrólito polimérico preparados com fotoeletrodos de TiO₂ obtidos por (a) método convencional + método *template* depositado a 5000 rpm; (b) método *template* depositado a 5000 rpm; (c) método convencional; e (d) método sol-gel.

Tabela 5.4: Corrente de curto circuito, I_{sc} , potencial de circuito aberto, V_{oc} , potência máxima, P_{max} e eficiência de conversão de energia, η , obtidos para as células solares sob diferentes intensidades de irradiação.

Fotoeletrodo	Irradiação / mWcm^{-2}	I_{sc} / mAcm^{-2}	V_{oc} / V	P_{max} / mWcm^{-2}	η %
TiO ₂ (Degussa)	100	2,17	0,85	1,00	1,0
	80	2,08	0,84	0,89	1,1
	50	1,72	0,83	0,75	1,5
	25	1,11	0,82	0,52	2,0
	10	0,40	0,81	0,22	2,2
TiO ₂ (HPW) + TiO ₂ (Degussa)	100	3,81	0,75	1,31	1,3
	80	3,11	0,75	1,11	1,4
	50	2,57	0,74	0,86	1,7
	25	1,73	0,72	0,62	2,4
	10	0,65	0,68	0,26	2,6
TiO ₂ (HPW)	100	1,95	0,74	0,78	0,8
	80	1,55	0,73	0,65	0,8
	50	1,05	0,71	0,46	0,9
	25	0,60	0,68	0,27	1,1
	10	0,20	0,64	0,10	1,0
TiO ₂ (Sol-gel)	100	2,85	0,73	1,08	1,1
	80	2,40	0,72	0,89	1,2
	50	1,84	0,70	0,69	1,4
	25	1,12	0,68	0,38	1,5
	10	0,39	0,60	0,15	1,5

sim, estas células apresentaram maior eficiência no processo de conversão de energia. Provavelmente, nesses filmes a primeira camada do filme de TiO_2 (HPW-25R) proporcionou melhor contato entre as partículas e o substrato, e a segunda camada de TiO_2 (Degussa, P-25) com alta porosidade proporcionou melhor penetração do eletrólito polimérico, facilitando os processos de regeneração do corante e difusão do par redox. Outro fator importante que provavelmente contribuiu para a maior conversão de energia, é o fato desses filmes com dupla camada de TiO_2 possuírem maior espessura, maior área superficial e conseqüentemente maior quantidade de corante adsorvido.

O potencial de circuito aberto, V_{oc} , para as DSSC preparadas com os diferentes fotoeletrodos e utilizando eletrólito polimérico possuem altos valores de potencial (Tabela 5.4) quando comparados às células que utilizam eletrólito líquido. Esses altos valores de V_{oc} foram atribuídos a natureza básica do copolímero, que pode interagir com os sítios ácidos da superfície de TiO_2 , eliminando uma parte da corrente de escuro.^[8] É interessante notar que todas as células preparadas possuem quase os mesmos valores de V_{oc} . Isto é uma forte evidência de que a alta fotovoltagem é associada ao eletrólito polimérico, uma vez que fotoeletrodos de diferentes tipos foram utilizados.

Os resultados apresentados na Tabela 5.4 e as curvas I-V da Fig. 5.10 revelam ainda, em todos os casos, que há uma maior eficiência de conversão sob baixa intensidade luminosa (10 mW cm^{-2}). O fator limitante em condições de alta luminosidade neste tipo de dispositivo está relacionado ao transporte de cargas através do eletrólito. Devido às propriedades específicas do material do eletrodo como, por exemplo, a penetração do eletrólito por todo o filme poroso até o contato com o substrato coletor, a difusão e a migração de espécies eletroativas no eletrólito dependerão da viscosidade do meio, mas também poderão ser prejudicadas pela estrutura tridimensional formada pelas nanopartículas. Em condições de elevada luminosidade, mais moléculas do corante são excitadas, ou seja, ocorre um aumento na densidade de elétrons no filme de TiO_2 , deste modo o transporte dos íons I_3^-/I^- entre os eletrodos não é rápido o suficiente para regenerar todas as moléculas do corante. Uma fração dos elétrons injetados pelo corante recombina com o corante oxidado e/ou com íons I_3^- presentes no eletrólito.

Entretanto, em condições de baixa luminosidade, a cinética dos processos ligada ao transporte de massa é rápida o suficiente para regenerar o corante oxidado. E, provavelmente, a menor condutividade iônica do eletrólito polimérico dificulta ainda mais a difusão das espécies iônicas na célula, comprometendo os processos de regeneração do corante e, conseqüentemente, a eficiência de conversão de energia.

5.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Para a análise dos espectros de impedância eletroquímica, devem-se considerar as interfaces existentes e os processos envolvidos no sistema investigado. Neste trabalho, foi utilizado o circuito equivalente proposto por Longo e cols. (Fig. 5.11) para representar as células solares de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico.^[10]

Neste circuito, as interfaces nas quais ocorrem as reações redox para a regeneração do corante e redução do I_3^- , foram representadas por dois conjuntos de elementos RC em paralelo, dispostos em série um em relação ao outro. Os elementos com subscrito 1 foram associados à interface contra-eletrólito, enquanto que os elementos com subscrito 2 foram associados à interface TiO_2 | eletrólito. Os símbolos R e C descrevem uma resistência e uma capacitância respectivamente, CPE é o elemento de fase constante (depende dos parâmetros Y_{O2} e n) e o elemento O, que depende dos parâmetros Y_{O1} e B , refere-se ao elemento de difusão de Warburg em comprimento finito (Z_{Dif}). Os parâmetros Y_{O1} e B estão relacionados à resistência de difusão R_{Dif} (eq. 5.3) e com o coeficiente de difusão D (eq. 5.4), onde l_e é o comprimento de difusão,

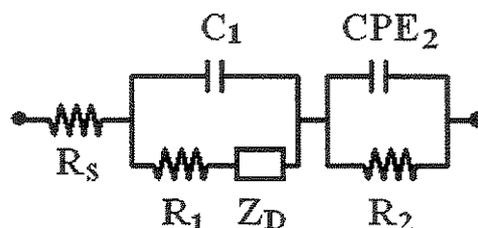


Figura 5.11: Circuito equivalente proposto para representar as células solares de TiO_2 corante e eletrólito polimérico.

podendo ser associado à distância entre os eletrodos, e o elemento R_s representa a somatória das resistências do eletrólito e dos contatos entre os eletrodos.

$$R_{Dif} = \frac{B}{Y_{O1}} \quad (5.3)$$

$$D = \frac{l_e^2}{B^2} \quad (5.4)$$

A Fig. 5.12 apresenta os diagramas de Nyquist para as células fotoeletroquímicas regenerativas sólidas, sob iluminação. Como observado em estudos anteriores,^[10] os espectros de impedância apresentados por DSSC dependem da iluminação. Verifica-se uma diminuição da impedância geral do sistema e identificam-se três constantes de tempo que dependem da intensidade da luz, com exceção da região de altas frequências.

Nos espectros de EIE, a altas frequências, a capacitância C_1 ($\approx 11 \mu\text{F}$), atribuída à interface Pt | eletrólito, varia pouco com a intensidade da luz. A médias frequências, a alta capacitância, atribuída a interface TiO_2 | eletrólito, depende fortemente da intensidade de luz pois, como as medidas foram efetuadas em potencial de circuito aberto, espera-se um grande acúmulo de elétrons nesta interface considerando que estes não estão sendo coletados pelo circuito externo. O semi-círculo observado a baixas frequências foi associado aos processos de difusão no eletrólito polimérico. Embora o ajuste a baixas frequências não tenha sido satisfatório, não foi encontrado um circuito que representasse melhor os valores obtidos experimentalmente.

Usualmente, o elemento R_s é associado a resistência em série do eletrólito e aos contatos elétricos em uma célula eletroquímica. Para as células solares, o componente R_s pode ser atribuído não só à resistência do eletrólito polimérico, mas também à resistência do filme de TiO_2 . Para as células montadas com o fotoeletrodo preparado com apenas uma camada de óxido, os valores obtidos para R_s foram $\approx 28 \Omega$. Entretanto, para as células solares utilizando fotoeletrodos com duas camadas de óxido, observou-se um aumento do valor de R_s (38Ω). A diferença observada, pode ser atribuída

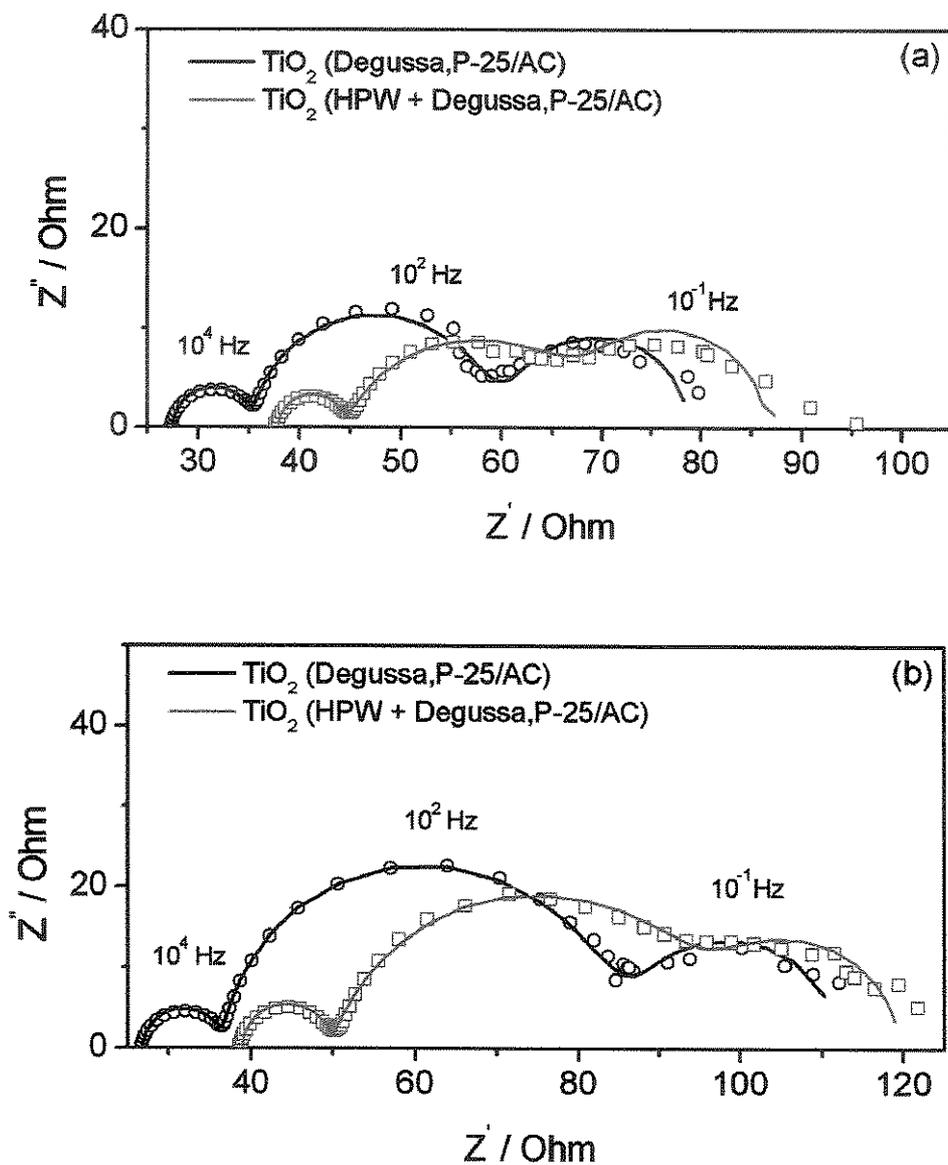


Figura 5.12: Diagramas de Nyquist obtidos para as DSSCs sob diferentes intensidades de luz: (a) 100 mW cm^{-2} ; e (b) 50 mW cm^{-2} , os símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam o ajuste utilizando o circuito equivalente proposto.

Tabela 5.5: Parâmetros obtidos pelo ajuste dos espectros de impedância eletroquímica para as células solares de TiO₂/corante e eletrólito polimérico, utilizando o software Boukamp^[90] e o circuito equivalente da Fig. 5.11.

Intens. / mWcm ⁻²	Eletrodo	χ^2 (x10 ⁻⁴)	R _s (Ω)	C ₁ (μ F)	R ₁ (Ω)	O		R ₂ (Ω)	Q	
						Y _{O1}	B		Y _{O2} (mF)	n
100	TiO ₂	2,30	27,5	11,1	7,73	0,19	2,57	21,9	0,96	0,97
50	(P-25)	2,40	26,9	10,9	9,33	0,09	2,83	45,0	0,93	0,96
10	(5000 rpm)	2,50	27,7	10,3	13,7	0,08	2,63	231,9	0,55	0,97
100	TiO ₂ (HPW)	2,09	37,9	7,80	6,5	0,11	2,38	20,5	4,50	0,79
50	+	1,60	38,9	7,37	10,7	0,10	2,81	42,6	3,23	0,85
10	TiO ₂ (P-25)	1,30	39,9	7,21	14,6	0,06	2,72	192	1,50	0,94

à maior espessura do filme de TiO₂ devido a presença da segunda camada de óxido, considerando que todos os outros parâmetros (eletrólito e CE) são similares para ambos os sistemas.

Os valores da resistência de difusão, R_{Dif}, estimados a partir dos parâmetros Y_{O1} e B, relacionados a difusão de comprimento finito (Tabela 5.5), são similares para ambas as células investigadas. A resistência de difusão diminui com a iluminação, correspondendo a 40 Ω sob 10 mW cm⁻² e 15 Ω sob 100 mW cm⁻².

O coeficiente de difusão D , estimado através dos valores da Tabela 5.5 e da eq. 5.4, também são similares para ambas as células. Considerando que o comprimento de difusão l_e é a espessura entre os eletrodos (que corresponde à espessura da fita adesiva, 42 μ m), D médio calculado é de $\approx 2,5 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹. Este valor não é diferente dos coeficientes de difusão para as espécies I₃⁻ em meios distintos.^[10, 96] Por exemplo, estimou-se o coeficiente de difusão em $2,8 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ no solvente altamente viscoso N-metiloxazolidinona e $3,4 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ em acetonitrila dentro de uma membrana de TiO₂.^[10, 96]

A técnica de EIE foi previamente utilizada por outros autores para investigar DSSC e foram dadas diferentes interpretações para os dados obtidos.^[10, 100-102] Os espectros de impedância obtidos para DSSC por Kang e col.^[102] também exibem três constantes

de tempo, e foram ajustados com o circuito equivalente $R_s (R_1C_1)(R_2C_2)(R_3C_3)$. Eles não consideraram a contribuição da interface Pt | eletrólito; dois dos três circuitos RC paralelos em série foram atribuídos as interfaces ITO | TiO_2 e TiO_2 | eletrólito, e o outro elemento RC foi usado para representar o transporte de elétrons no filme de TiO_2 (eles rejeitaram o uso do elemento de difusão de Warburg em seu sistema). Lagemaat e col.^[100] também investigaram DSSC por EIE. Eles encontraram apenas duas constantes de tempo no espectro de impedância, que foram ajustadas com um circuito equivalente $R(RC)(RC)$. O pequeno semi-círculo a altas frequências foi identificado com o contra-eletrodo, enquanto o semi-círculo grande a baixas frequências foi associado ao fotoeletrodo, onde ocorre o processo de transferência de carga através da interface TiO_2 | eletrólito redox. Em desacordo com Kang e col., eles descartaram a contribuição da interface FTO | TiO_2 no espectro de impedância, considerando um contato ôhmico nessa interface. Todos estes circuitos equivalentes já foram utilizados para ajustar os espectros experimentais de DSSC. Entretanto, levando em consideração a baixa condutividade do eletrólito polimérico é mais razoável utilizar um elemento que descreva os processos de difusão no eletrólito. Por esta razão, a análise dos diagramas de EIE (Fig. 5.12), utilizando o circuito proposto por Longo e cols.^[10], possibilitou representar muito bem todos os resultados obtidos. Analisaram-se diversas células solares sólidas, preparadas com diferentes fotoeletrodos sob diferentes condições de iluminação. De modo geral, os resultados obtidos foram muito coerentes.

6 CONCLUSÕES

A técnica sol-gel empregada na síntese de TiO_2 resultou na obtenção do óxido de titânio anatase, ideal para aplicação em processos fotoeletroquímicos, com elevado grau de pureza. Observou-se também grande ordenamento estrutural a média e longa distâncias, caracterizado por reflexões intensas e bem definidas no difratograma de raio-X. Em contrapartida, os filmes apresentaram morfologia mais compacta e de baixa porosidade quando comparados aos outros métodos de preparação estudados. Outro ponto negativo a ser considerado é o alto custo dos procedimento de fabricação que envolvem tratamento térmico longo e numerosas etapas.

Das análises realizadas para a caracterização dos filmes, a comparação entre os filmes obtidos pelo método *template* e pelos métodos convencional e sol-gel, pôde-se concluir que a síntese *template* forma filmes com alta área superficial, morfologia mais aberta, superfície mais rugosa e portanto mais propícia ao uso em células fotoeletroquímicas com o eletrólito polimérico.

A comparação dos resultados obtidos para as células fotoeletroquímicas, especialmente sob 100 mW cm^{-2} , mostrou que as células com dupla camada de filme de TiO_2 , sendo a camada superior preparada pelo método *template*, apresentaram maior fotocorrente. No entanto, o formato da curva I-V e os valores observados na EIE revelaram que este dispositivo apresenta uma alta resistência em série. Ainda assim, estas células apresentaram uma maior eficiência no processo de conversão de energia. Provavelmente, nesses fotoeletrodos a primeira camada do filme de TiO_2 (mais compacta) proporcionou um melhor contato entre as partículas e o substrato, e a segunda camada de TiO_2 (*template*) com alta porosidade e área superficial, proporcionou melhor penetração do

eletrólito polimérico. De modo geral, conclui-se que esta técnica de preparação dos fotoeletrodos é muito promissora para aplicação em células solares, considerando também que o TiO_2 utilizado nesta técnica é barato e comercialmente disponível.

As curvas de fotocorrente em função do potencial e a espectroscopia de impedância eletroquímica, utilizadas para investigar as células solares sob diferentes intensidades de luz, mostraram que os fotoeletrodos com dupla camada de óxido apresentam uma maior eficiência na conversão de energia e também uma maior impedância geral do sistema, provavelmente devido à maior espessura do filme ou até mesmo a presença de uma outra interface. De modo geral, conclui-se que as células solares regenerativas mostram resultados promissores para serem utilizadas em condições de baixa luminosidade.

Embora os resultados de eficiência de conversão de energia das células solares de TiO_2 / corante e eletrólito polimérico sejam promissores, ainda é necessário aperfeiçoar as condições de preparação, para melhorar o desempenho e a eficiência total dos dispositivos, assim como a sua estabilidade.

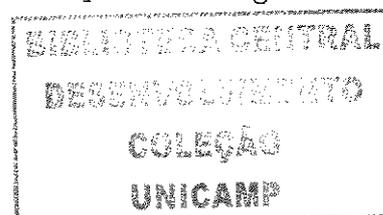
Uma alternativa para aumentar a potência gerada pela célula é a preparação de filmes de semicondutores nanocristalinos com estruturas mais organizadas. A tecnologia de preparação desses filmes é um campo em crescimento e o estudo e o entendimento de estruturas e dinâmicas de microestruturas organizadas como micelas ou dispersões coloidais/particuladas (*self-assembled*) tem aumentado consideravelmente nos últimos 25 anos. Em breve, espera-se que seja possível planejar experimentos sob medida nos quais a distribuição e estrutura local dos reagentes e produtos possam ser controladas. Desta maneira, filmes nanométricos feitos sob medida permitirão a exploração de novas aplicações em sistemas integrados, principalmente nas áreas eletrônicas de alta tecnologia.

REFERÊNCIAS

- 1 O'REAGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, v. 353, p. 737, 1991.
- 2 GRÄTZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 164, n. 1-3, p. 3, 2004.
- 3 NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHRY-BAKER, R.; MULLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRÄTZEL, M. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻ and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 115, n. 14, p. 6382, 1993.
- 4 HAGFELDT, A.; GRÄTZEL, M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem. Rev.*, v. 95, n. 1, p. 49, 1995.
- 5 NOGUEIRA, A. F.; DURRANT, J. R.; DE PAOLI, M.-A. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte. *Adv. Mater.*, v. 13, n. 11, p. 826, 2001.
- 6 KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells based on redox active monolayers adsorbed on nanocrystalline oxide semiconductor films. In: SHAH, D. O. (Ed.). *Micelles, Microemulsions and Monolayers: science and technology*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998. p. 579-603.
- 7 KELLY, C. A.; MEYER, G. J. Excited state processes at sensitized nanocrystalline thin film semiconductor interfaces. *Coord. Chem. Rev.*, v. 211, p. 295, 2001.
- 8 NOGUEIRA, A. F.; DE PAOLI, M.-A.; MONTANARI, I.; MONKHOUSE, R.; NELSON, J.; DURRANT, J. R. Electron transfer dynamics in dye sensitized nanocrystalline solar cells using a polymer electrolyte. *J. Phys. Chem. B*, v. 105, n. 31, p. 7517, 2001.
- 9 LONGO, C.; FREITAS, J. N.; DE PAOLI, M.-A. Performance and stability of TiO₂/dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 159, p. 33, 2003.
- 10 LONGO, C.; CACHET, H.; NOGUEIRA, A. F.; DE PAOLI, M.-A. Solid-state and flexible dye-sensitized TiO₂ solar cells: a study by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, v. 106, n. 23, p. 5925, 2002.

- 11 NOGUEIRA, A. F.; LONGO, C.; PAOLI, M.-A. D. Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives. *Coord. Chem. Rev.*, v. 248, n. 13-14, p. 1455, 2004.
 - 12 LONGO, C.; DE PAOLI, M.-A. Dye-sensitized solar cells: A successful combination of materials. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 14, n. 6, p. 889, 2003.
 - 13 ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem.*, v. 66, p. 1739, 1994.
 - 14 HOLLAND, B. T.; BLANFORD, C. F.; DO, T.; STEIN, A. Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites. *Chem. Mater.*, v. 11, n. 3, p. 795, 1999.
 - 15 ANTONELLI, D. M. Synthesis of phosphorus-free mesoporous titania via templating with amine surfactants. *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 30, n. 2, p. 315, 1999.
 - 16 ANTONELLI, D. M.; YING, J. Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO_2 by a modified sol-gel method. *Angew. Chem. Int. E. Engl.*, v. 34, n. 18, p. 2014, 1995.
 - 17 HOLLAND, B. T.; BLANFORD, C. F.; STEIN, A. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids. *Science*, v. 281, p. 538, 1998.
 - 18 IMHOF, A.; PINE, D. J. Uniform macroporous ceramics and plastics by emulsion templating. *Adv. Mater.*, v. 10, p. 697, 1998.
 - 19 CARUSO, R. A.; SCHATTKA, J. H. Cellulose acetate templates for porous inorganic network fabrication. *Adv. Mater.*, v. 12, n. 24, p. 1921, 2000.
 - 20 BERSANI, D.; ANTONIOLI, G.; LOTTICI, P. P.; LOPEZ, T. Raman study of nanosized titania prepared by sol-gel route. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 234, p. 175, 1998.
 - 21 NAIR, J.; NAIR, P.; MIZUKAMI, F.; OOSAWA, Y.; OKUBO, T. Microstructure and phase transformation behavior of doped nanostructured titania. *Mater. Res. Bull.*, v. 34, p. 1275, 1999.
 - 22 CHEE, Y. H.; COONEY, R. P.; HOWE, R. F.; VANDERHEIDE, P. A. W. Characterization of porous titania glass - raman, x-ray diffraction and x-ray photoelectron spectroscopic studies. *J. Raman Spectrosc.*, v. 23, p. 161, 1992.
-

- 23 ALEMANY, L. J.; BANRES, M. A.; PARDO, E.; MARTIN-JIMENEZ, F.; BLASCO, J. M. Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system. *Mater. Charact.*, v. 44, p. 271, 2000.
- 24 KOMINAMI, H.; KOHNO, M.; KERA, Y. Synthesis of brookite-type titanium oxide nano-crystals in organic media. *J. Mater. Chem.*, v. 10, p. 1151, 2000.
- 25 SONG, K. C.; PRATSINIS, S. E. Synthesis of bimodally porous titania powders by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide. *J. Mater. Res.*, v. 15, p. 2322, 2000.
- 26 WANG, C. C.; YING, J. Y. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. *Chem. Mater.*, v. 11, p. 3113, 1999.
- 27 PARK, N. G.; LANGEMAAT, J. van de; FRANK, A. J. Comparison of dye-sensitized rutile and anatase-based TiO₂ solar cells. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, n. 38, p. 8989, 2000.
- 28 BARBÉ, C. J.; ARENDSE, F.; COMTE, P.; JIROUSEK, M.; LENZMANN, F.; SHKHLOVER, V.; GRÄTZEL, M. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80, n. 12, p. 3157, 1997.
- 29 KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coord. Chem. Rev.*, v. 177, p. 347, 1998.
- 30 DINH, N. N.; OANH, N. T. T.; LONG, P. D.; BERNARD, M. C.; GOFF, A. H.-L. Electrochromic properties of TiO₂ anatase thin films prepared by a dipping sol-gel method. *Thin Solid Films*, v. 423, p. 70, 2003.
- 31 LANGLET, M.; KIM, A.; AUDIER, M.; GUILLARD, C.; HERMANN, J. M. Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol-gel processed titania sols. *Thin Solid Films*, v. 429, p. 13, 2003.
- 32 MOTOJIMA, S.; SUZUKI, T.; NODA, Y.; HIRAGA, A.; IWANAGA, H.; HASHISHIN, T.; HISHIKAWA, Y.; YANG, S.; CHEN, X. Preparation of TiO₂ microcoils from carbon microcoil templates using a sol-gel process. *Chem. Phys. Lett.*, v. 378, n. 1-2, p. 111, 2003.
- 33 ZOPPI, R. A.; MOTEAN, N. H. R. Sol-gel titanium dioxide: Properties and electrochromic behavior. *Quím. Nova*, v. 23, n. 6, p. 727, 2000.
- 34 SCHMIDT, H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 100, p. 51, 1998.
- 35 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Quím. Nova*, v. 18, p. 171, 1995.



- 36 YOSHITAKE, H.; SUGIHARA, T.; TATSUMI, T. Preparation of Wormhole-like mesoporous TiO₂ with an extremely large surface area and stabilization of its surface by chemical vapor deposition. *Chem. Mater.*, v. 14, n. 3, p. 1023, 2002.
 - 37 HULTEEN, J. C.; MARTIN, C. R. A general template-based method for the preparation of nanomaterials. *J. Mater. Chem.*, v. 7, n. 7, p. 1075, 1997.
 - 38 SHIGAPOV, A. N.; GRAHAM, G. W.; MCCABE, R. W.; JR, H. K. P. The preparation of high-surface area, thermally-stable, metal-oxide catalysts and supports by a cellulose templating approach. *Appl. Catal., A*, v. 210, p. 287, 2001.
 - 39 DAI, Q.; SHI, L. Y.; LUO, Y. G.; BLIN, J. L.; LI, D. J.; YUAN, C. W.; SU, B. L. Effects of templates on the structure, stability and photocatalytic activity of mesostructure TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 148, p. 295, 2002.
 - 40 SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem. Rev.*, v. 102, p. 4093, 2002.
 - 41 SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; CREPALDI, E. L.; GROSSO, D.; SANCHEZ, C. Block copolymer-templated mesoporous oxides. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, v. 8, p. 109, 2003.
 - 42 BENKO, G.; SKARMAN, B.; WALLENBERG, R.; HAGFELDT, A.; SUNDS-TROM, V.; YARTSEV, A. P. Particle size and crystallinity dependent electron injection in fluorescein 27-sensitized TiO₂ films. *J. Phys. Chem. B*, v. 107, n. 6, p. 1370, 2003.
 - 43 ITO, S.; KITAMURA, T.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Facile fabrication of mesoporous TiO₂ electrodes for dye solar cells: chemical modification and repetitive coating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 76, p. 3, 2003.
 - 44 JING, X.; LI, Y.; YANG, Q.; YIN, Q. Synthesis of fibrous TiO₂ from layered protonic tetratitanate by a hydrothermal soft chemical process. *Mater. Sci. Eng., B*, v. 110, n. 1, p. 18, 2004.
 - 45 YANG, P.; ZHAO, D.; MARGOLESE, D. I.; FREDRICKSON, B. F.; CHMELKA, B.; STUCKY, G. D. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework. *Chem. Mater.*, v. 11, n. 10, p. 2813, 1999.
 - 46 NEVES, S.; SANTOS, R. F.; GAZOTTI, W. A.; FONSECA, C. P. Enhancing the performance of an electrochromic device by template synthesis of the active layers. *Thin Solid Films*, v. 460, p. 300, 2004.
 - 47 MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENDES, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1985.
-

- 48 GOMEZ, M. M.; LU, J.; OLSSON, E.; HAGFELDT, A.; GRANQVIST, C. G. High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on sputter deposited Ti oxide films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 64, n. 4, p. 385, 2000.
- 49 GOMEZ, M. M.; BEERMANN, N.; LU, J.; OLSSON, E.; HAGFELDT, A.; NILKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G. Dye-sensitized sputtered titanium oxide films for photovoltaic applications: influence of the O^{-2}/Ar gas flow ratio during the deposition. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 76, n. 1, p. 37, 2003.
- 50 JUNG, K. H.; HONG, J. S.; VITTAL, R.; KIM, K. Enhanced photocurrent of dye-sensitized solar cells by modification of TiO_2 with carbon nanotubes. *Chem. Lett.*, v. 8, p. 864, 2002.
- 51 DIAMANT, Y.; CHEN, S. G.; MELAMED, O.; ZABAN, A. Core-shell nanoporous electrode for dye sensitized solar cells: the effect of the $SrTiO_3$ shell on the electronic properties of the TiO_2 core. *J. Phys. Chem. B*, v. 107, n. 9, p. 1977, 2003.
- 52 HENRY, C. H. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy-gap terrestrial solar-cells. *J. Appl. Phys.*, v. 51, n. 8, p. 4494, 1980.
- 53 TAN, M. X.; LAIBINIS, P. E.; NGUYEN, S. T.; KESSELMAN, J. M.; STANTON, C. E.; LEWIS, N. S. Principles and applications of semiconductor photoelectrochemistry. *Prog. Inorg. Chem.*, v. 41, p. 21, 1994.
- 54 GERISCHER, H.; BRESSEL, B. Photoelectrochemical studies of dye sensitization at silver-chloride single-crystals. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 89, n. 10, p. 1083, 1985.
- 55 MATSUMURA, M.; NOMURA, Y.; TSUBOMURA, H. Dye-sensitization on photocurrent at zinc-oxide electrode in aqueous-electrolyte solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 50, n. 10, p. 2533, 1977.
- 56 ALONSO, N.; BELEY, M.; CHARTIER, P.; ERN, V. Dye sensitization of ceramic semiconducting electrodes for photoelectrochemical conversion. *Rev. Phys. Appl.*, v. 16, n. 1, p. 5, 1981.
- 57 SPITLER, M.; PARKINSON, B. A. Efficient infrared dye sensitization of van derwaals surfaces of semiconductor electrode. *Langmuir*, v. 2, n. 5, p. 549, 1986.
- 58 PARKINSON, B. A. Dye sensitization of van der Waals surfaces of SnS_2 photoanodes. *Langmuir*, v. 4, n. 4, p. 967, 1988.
- 59 SPITLER, M. T. One-dimensional onsager model for dye sensitized charge injection into semiconductors. *J. Electroanal. Chem.*, v. 228, n. 1, p. 69, 1987.
- 60 EICHBERGER, R.; WILLIG, F. Ultrafast electron injection from excited dye molecules into semiconductor electrodes. *Chem. Phys.*, v. 141, n. 1, p. 159, 1990.

- 61 KALYANASUNDARAM, K.; VLACHOPOULOS, N.; KRISHNAN, V.; MONNIER, A.; GRÄTZEL, M. Sensitization of TiO₂ in the visible-light region using zinc porphyrins. *J. Phys. Chem. B*, v. 91, n. 9, p. 2342, 1987.
- 62 GARCIA, C. G.; LIMA, J. F.; IHA, N. Y. M. Energy conversion: from the ligand field photochemistry to solar cells. *Coord. Chem. Rev.*, v. 196, p. 219, 2000.
- 63 TACHIBANA, Y.; MOSER, J. E.; GRATZEL, M.; KLUG D. R. DURRANT, J. R. Subpicosecond interfacial charge separation in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films. *J. Phys. Chem.*, v. 100, n. 51, p. 20056, 1996.
- 64 NAZEERUDDIN, M. K.; PECHY, P.; GRÄTZEL, M. Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanatoruthenium complex. *Chem. Commun.*, v. 18, p. 1705, 1997.
- 65 AIGA, F.; TADA, T. Molecular and electronic structures of black dye; an efficient sensitizing dye for nanocrystalline TiO₂ solar cells. *J. Mol. Struct.*, v. 658, n. 1-2, p. 25, 2003.
- 66 GARCIA, C. G.; KLEVERLAAN, C. J.; BIGNOZZI, C. A.; IHA, N. Y. M. Time-resolved experiments in dye-sensitized solar cells using [(dcbH(2))(2)Ru(ppy)(2)](ClO₄)(2) as a nanocrystalline TiO₂ sensitizer. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 147, n. 2, p. 143, 2002.
- 67 GARCIA, C. G.; NAKANO, A. K.; KLEVERLAAN, C.; IHA, N. Y. M. Electron injection versus charge recombination in photoelectrochemical solar cells using cis-[(dcbH(2))(2)Ru(CNpy)(H₂O)]Cl⁻² as a nanocrystalline TiO₂ sensitizer. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 151, n. 1-3, p. 165, 2002.
- 68 BERNARD, M. C.; H., C.; FALARAS, P.; GOFF, A. H.-L.; KALBAC, M.; LUKES, I.; OANH, N. T.; STERGIPOULOS, T.; ARABATZIS, I. Sensitization of TiO₂ by polypyridine dyes - role of the electron donor. *J. Electrochem. Soc.*, v. 150, n. 3, p. E155, 2003.
- 69 YAO, Q. H.; HUANG, Y. Y.; SONG, L. Q.; ZHANG, B. W.; HUANG, C. H.; WANG, Z. S.; LI, F. Y.; ZHAO, X. S. Structure and photoelectrochemical properties of ruthenium(II) polypyridyl complexes as sensitizers for nanocrystalline TiO₂ electrodes. *Sol. Energy Mater. Sol Cells*, v. 77, n. 3, p. 319, 2003.
- 70 WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; MOSER, J. E.; HUMPHRY-BAKER, R.; COMTE, P.; ARANYOS, V.; HAGFELDT, A.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. Stable new sensitizer with improved light harvesting for nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Adv. Mater.*, v. 16, n. 20, p. 1806, 2004.
- 71 HARA, K.; SATO, T.; KATOH, R.; FURUBE, A.; OHGA, Y.; SHINPO, A.; SUGA, S.; SAYAMA, K.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B*, v. 107, n. 2, p. 597, 2003.

- 72 HARA, K.; TACHIBANA, Y.; OHGA, Y.; SHINPO, A.; SUGA, S.; SAYAMA, K.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells based on novel coumarin dyes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 77, n. 1, p. 89, 2003.
- 73 OSKAM, G.; BERGERON, B. V.; MEYER, G. J.; SEARSON, P. C. Pseudohalogens for dye-sensitized TiO₂ photoelectrochemical cells. *J. Phys. Chem. B*, v. 105, n. 29, p. 6867, 2001.
- 74 BACH, U.; LUPO, D.; COMTE, P.; MOSER, J. E.; WEISSORTEL, F.; SALBECK, J.; SPREITZER, H.; GRÄTZEL, M. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, v. 395, n. 6702, p. 583, 1998.
- 75 KUMARA, G. R. A.; KONNO, A.; SHIRATSUCHI, K.; TSUKAHARA, J.; TENNAKONE, K. Dye-sensitized solid-state solar cells: Use of crystal growth inhibitors for deposition of the hole collector. *Chem. Mater.*, v. 14, n. 3, p. 954, 2002.
- 76 STERGIOPOULOS, T.; ARABATZIS, I. M.; KATSAROS, G.; FALARAS, P. Binary polyethylene oxide/titania solid-state redox electrolyte for highly efficient nanocrystalline TiO₂ photoelectrochemical cells. *Nano Lett.*, v. 2, n. 11, p. 1259, 2002.
- 77 NOGUEIRA, A. F.; PAOLI, M. A. D. A dye sensitized TiO₂ photovoltaic cell constructed with an elastomeric electrolyte. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 61, n. 2, p. 135, 2000.
- 78 KATSAROS, G.; STERGIOPOULOS, T.; ARABATZIS, I. M.; PAPADOKOSTAKI, K. G.; FALARAS, P. A solvent-free composite polymer/inorganic oxide electrolyte for high efficiency solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 149, n. 1-3, p. 191, 2002.
- 79 REN, Y.; ZHANG, Z.; GAO, E.; FANG, S.; CAI, S. A dye-sensitized nanoporous TiO₂ photoelectrochemical cell with novel gel network polymer electrolyte. *J. Appl. Electrochem.*, v. 31, n. 4, p. 445, 2001.
- 80 TENNAKONE, K.; SENADEERA, G. K. R.; PERERA, V. P. S.; KOTTEGODA, I. R. M.; SILVA, L. A. A. D. Dye-sensitized photoelectrochemical cells based on porous SnO₂/ZnO composite and TiO₂ films with a polymer electrolyte. *Chem. Mater.*, v. 11, n. 9, p. 2474, 1999.
- 81 MATSUMOTO, H.; MATSUDA, T.; TSUDA, T.; HAGIWARA, R.; ITO, Y.; MIYAZAKI, Y. The application of room temperature molten salt with low viscosity to the electrolyte for dye-sensitized solar cell. *Chem. Lett.*, n. 1, p. 26, 2001.
- 82 JEONG, Y. B.; LEE, D. Y.; SONG, J. S.; KIM, S. S.; SUNG, Y. E.; KIM, D. W. A solid-state dye-sensitized solar cell constructed using a gel polymer electrolyte. *J. Ind. Eng. Chem.*, v. 10, n. 4, p. 499, 2004.

- 83 PAPAGEORGIOU, N.; MAIER, W. F.; GRÄTZEL, M. An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media. *J. Electrochem. Soc.*, v. 144, n. 3, p. 876, 1997.
- 84 FANG, X.; MA, T.; GUAN, G.; AKIYAMA, M.; ABE, E. Performances characteristics of dye-sensitized solar cells based on counter electrodes with pt films of different thickness. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 164, n. 1-3, p. 179, 2004.
- 85 FANG, X.; MA, T.; GUAN, G.; AKIYAMA, M.; KIDA, T.; ABE, E. Effect of the thickness of the pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell. *J. Electroanal. Chem.*, v. 570, n. 2, p. 257, 2004.
- 86 MEYER, G. J. Efficient light-to-electrical energy conversion: Nanocrystalline TiO₂ films modified with inorganic sensitizers. *J. Chem. Educ.*, v. 74, n. 6, p. 652, 1997.
- 87 PELET, S.; MOSER, J. E.; GRATZEL, M. Cooperative effect of adsorbed cations and iodide on the interception of back electron transfer in the dye sensitization of nanocrystalline TiO₂. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, n. 8, p. 1791, 2000.
- 88 HAQUE, S. A.; TACHIBANA, Y.; WILLIS, R. L.; MOSER, J. E.; GRATZEL, M.; KLUG, D. R.; DURRANT, J. R. Parameters influencing charge recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, n. 3, p. 538, 2000.
- 89 FISHER, A. C.; PETER, L. M.; PONOMAREV, E. A.; WALKER, A. B.; WIJAYANTHA, K. G. U. Intensity dependence of the back reaction and transport of electrons in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, n. 5, p. 949, 2000.
- 90 BOUKAMP, B. A. Equivcrt, version 4.51. In: *University of Twente*. [S.l.]: The Netherlands, 1995.
- 91 GRÄTZEL, M. Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, v. 4, n. 4, p. 314, 1999.
- 92 BAOLONG, Z.; BAISHUN, C.; KEYU, S.; SHANGJIN, H.; XIAODONG, L.; ZONGJIE, D.; KELIAN, Y. Preparation and characterization of nanocrystal grain TiO₂ porous microspheres. *Appl. Catal., B*, v. 40, n. 4, p. 253, 2003.
- 93 XU, Z. L.; SHANG, J.; LIU, C. M.; KANG, C. L.; GUO, H. C.; DU, Y. G. The preparation and characterization of TiO₂ ultrafine particles. *Mater. Sci. Eng., B*, v. 63, p. 211, 1999.
- 94 RAMESH, S.; KOLTYPIN, Y.; PROZOROV, R.; GEDANKEN, A. Sonochemical deposition and characterization of nanophasic amorphous nickel on silica microspheres. *Chem. Mater.*, v. 9, p. 546, 1997.

- 95 ITO, S.; ISHIKAWA, K.; WEN, C.-J.; YOSHIDA, S.; WATANABE, T. Dye-sensitized photocells with meso-macroporous TiO₂ film electrodes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 73, n. 11, p. 2609, 2000.
- 96 KEBEDE, Z.; LINDQUIST, S. The obstructed diffusion of the I₃⁻ ion in mesoscopic TiO₂ membranes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 51, p. 291, 1998.
- 97 CARUSO, R. A.; GIERSIG, M.; WILLING, F.; ANTONIETTI, M. Porous "Coral-like" TiO₂ structures produced by templating polymer gels. *Langmuir*, v. 14, n. 22, p. 6333, 1998.
- 98 AIGA, F.; TADA, T. Design of novel efficient sensitizing dye for nanocrystalline TiO₂ solar cell; tripyridine-thiolato (4,4',4''-tricarboxy-2,2': 6',2''-terpyridine) ruthenium(II). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 85, n. 3, p. 437, 2005.
- 99 GOMEZ, M.; RODRIGUEZ, J.; TINGRY, S.; HAGFELDT, A.; LINDQUIST, S. E.; GRANQVIST, C. G. Photoelectrochemical effect in dye sensitized, sputter deposited Ti oxide films: the role of thickness-dependent roughness and porosity. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 59, p. 277, 1999.
- 100 LAGEMAAT, J. van de; PARK, N. G.; FRANK, A. J. Influence of electrical potential distribution, charge transport, and recombination on the photopotential and photocurrent conversion efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: A study by electrical impedance and optical modulation techniques. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, n. 9, p. 2044, 2000.
- 101 FRANCO, G.; GEHRING, J.; PETER, L. M.; PONOMAREV, E. A.; UHLENDORF, L. Frequency-resolved optical detection of photoinjected electrons in dye-sensitized nanocrystalline photovoltaic cells. *J. Phys. Chem. B*, v. 103, n. 4, p. 692, 1999.
- 102 KANG, T. S.; CHUN, K. H.; HONG, J. S.; MOON, S. H.; KIM, K. J. Enhanced stability of photocurrent-voltage curves in Ru(II) dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ electrodes with carboxylic acids. *J. Electrochem. Soc.*, v. 147, n. 8, p. 3049, 2000.