

ELAINE CRISTINA MUNIZ

Preparação e caracterização estrutural e elétrica de células solares sensibilizadas por corantes empregando anodos nanoestruturados à base de TiO_2

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno

Araraquara
2011

FICHA CATALOGRÁFICA

M966p	<p>Muniz, Elaine Cristina</p> <p>Preparação e caracterização estrutural e elétrica de células solares sensibilizadas por corantes empregando anodos nanoestruturados à base de TiO_2 / Elaine Cristina Muniz. – Araraquara : [s.n], 2011 89 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Paulo Roberto Bueno</p> <p>1. Físico-química . 2. Células fotoeletroquímicas. 3. Dióxido de titânio. 4. Camadas de barreira. I. Título.</p>
-------	---

DADOS CURRICULARES

ELAINE CRISTINA MUNIZ

I DADOS PESSOAIS

Nascimento: 03/09/1983

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Araraquara-SP

Filiação

Pai: José Carlos Muniz

Mãe: Cleide Navarro Muniz

II FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação: Curso de Licenciatura em Química, concluído em Dezembro de 2008 no Instituto de Química da UNESP, Campus de Araraquara.

III TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

Muniz, E. C.; Góes, M. S.; Parra, R.; Joanni, E.; Varela, J. A.; Bueno, P. R. Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells. **Ceramics International**, v.37, p. 1017-1024, 2011.

IV TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS (PAINÉIS)

MUNIZ, E. C. et al. Estudo de células fotoeletroquímicas em sistemas TiO₂/Al₂O₃. In: **XV Congresso de Iniciação Científica - UFSCAR**, 8 a 11 de outubro de 2007 em São Carlos/SP.

MUNIZ, E. C. et al. Estudo de células fotoeletroquímicas à base de eletrodos nanoestruturados de TiO₂/Al₂O₃. In: **XIX Congresso de Iniciação Científica - UNESP**, 22 a 26 de outubro de 2007 em Presidente Prudente/SP.

PARRA, R. et al. Sol-gel synthesis of TiO₂ nanostructured powders for applications in solar cells. In: **Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology (PTECH 2007)** 7 a 10 novembro de 2007 em Búzios - RJ – Brasil.

MUNIZ, E. C. et al. Síntese de suspensão viscosa de TiO₂ para aplicação em células solares sensibilizadas por corante. In: **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 26 a 29 de maio de 2008 em Águas de Lindóia/SP.

MUNIZ, E. C. et al. Síntese de filmes de TiO₂ nanoestruturados para a aplicação em células solares sensibilizadas por corante. In: **XX Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, outubro de 2008 em São José dos Campos/SP.

MUNIZ, E. C. et al. TiO₂ nanostructured films for dye-sensitized solar cells. In: **XII Encontro da SBPMat**, 28 de setembro a 2 de outubro de 2008 em Guarujá/SP.

MUNIZ, E. C. et al. Thick mesoporous TiO₂ nanostructured films obtained by screen-printing for application in dye-sensitized solar cells. In: **11^a International Conference on Advanced Materials**, 20 a 25 de setembro de 2009 no Rio de Janeiro/RJ.

Da SILVA J.J. et al. Synthesis of SnO₂ nanoparticles for Dye-Sensitizer Solar Cells. In: **11^a International Conference on Advanced Materials**, 20 a 25 de setembro de 2009 no Rio de Janeiro/RJ.

MUNIZ, E. C.; GÓES, M. S.; BUENO, P. R.. Estudo de Células Solares Sensibilizadas por Corante Empregando Anodos Nanoestruturados a Base de TiO₂ Recobertos com Al₂O₃. In: **33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 28 a 31 de maio de 2010 em Águas de Lindóia, SP.

V TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS (Oral)

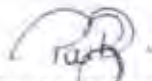
MUNIZ, E. C.; GÓES, M. S.; BUENO, P. R.. Estudo de Células Solares Sensibilizadas por Corante Empregando Anodos Nanoestruturados a Base de TiO₂ Recobertos com Al₂O₃. In: **33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 28 a 31 de maio de 2010 em Águas de Lindóia, SP.

ELAINE CRISTINA MUNIZ

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 03 de junho de 2011.

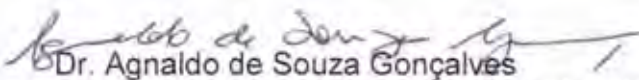
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Dª Regina Célia Galvão Frem Di Nardo
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Dr. Agnaldo de Souza Gonçalves
Tezca Pesquisa e Desenvolvimento de Células Solares Ltda –, Campinas

Dedico aos meus pais **José Carlos Muniz** e **Cleide Navarro Muniz**, à minha irmã **Ana Lúcia Muniz** e a toda minha família pelo amor, ensinamentos e apoio incondicional durante toda minha vida e ao meu noivo **Higor Henrique de Souza Oliveira** pelo companheirismo, amizade e amor, os quais foram essenciais nesta jornada.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador **Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno** e ao colaborador **Dr. Márcio de Sousa Góes**, pela confiança, amizade e ensinamentos que permitiram o meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Ao professor presentes na banca de qualificação e na banca de defesa da dissertação, **Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem di Nardo**, **Prof. Dr. André Sarto Polo** e **Dr. Agnaldo de Souza Gonçalves** pela disposição e contribuições para este trabalho.

A todos os amigos e funcionários do LIEC **Ailton, Grazielle, Mariele, Elsa, Adriano, Willian, Carla, Márcio, Fabiana, Fernanda, Rose, Guilhermina, Ednan, Raluca** e **Rodrigo Parra** pela amizade, convivência e aprendizado.

Aos queridos amigos **Renata Quinteiro, Amanda Garcia, Tatiane Stuchi, Cintia Oliveira, Naira Pesquero, Marcos Vinícius Foguel, Luciano Fraga, Carolina Rabal Biasetto, Vinícius Paschoalini Silva, Josiel José da Silva** e **Carolina Gomes da Rocha** que sempre torceram pelo meu sucesso e acreditaram em mim.

À **FAPESP** pela bolsa concedida e pelo apoio financeiro.

A Deus, por conceder-me a vida e a oportunidade de aprender e crescer.

"A verdadeira sabedoria consiste em saber como aumentar o bem-estar do mundo."

Benjamin Franklin

Os sete pecados capitais responsáveis pelas injustiças sociais são: riqueza sem trabalho; prazeres sem escrúpulos; conhecimento sem sabedoria; comércio sem moral; política sem idealismo; religião sem sacrifício e ciência sem humanismo.

Mahatma Gandhi

RESUMO

Células solares sensibilizadas por corante são dispositivos capazes de converter energia solar em energia elétrica e/ou química e por isso despontam como uma alternativa promissora para geração de energia. As características do filme semicondutor utilizado como anodo nessas células, dentre as quais podemos citar a espessura, a área superficial e a porosidade, interferem significativamente em seu desempenho. Dessa forma, o controle e a reprodutibilidade na preparação dos filmes semicondutores foram o primeiro objetivo dessa etapa deste projeto de mestrado. Para isso foram preparadas dispersões coloidais de dióxido de titânio, utilizando o método sol-gel combinado com o método hidrotermal. A dispersão de TiO_2 resultante foi depositada por *screen-printing* sobre substratos condutores (substratos de vidro recobertos com um filme fino de óxido de estanho dopado com flúor). A metodologia utilizada permitiu a obtenção de filmes mesoporosos, com elevada área superficial e com espessura de $10,3 (\pm 0,5) \mu\text{m}$. O controle das características do filme semicondutor permitiu a construção (com reprodutibilidade) de células com eficiência de conversão média igual a $5,1 (\pm 0,2) \%$. Em outra etapa do trabalho, o objetivo foi minimizar os processos de recombinação eletrônica que ocorrem nas interfaces (i) semicondutor/eletrólito e (ii) substrato condutor/eletrólito. Para isso, as partículas do semicondutor foram recobertas com Al_2O_3 (estrutura tipo núcleo-camada) e os substratos condutores com finas camadas de TiO_2 (camadas de barreira). No primeiro caso, as partículas de TiO_2 obtidas na primeira etapa do trabalho foram recobertas com Al_2O_3 por *dip-coating* utilizando dispersões com diferentes concentrações de Al_2O_3 ($0,15 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,0075 \text{ mol L}^{-1}$). Um aumento de aproximadamente 11% na eficiência de conversão foi observado nas CSSCs montadas utilizando os anodos com recobrimento de Al_2O_3 de menor concentração. Fato que evidenciou que o recobrimento com menor concentração proporcionou uma diminuição da recombinação na interface semicondutor/eletrólito. Por outro lado, para minimizar a recombinação na interface substrato condutor/eletrólito, os filmes semicondutores de TiO_2 foram depositados sobre substratos condutores recobertos com finas camadas de titânio metálico (Ti) e dióxido de titânio (TiO_2). As células montadas utilizando os substratos recobertos com TiO_2 apresentaram melhor desempenho, com aumentos na eficiência de conversão que chegaram a 27%. O aumento na eficiência se deve à minimização da recombinação que ocorre entre os elétrons do substrato condutor com as espécies oxidadas do eletrólito, uma vez que esta camada funciona como uma barreira de potencial para o retorno dos elétrons.

ABSTRACT

Dye-sensitized solar cells are devices capable of converting solar energy into electrical and/or chemical energy and so forth with a promising alternative for power generation. The characteristics of the semiconductor film used as anode in these cells, among which we mention the thickness, surface area and porosity, significantly interfere with their performance. Thus, the control and reproducibility in the preparation of semiconductor films were the main goals of this part of the project. Therefore colloidal dispersions of titanium dioxide were prepared by the sol-gel method combined with the hydrothermal method. The resulting dispersion of TiO₂ was deposited by screen-printing on conductive substrates (glass substrates coated with a thin film of tin oxide doped with fluorine). This methodology allowed the preparation of mesoporous films with high surface area and thickness of 10.3 (\pm 0.5) micrometers. The control of the characteristics of the semiconductor film allowed the construction (reproductively) of cells with an average conversion efficiency of 5.1 (\pm 0.2)%. At the second part of the work, the goal was to minimize electron recombination processes that occur at the following interfaces (i) semiconductor/electrolyte and (ii) conducting substrate/electrolyte. Therefore, the TiO₂ semiconductor particles were coated with Al₂O₃ (using the core-shell strategy) and the conductive substrates with thin layers of TiO₂ (acting as barrier). In this case the TiO₂ particles obtained in the first stage of this study were coated with Al₂O₃ by dip-coating using dispersions with different concentrations of Al₂O₃ (0.15 mol L⁻¹ and 0.0075 mol L⁻¹). An increase of approximately 11% conversion efficiency was observed in DSCs assembled using the anodes with lower concentration of Al₂O₃. This fact showed that the lower concentration coatings provided the reduction of recombination at the interface semiconductor/electrolyte interface. Moreover, in order to minimize the recombination at the conducting substrate/electrolyte interface, compact TiO₂ thin films were deposited on conductive coated by using metallic titanium (Ti) thin layers or titanium dioxide (TiO₂). The cells assembled using substrates coated with TiO₂ blocking layers showed better performance with increases in the efficiency of conversion reaching up to 27%. The increase in efficiency is due to the minimization of recombination that occurs between electrons coming from the conducting substrate with oxidized species in the electrolyte, since this layer works as a potential barrier for electrons.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** No mapa, as regiões destacadas revelam as áreas necessárias para gerar 20 TW de energia por meio de células solares com 10% de eficiência de conversão. Figura de (SERVICE, 2005). 20
- Figura 2.** Ilustração do contato de um semiconductor do tipo p com um semiconductor do tipo n (junção $p-n$). Destaque para a zona neutra formada na junção. 22
- Figura 3.** Representação do princípio de funcionamento de uma célula fotovoltaica baseada em junção $p-n$ sob iluminação. 23
- Figura 4.** Representação do princípio de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante sob iluminação. 24
- Figura 5.** Representação dos níveis de energia das espécies envolvidas no funcionamento das CSSCs. Figura adaptada de (GRÄTZEL, 2009). E_{BC} , E_{Fn} , E_{BV} , C^* e C^+ são, respectivamente, a energia da banda de condução, a energia do nível de Fermi, a energia da banda de valência, o corante excitado e o corante oxidado. 25
- Figura 6.** Esquema da estrutura das bandas de materiais isolantes, semicondutores e metálicos a 0 K. 26
- Figura 7.** Diagrama da estrutura de bandas dos processos que ocorrem na interface TiO_2 /corante/eletrolito nas CSSCs. Figura baseada em (GANAPATHY; KARUNAGARAN; RHEE, 2010). 30
- Figura 8.** Esquema ilustrativo de uma camada de barreira depositada entre o FTO e o TiO_2 nanocristalino. 31
- Figura 9.** Esquema da tela utilizada para a deposição dos filmes. Em destaque a ampliação da região composta por tramas. 36
- Figura 10.** Imagem do sistema utilizado para a adsorção de corante sensibilizador aos filmes de TiO_2 . Filmes imersos em corante sensibilizador após 15 h. 37
- Figura 11.** Fotografia de um dos filmes após ficar imerso durante 15h em solução de corante sensibilizador. 38
- Figura 12.** Fotografia do substrato que será preparado para atuar como contra-eletrodo. Em destaque, o orifício que será posteriormente utilizado para a injeção do eletrólito. 38

Figura 13. Esquema da montagem da célula utilizado o termoplástico que irá garantir a selagem entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.....	39
Figura 14. Imagem de uma célula selada pronta para ser submetida a medidas de eficiência de conversão.	39
Figura 15. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução de filmes preparados com a pasta P1. Em destaque o perfil do filme.....	43
Figura 16. Perfilometria de três filmes obtidos pela deposição da pasta P1 por <i>screen printing</i> . Destaque para a espessura média de cada amostra.....	44
Figura 17. Curvas <i>j-V</i> de três células baseadas em anodos preparados com a pasta P1, obtidas sob iluminação de 100 mW cm^{-2}	45
Figura 18. Comportamento térmico e termogravimétrico da pasta P2.	47
Figura 19. Difratoograma de raios X da pasta P2 obtida na combinação dos métodos sol-gel e hidrotermal e tratada a 450°C por 30 min.	48
Figura 20. (a) Imagem de MET em campo claro do pó tratado a 450°C , e (b) imagem de alta resolução que mostra a cristalinidade das nanopartículas de TiO_2	49
Figura 21. (a) Reflectância difusa do TiO_2 tratado a 450°C , e (b) determinação da energia de <i>gap</i> pela linearização de Tauc.	50
Figura 22. O perfil de três filmes obtidos pela deposição da pasta P2 por <i>screen-printing</i> . Destaque para a espessura média de cada amostra.	51
Figura 23. Micrografia obtida por MEV-AR do perfil do filme de $10 \mu\text{m}$ obtidos com a pasta P2.	52
Figura 24. Imagens de um filme preparado com a pasta P2 observado frontalmente por MEV-AR.	53
Figura 25. Curvas <i>j-V</i> de três células baseadas em filmes obtidos com a pasta P2, sob iluminação de 100 mW cm^{-2}	53
Figura 26. Micrografia obtida por MEV-AR da superfície de filmes (a) de TiO_2 e (b) de TiO_2 recoberto com Al_2O_3 partindo da solução $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Ambas as imagens foram obtidas com um aumento de 15.000 vezes.....	55

Figura 27. Micrografia obtida por MEV-AR de uma fissura localizada na superfície do filme de TiO ₂ recoberto por Al ₂ O ₃ partindo da solução 0,15 mol L ⁻¹ . Destaque para o contraste entre a superfície recoberta e o TiO ₂ revelado pela fissura. Aumento de 100.000 vezes.....	56
Figura 28. Micrografia obtida por MEV-AR do perfil do filme de TiO ₂ recoberto com Al ₂ O ₃ . Destaque para espessura da camada na interface TiO ₂ /Al ₂ O ₃ . Aumento de 50.000 vezes.	56
Figura 29. Curvas <i>j-V</i> de três células baseadas em filmes TiO ₂ recobertos Al ₂ O ₃ , partindo da solução mais concentrada (0,15 mol L ⁻¹), sob iluminação de 100 mW cm ⁻²	57
Figura 30. Micrografia obtida por MEV-AR do perfil do filme TiO ₂ recoberto com Al ₂ O ₃ e espectros de EDS de diferentes regiões.	58
Figura 31. Micrografia obtida por MEV-AR da superfície dos filmes (a) de TiO ₂ e (b) de TiO ₂ recoberto com Al ₂ O ₃ obtido com a solução mais diluída (0,0075 mol L ⁻¹). Aumento de 30.000 e 150.000 vezes no destaque.	59
Figura 32. Comparação da curvas <i>j-V</i> de células sob iluminação de 100 mW cm ⁻² baseadas em filmes de TiO ₂ sem e com recobrimento de Al ₂ O ₃ , obtido com a solução de 0,0075 mol L ⁻¹	60
Figura 33. Espectros de impedância eletroquímica realizada próximo ao potencial de circuito aberto (-0,75V) para células baseadas em filmes de TiO ₂ sem recobrimento e com recobrimento. Os espectros foram obtidos na ausência de iluminação (escuro).	61
Figura 34. Gráficos de (a) resistência de transferência de carga em função do potencial aplicado e (b) capacitância química em função do potencial, ambos para células com filmes sem e com recobrimento de Al ₂ O ₃	63
Figura 35. Imagens dos substratos com camadas de Ti após a deposição do TiO ₂ mesoporoso e o tratamento térmico do sistema a 450°C por 30 min.	66
Figura 36. Curvas <i>j-V</i> obtidas sob iluminação de 100 mW cm ⁻² para células sem recobrimento (FTO) e para os recobrimentos de Ti de 40, 70 e 100 nm de espessura, (Ti-40, Ti-70 e Ti-100).	67
Figura 37. Espectros de impedância eletroquímica realizada próximo ao potencial de circuito aberto (-0,75) para células baseadas em filmes de TiO ₂ sobre os substratos FTO, Ti-40, Ti-70 e Ti-100. (a) sob iluminação e (b) no escuro.	69
Figura 38. Imagens obtidas por MEV-AR do perfil dos substratos (a) Ti-40, (b)Ti-70 e (c) Ti-100.	70
Figura 39. EDS do substrato Ti-100. A superfície do filme está voltada para baixo nesta imagem.	71

Figura 40. Imagens dos substratos com camadas de TiO ₂ após a deposição do TiO ₂ mesoporoso seguido de tratamento térmico do sistema a 450°C por 30 min.....	72
Figura 41. Imagens obtidas por MEV-AR da superfície do substrato TiO ₂ -120 em diferentes ampliações (a) 10.000 vezes, (b)50.000 vezes e (c)100.000 vezes.	73
Figura 42. Imagens obtidas por MEV-AR da superfície dos substratos (a) FTO e (b) TiO ₂ -120.....	74
Figura 43. Imagens obtidas por MEV-AR da superfície do substrato TiO ₂ -120 e o espectro de EDS da região selecionada.	75
Figura 44. Comparação das curvas <i>j-V</i> para células sem recobrimento de TiO ₂ (FTO) e para as células TiO ₂ -50, TiO ₂ -85 e TiO ₂ -120.	76
Figura 45. Espectros de impedância eletroquímica realizada próximo ao potencial de circuito aberto (-0,75) para células baseadas em filmes de TiO ₂ sobre os substratos FTO, TiO ₂ -50, TiO ₂ -85 e TiO ₂ -120. (a) sob iluminação e (b) no escuro.	78
Figura 46. Eficiência das células em função da espessura das camadas de barreira obtidas com Ti e com TiO ₂	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Amostras utilizadas no estudo das camadas de barreira.	40
Tabela 2. Parâmetros relacionados à eficiência (η) das CSSCs preparadas com os filmes P1a, P1b e P1c. Potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto circuito (j_{sc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão (η).	45
Tabela 3. Relação entre a espessura dos filmes e eficiência de conversão obtida para as respectivas células.	46
Tabela 4. Parâmetros relacionados às curva j - V . Potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto circuito (j_{sc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão (η).	54
Tabela 5. Parâmetros relacionados à curva j - V das células com filmes TiO_2 de 10 μm de espessura, recobertos com Al_2O_3	57
Tabela 6. Parâmetros relacionados à curva j - V de células com filmes de TiO_2 e com filmes de TiO_2/Al_2O_3 , obtidos com a solução de 0,0075 mol L^{-1}	61
Tabela 7. Correlação entre a nomenclatura utilizada para designar os conjuntos de substratos recobertos com titânio metálico e as respectivas espessuras.	65
Tabela 8. Parâmetros relacionados a curva j vs. V das células FTO, Ti-40, Ti-70 e Ti-100... ..	68
Tabela 9. Correlação entre a nomenclatura utilizada para designar os conjuntos de substratos recobertos com óxido de titânio e as respectivas espessuras.	71
Tabela 10. Parâmetros relacionados à curva j - V das células FTO, TiO_2 -50, TiO_2 -85 e TiO_2 -120.	76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Energia e Sociedade	18
1.2 Energia solar	19
1.3 Células fotovoltaicas de silício	21
1.4 Células solares sensibilizadas por corante	23
1.5 Semicondutores	25
1.5.1 Dióxido de titânio	27
1.6 Processos de recombinação e limitações da eficiência	28
1.7 Recobrimento com Al_2O_3	29
1.8 Camadas de barreira	30
1.9 A eficiência dos dispositivos	32
2 OBJETIVOS	34
2.1 Objetivo Geral	34
2.2 Objetivos específicos	34
3 EXPERIMENTAL	35
3.1 Obtenção dos filmes nanoestruturados de TiO_2	35
3.1.1 Pasta 1 (P1)	35
3.1.2 Pasta 2 (P2)	35
3.1.3 Deposição dos filmes de TiO_2	35
3.2 Síntese do precursor de Al_2O_3	36
3.3 Recobrimento dos filmes de TiO_2 com Al_2O_3	37
3.4 Preparação e montagem das células	37
3.5 Camadas de barreira	40
3.6 Caracterização morfológica e estrutural	41

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Obtenção dos filmes de TiO_2	43
4.1.1 Pasta 1 (P1)	43
4.1.2 Pasta 2 (P2)	47
4.2 Recobrimento com Al_2O_3	54
4.2.1 Recobrimento mais espesso	54
4.2.2 Recobrimento menos espesso	59
4.3 Camadas de barreira	64
4.3.1 Substrato recoberto com Ti	65
4.3.2 Substrato recoberto com TiO_2	71
5 CONCLUSÕES	80
6 PERSPECTIVAS	82
REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

1.1 *Energia e Sociedade*

Energia renovável é, na atualidade, um dos assuntos mais relevantes para as discussões sobre o futuro da humanidade. Isso porque há uma demanda crescente por mais energia. Indústrias, comércio, serviços, meios de comunicação, de transporte e até o acesso à água dependem de equipamentos movidos à energia elétrica ou outras formas de energia. Além disso, indicadores socioeconômicos apontam correlações entre o consumo de energia e os índices de renda nacional *per capita*, estimativa de vida média e a mortalidade infantil (BÖHRINGER, et al., 2009; GIACOMELLI, 2009).

Tamanha importância torna a produção de energia uma área estratégica para as nações de todo mundo, uma vez que o desenvolvimento econômico está fortemente atrelado aos combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão mineral) cujas reservas estão se esgotando. De acordo com o *World Coal Institute*, se considerarmos a taxa de consumo atual, as reservas de carvão irão se esgotar em 130 anos, as de gás natural em 60 anos e as de petróleo em 42 anos (ABBOTT, 2010). Além disso, o consumo de combustíveis fósseis acarreta na emissão de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, o que causa sérios problemas ambientais e de saúde pública, além de intensificar o efeito estufa. De 1860 a 1995 a concentração de CO₂ na atmosfera aumentou de 300 partes por milhão (ppm) para 360 ppm, o que pode ter aumentado a temperatura do planeta em aproximadamente 1°C (GIACOMELLI, 2009).

A intensificação do efeito estufa pode ocasionar significativas alterações climáticas. Por conta disso, a reunião de líderes de 120 países em Copenhague no final de 2009 para discutir e propor metas de redução da emissão de gases estufa na atmosfera foi alvo de muita atenção, tanto que este encontro chegou a ser considerado o maior evento de cunho político da história, atraindo 45 mil pessoas a Copenhague (MARQUES, 2010). O documento assinado na reunião e intitulado “Acordo de Copenhague” não traz qualquer menção a metas de redução de emissões de gases que provocam o efeito estufa, embora defenda que o aumento da temperatura global seja limitado a 2°C em relação à era pré-industrial. Já em 2010, mais de 190 países participaram da 16ª Conferência das Partes das Nações Unidas sobre Mudança Climática (COP-16), realizada em Cancun, no México. Neste encontro, foram aprovadas algumas medidas para se enfrentar as causas e os efeitos das mudanças climáticas, como a

criação de um Fundo Verde, um mecanismo para que os países ricos ajudem financeiramente os mais pobres nesta luta (GUIMARÃES, 2011).

Assim, preocupações com a sustentabilidade e com o meio ambiente destacam cada vez mais a importância das energias renováveis (LEITE, 2005). Dessa forma, novos sistemas de energia estão conquistando o seu lugar no mercado energético global e começam a se tornar competitivos, quer pela razão do esgotamento dos recursos naturais, pelos problemas ambientais salientados, pela menor dependência dos fornecedores estrangeiros ou, simplesmente, por custos inferiores. Dessa forma, o desenvolvimento e/ou o aperfeiçoamento tecnológico de fontes alternativas (principalmente renováveis) aos combustíveis fósseis e a busca por outras ainda não descobertas devem ocupar papel fundamental nas futuras estratégias para a produção e uso de energia, visando à sustentabilidade da civilização humana (BÖHRINGER, et al., 2009).

Entre as fontes de energia renováveis apontadas como possíveis substitutas dos combustíveis fósseis estão a energia eólica, a energia nuclear, a biomassa, a força das ondas marítimas, o biogás, o biodiesel, as hidrelétricas e a energia solar. Porém, nem todas as fontes renováveis de energia são ecologicamente corretas, ou seja, algumas delas provocam impactos ambientais. No Brasil, por exemplo, aproximadamente 85% da energia elétrica utilizada são provenientes das usinas hidrelétricas que, apesar de renovável, não é considerada limpa, uma vez que a construção das usinas hidrelétricas provoca o alagamento de grandes áreas de mata virgem, contribuindo para a destruição da biodiversidade (BRAMATTI; BARRETO, 2007). Por outro lado a energia solar apresenta grande potencial como fonte de energia renovável, limpa, uma vez que a energia solar tende a desempenhar um papel crucial como fonte de energia no futuro. Tal previsão se deve ao fato do sol fornecer cerca de $1,2 \times 10^5$ terawatts para a superfície da Terra, o que equivale a 6000 vezes a taxa atual de consumo de energia do mundo (GRÄTZEL, 2009).

1.2 Energia solar

Tomando a luz solar incidente no planeta como base, se capturarmos a radiação solar incidente em apenas 1% da área total atingida e se a conversão da energia solar tiver um rendimento de 1%, a energia gerada seria suficiente para atender a necessidade energética atual da população. Se considerarmos que 9% da superfície do planeta é constituída por desertos e as eficiências de conversão energética desses dispositivos são superiores a 1%, é possível visualizar muitas possibilidades para o futuro (ABBOTT, 2010). Desta forma,

abrangendo 0,16% da área da Terra com dispositivos com eficiência de conversão de 10%, essa fonte energética proporcionaria 20 TW de energia (Figura 1), quase duas vezes a taxa de consumo de combustíveis fósseis no mundo.

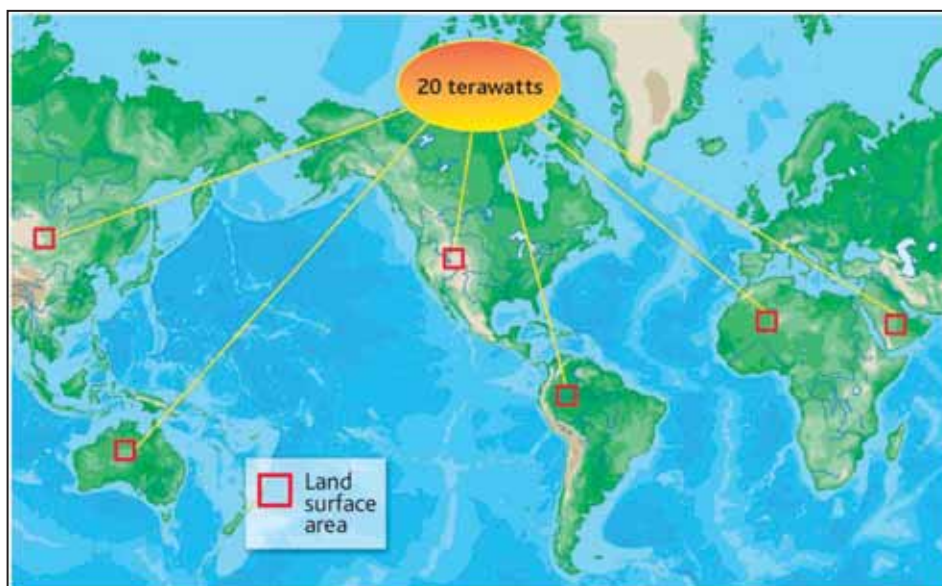


Figura 1. No mapa, as regiões destacadas revelam as áreas necessárias para gerar 20 TW de energia por meio de células solares com 10% de eficiência de conversão. Figura de (SERVICE, 2005).

Assim, é evidente o grande potencial da energia solar como fonte de energia limpa, abundante e econômica, mas para ser empregada como tal, primeiramente deve ser capturada e convertida em formas úteis de energia, ou seja, em calor, eletricidade ou combustível (ARMAROLI; BALZANI, 2007). A conversão de energia solar em eletricidade pode ser realizada a partir de células solares fotovoltaicas. Entre outras aplicações, as células fotovoltaicas podem ser empregadas em situações em que a rede de energia elétrica não está disponível. Isso pode trazer muitos benefícios para cerca de 1,6 bilhões de pessoas no mundo que ainda não têm acesso à eletricidade, uma vez que vivem em áreas onde as dificuldades e os custos para estender a rede elétrica são elevados economicamente (ARMAROLI; BALZANI, 2007).

O desenvolvimento da tecnologia fotovoltaica teve início em 1839 quando Edmond Bequerel observou pela primeira vez o efeito fotovoltaico, ao perceber a geração de corrente elétrica e voltagem em placas metálicas imersas em eletrólito, quando da sua exposição à luz. A origem do termo fotovoltaico vem da união do termo grego “phos” (luz) e do termo “voltaic” (eletricidade), em homenagem a Alessandro Volta (1745-1827), o primeiro a estudar processos envolvendo a eletricidade.

Posteriormente, em 1877, Adams e Day, observaram o mesmo efeito em um material sólido composto de selênio. Mas foi apenas em 1883 que a primeira célula solar foi construída por Charles Fritt, que recobriu selênio com uma camada fina de ouro e obteve um rendimento de aproximadamente 1% (GOETZBERGER; HEBLING; SCHOCK, 2003).

Na primeira metade da década de 50, nos laboratórios *Bell Labs*, descobriu-se acidentalmente que o silício dopado com certas impurezas era muito sensível à luz, iniciando-se assim a era moderna das células fotovoltaicas. Após tal descoberta, foi iniciada a produção de células solares baseadas em silício com eficiência de 6% (BROWN; HENDRY, 2009).

Em 1958 já eram fabricadas células solares com eficiência de conversão de até 15%. Desde então, a crise do petróleo na década de 70, a necessidade de energia em locais isolados e a corrida espacial, aceleraram ainda mais o desenvolvimento das células solares baseadas em silício. Os avanços tecnológicos obtidos não só melhoraram a eficiência desses dispositivos, como também impulsionou as pesquisas nessa área. Dispositivos baseados em silício (cristalino ou amorfo) dominam o mercado fotovoltaico atualmente.

1.3 Células fotovoltaicas de silício

Painéis fotovoltaicos são agrupamentos de células solares ligadas em série/paralelo, capazes de converter diretamente a luz solar em energia elétrica. Geralmente, são utilizados materiais semicondutores como o silício cristalino ou o arseneto de gálio para a sua fabricação (BROWN; HENDRY, 2009).

O silício puro não é um bom condutor, já que a banda de valência está completamente preenchida. Portanto, para a sua utilização em células solares, é realizada a dopagem deste material, ou seja, impurezas são incorporadas na matriz de silício para alterar suas propriedades elétricas. Estas impurezas são átomos de outras substâncias introduzidos na estrutura cristalina do silício, alterando sua estrutura eletrônica e, conseqüentemente, sua condutividade.

Quando o silício é dopado com átomos de um elemento com um maior número de elétrons (elementos do grupo 15 como o fósforo, por exemplo), tem-se um semicondutor com portadores de cargas negativas, denominados semicondutores do tipo n. Quando o silício é dopado com átomos de um elemento com menor número de elétrons (tipicamente elementos do grupo 13 como o boro, por exemplo), são introduzidos buracos na banda de valência, obtendo-se um material com portadores de cargas positivas, ou seja, um semicondutor do tipo p (GOETZBERGER; HEBLING; SCHOCK, 2003).

Assim, quando um semiconductor do tipo p é colocado em contato com um semiconductor do tipo n , um gradiente de campo elétrico é gerado na junção desses materiais. Essa barreira de energia permite o fluxo de elétrons do material p para o material n , mas não permite o fluxo no sentido inverso. Esta junção é conhecida como junção $p-n$ (Figura 2).

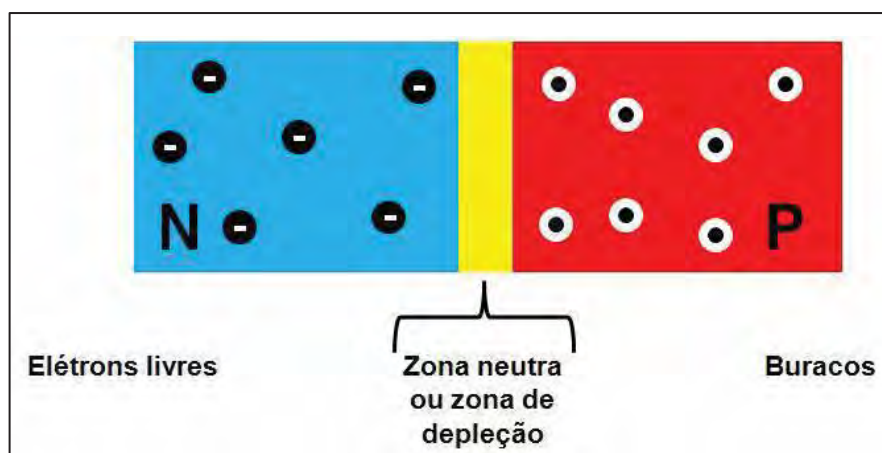


Figura 2. Ilustração do contato de um semiconductor do tipo p com um semiconductor do tipo n (junção $p-n$). Destaque para a zona neutra formada na junção.

Quando a luz incide sob uma junção semicondutora, os fótons podem ser absorvidos, excitando elétrons da banda de valência para a banda de condução. Para cada fóton absorvido nesse processo, são gerados dois portadores de carga: um portador de carga positiva representado por um buraco na banda de valência (E_v) e um portador de carga negativa representado por um elétron na banda de condução (E_c). Se isso ocorrer na região de carga espacial (do inglês, *space charge region*) da junção $p-n$ de uma célula fotovoltaica, o campo elétrico existente forçará os buracos a fluírem no sentido do semiconductor do tipo n . Desta forma o campo elétrico promove a separação de cargas na junção, levando ao surgimento de uma corrente elétrica (Figura 3).

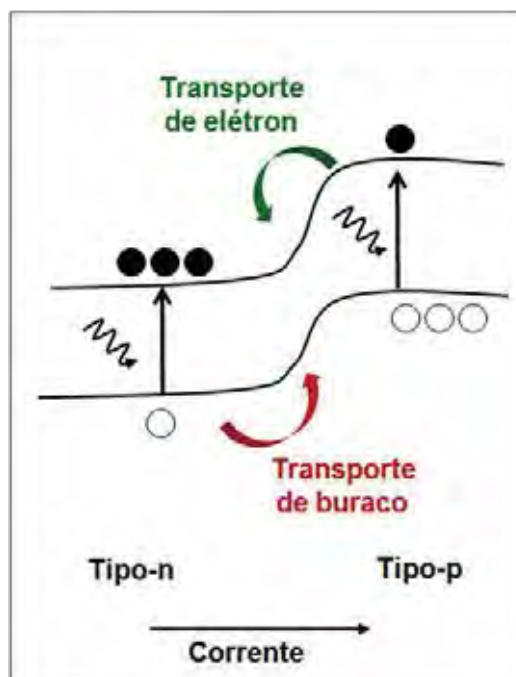


Figura 3. Representação do princípio de funcionamento de uma célula fotovoltaica baseada em junção $p-n$ sob iluminação.

Nos países desenvolvidos, as células solares são comumente empregadas na forma de módulos ou painéis solares na construção de telhados. De 2002 a 2004, houve um crescimento de 60% ao ano dos módulos fotovoltaicos empregados em telhados, o que representa mais de 400.000 telhados, dos quais 200.000 são localizados no Japão e 150.000 na Alemanha (SERVICE, 2005).

Apesar do bom desempenho das células fotovoltaicas baseadas em silício, o custo desses dispositivos ainda é elevado, pois o funcionamento desses dispositivos, que dependem dos pares elétrons-buracos fotoinduzidos, está atrelado ao uso de materiais de alta pureza. A purificação química do semicondutor de silício abarca um elevado custo para o dispositivo fotovoltaico (GRÄTZEL, 2009). Assim, novas configurações de células solares vêm sendo desenvolvidas nas últimas décadas, visando maior praticidade e menor custo. Um exemplo desses novos e promissores dispositivos são as Células Solares Sensibilizadas por Corantes (CSSCs).

1.4 Células solares sensibilizadas por corante

As CSSCs representam uma tecnologia relativamente simples e de baixo custo no processo de conversão de energia solar em energia elétrica. A primeira CSSC com desempenho significativo foi proposta por O'Regan e Grätzel em 1991 e desde então, tem

atraído a atenção da pesquisa científica e da indústria, já que representa uma alternativa às células fotovoltaicas disponíveis no mercado, como os dispositivos baseados em silício, por exemplo (KUANG, et al., 2008; O'REGAN; GRÄTZEL, 1991). Muito tem sido pesquisado desde 1991, no entanto, esses dispositivos ainda apresentam desafios a serem superados antes de sua fabricação e comercialização em grande escala. Dentre eles podemos destacar a reprodutibilidade na fabricação destes dispositivos, a substituição dos solventes orgânicos por substâncias não voláteis e a melhoria das propriedades do filme de óxido semicondutor (KUANG, et al., 2008).

Basicamente, as CSSCs consistem de um filme poroso nanoestruturado de óxido semicondutor (anodo), um corante sensibilizador, um eletrólito e um contra-eletródo (Figura 4).

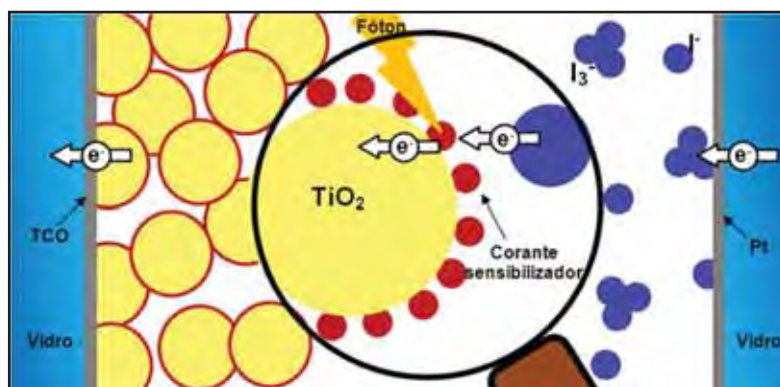


Figura 4. Representação do princípio de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante sob iluminação.

O óxido semicondutor é depositado em substratos condutores transparentes (*Transparent Conductive Oxide, TCO*), tais como vidro recoberto por ITO ($\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$) ou FTO ($\text{SnO}_2\text{:Sn}$) (NOGUEIRA; DURRANT; PAOLI, 2001) e posteriormente recebe tratamento térmico de sinterização. Após o tratamento térmico, o corante sensibilizador é adsorvido no filme semicondutor e o eletrólito é introduzido entre o anodo (corante-óxido/FTO/vidro) e o contra-eletródo (Pt/FTO/vidro). Durante o funcionamento destes dispositivos, o corante é excitado pela luz solar e injeta elétrons na banda de condução do óxido semicondutor. Uma vez na banda de condução, os elétrons fluem por difusão para o circuito externo, como mostrado na Figura 5. Assim, nesse processo, ocorre a oxidação do corante. O corante oxidado retorna à sua forma reduzida ao receber elétrons provenientes da oxidação da espécie I^- a I_3^- (par redox presente no eletrólito). No contra-eletródo, os íons I_3^-

recebem elétrons provenientes do circuito externo e são reduzidos à espécie I (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991). É interessante salientar que o processo é cíclico, tratando-se então de um sistema auto-sustentável (GRÄTZEL, 2009).

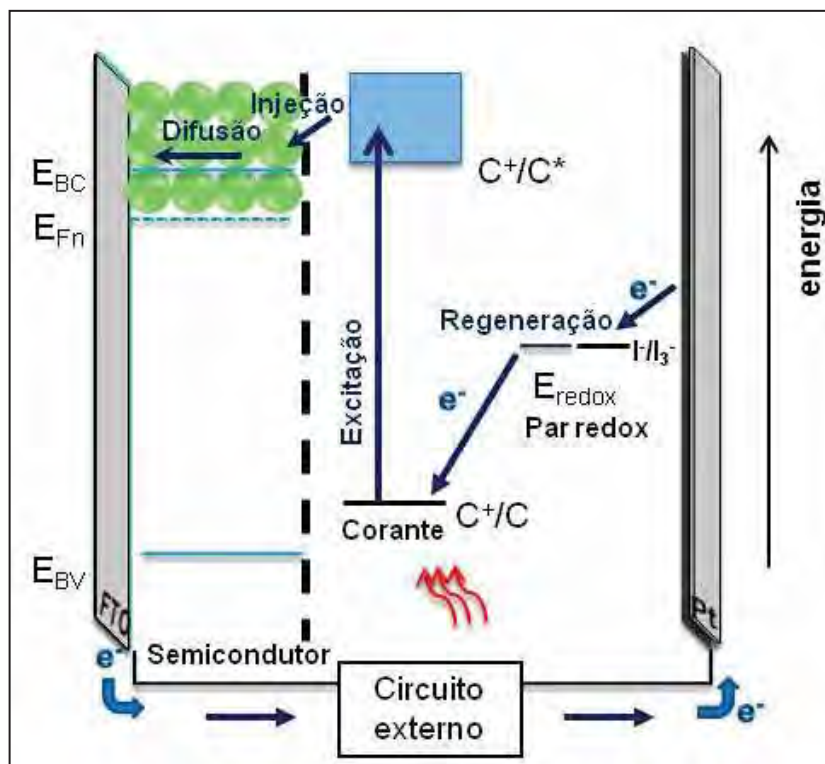


Figura 5. Representação dos níveis de energia das espécies envolvidas no funcionamento das CSSCs. Figura adaptada de (GRÄTZEL, 2009). E_{BC} , E_{Fn} , E_{BV} , C^* e C^+ são, respectivamente, a energia da banda de condução, a energia do nível de Fermi, a energia da banda de valência, o corante excitado e o corante oxidado.

A foto-eletrólise das células solares é baseada principalmente no eletrodo semicondutor, ou seja, na capacidade do semicondutor de absorver luz e convertê-la em energia elétrica e/ou química (FINKLEA, 1983). Desse modo, as características do semicondutor empregado nas células são de grande importância para o desempenho dos dispositivos.

1.5 Semicondutores

O estudo de dispositivos eletrônicos no estado sólido está atrelado às propriedades elétricas dos mesmos. O transporte de cargas através de um metal ou de um semicondutor depende não somente das propriedades dos elétrons, mas também da organização dos átomos no sólido, ou seja, de sua estrutura eletrônica de bandas (STREETMAN; BANERJEE, 2006).

Semicondutores são materiais que tem condutividade elétrica intermediária àquela dos materiais metálicos e dos isolantes. Uma característica importante dos semicondutores que os distingue dos metais e isolantes é a energia de sua banda proibida ou energia de *gap* (do inglês *band gap*), a qual permite que um elétron possa ser promovido da banda de valência para a banda de condução com a consequente geração de cargas móveis nesses materiais. Cargas móveis podem ser geradas por três diferentes mecanismos: excitação térmica, foto-excitação e dopagem.

Como a energia térmica média, à temperatura ambiente, é pequena, a excitação térmica só é importante para semicondutores com estreita energia de *gap* ($E_g < 0,5$ eV). Com relação à foto-excitação, a condição necessária para que um elétron da banda de valência possa ser promovido à banda de condução é que a energia do fóton seja igual ou superior à energia de *gap* do material semiconductor. Nesses casos, a energia de *gap* determina os comprimentos de onda que podem ser absorvidos ou emitidos por um material semiconductor. Quanto à dopagem, os semicondutores podem conduzir eletricidade pela adição de elétrons na banda de condução ou pela remoção de elétrons da banda de valência (buracos). Com a dopagem é possível introduzir níveis de energia na banda proibida e as propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais semicondutores são fortemente afetadas por impurezas, as quais podem ser adicionadas em quantidades precisamente controladas.

A representação da estrutura de bandas de materiais isolantes, semicondutores e metálicos é mostrada na Figura 6. A energia cinética do elétron é medida acima da banda de condução (E_{BC}), enquanto que a do buraco é medida abaixo da banda de valência (E_{BV}), porque o buraco tem carga oposta à do elétron.

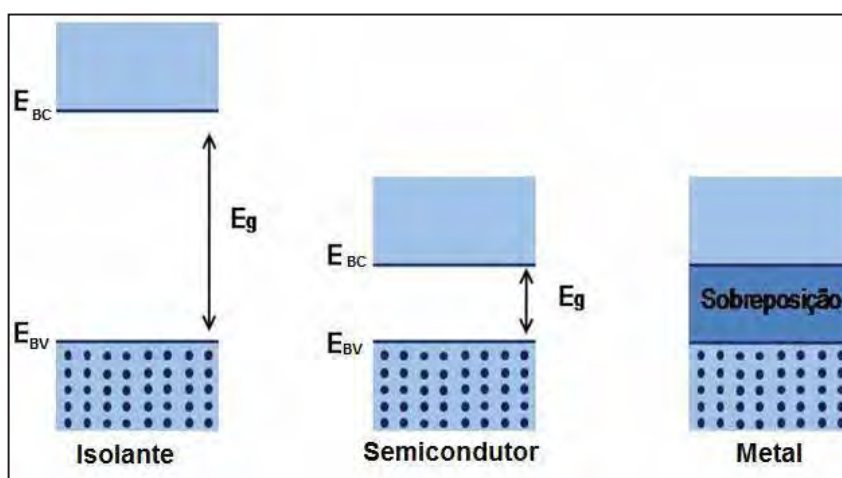


Figura 6. Esquema da estrutura das bandas de materiais isolantes, semicondutores e metálicos a 0 K.

Os elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência podem contribuir para o fluxo de corrente. Ao contrário, em um isolante, a energia de *gap* é tão grande ($E_g \sim 5$ eV) que a banda de condução está sempre vazia à temperatura ambiente. Em um condutor, a banda de condução está parcialmente preenchida com elétrons ou sobrepondo a banda de valência. Consequentemente, não há energia de *gap* e a resistividade é muito pequena (SOGA, 2006).

1.5.1 Dióxido de titânio

Dentre os semicondutores mais apropriados para a utilização em CSSCs, destaca-se o dióxido de titânio (TiO_2), o qual tem sido alvo de muitas pesquisas durante as últimas décadas em virtude de suas propriedades físico-químicas, da crescente demanda por dispositivos com propriedades melhoradas e com ênfase em aplicações relacionadas à preservação do meio ambiente e às fontes de energia limpa (LONGO; FREITAS; DE PAOLI, 2003). Dentre suas aplicações atuais, destacam-se o uso de filmes nanoestruturados de TiO_2 na fotocatalise para a degradação dos poluentes da água e do ar (CHOI, et al., 2006), em materiais auto-limpantes e janelas inteligentes (WERNER; ROOS, 2007), em sensores de gás (KIM, et al., 2006), em materiais fotoluminescentes (ABAZOVIC, et al., 2006) e em CSSCs (BARBE, et al., 1997; GRÄTZEL, 2009; MUNIZ, et al., 2011).

Nessa última aplicação, o dióxido de titânio com estrutura anatase (LONGO; FREITAS; DE PAOLI, 2003) tem um grande destaque. Este material apresenta muitas vantagens como atoxicidade, baixo custo, alta disponibilidade, além de apresentar resistência à foto-corrosão devido à sua energia de *gap* ($E_g = 3,0-3,2$ eV) (CASTRO, et al., 2008).

No entanto, o TiO_2 possui a desvantagem de absorver uma fração da luz solar referente à parte ultravioleta do espectro, o que limita sua eficiência nos processos de conversão de luz solar em energia elétrica. Para aumentar o desempenho do dispositivo, utiliza-se um corante sensibilizador que absorve na região visível do espectro eletromagnético, auxiliando a injeção eletrônica na banda de condução do TiO_2 (GRÄTZEL, 2009). Com isso surge a necessidade do desenvolvimento de materiais semicondutores nanoestruturados, com grande área superficial para maximizar a adsorção do corante. Os filmes de TiO_2 são constituídos por uma rede de partículas nanométricas parcialmente sinterizadas com grande área superficial e elevada porosidade (MUNIZ, et al., 2011; SUN, et al., 2010). Os poros são interconectados e possuem diâmetros na ordem de alguns nanômetros. Dessa forma, o desenvolvimento de materiais eletroativos nanoestruturados e

porosos é de extrema importância para o aprimoramento das CSSCs (GRÄTZEL, 2001, 2009). No entanto, eletrodos nanoporosos induzem o aumento da taxa de recombinação, fator este que limita a eficiência das células solares.

1.6 Processos de recombinação e limitações da eficiência

Dentre os fatores que limitam a eficiência de conversão das CSSCs, a recombinação de cargas fotogeradas é apontada como um dos mais importantes por diminuir a quantidade de elétrons que chegam ao circuito externo. A recombinação nas CSSCs é um processo interfacial, em contraste com os processos que ocorrem nas células solares convencionais de junção p-n, os quais envolvem o volume do material (*bulk*). Portanto, a engenharia interfacial que é usada para melhorar a qualidade dos materiais pode diminuir a taxa de recombinação interfacial nos filmes nanoporosos sensibilizados por corante.

Há basicamente dois mecanismos de recombinação eletrônica na interface eletrodo/eletrólito: (i) via TiO_2 nanocristalino, envolvendo a transferência de cargas entre os elétrons na banda de condução do TiO_2 e a espécie oxidada do eletrólito e (ii) via substrato de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO), envolvendo o retorno dos elétrons do substrato para o eletrólito. A transferência de elétrons decorrentes de ambos os mecanismos deve ser evitada, a fim de minimizar processos de recombinação e a consequente perda de elétrons foto-injetados (MANCA, et al., 2010).

Outro fator que limita a eficiência desses dispositivos é a formação de vacâncias de oxigênio que são facilmente produzidas na superfície dos filmes de TiO_2 durante seu processamento, as quais promovem “armadilhas” para os elétrons, dificultando o transporte eletrônico e limitando a eficiência das CSSCs (WU, et al., 2008). Assim, a comunidade científica está concentrada na otimização, tanto do desempenho elétrico quanto da arquitetura dos dispositivos, para melhorar a eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica (GRÄTZEL, 2001; GRÄTZEL; DURRANT, 2006; VILLANUEVA-CAB; OSKAM; ANTA, 2010).

Uma possibilidade interessante para aumentar a eficiência desses dispositivos é o uso de sistemas cujos eletrodos são recobertos com uma fina camada de óxidos semicondutores. Materiais como ZnO , SrTiO_3 , Al_2O_3 e Nb_2O_5 tem sido utilizados para recobrir o anodo de TiO_2 , aumentando a eficiência de conversão dos dispositivos (DIAMANT, et al., 2004; DIAMANT, et al., 2003). Wu et al., 2008 recobriram a superfície de um eletrodo de TiO_2 com Al_2O_3 por *sputtering* e os estudos indicaram um melhor desempenho das CSSCs devido ao

aumento na quantidade de corante adsorvido pelo TiO_2 e à redução da recombinação interfacial (WU, et al., 2008). Já o recobrimento de eletrodos de TiO_2 com camadas ultrafinas de óxidos metálicos depositadas por “*Atomic Layer Deposition*” afetam a distribuição e a densidade de estados nas interfaces TiO_2 /corante e TiO_2 /eletrólito, resultando no aumento da eficiência de conversão em 69% e 19% para partículas recobertas com HfO_2 e Al_2O_3 , respectivamente (SHANMUGAM; BAROUGH; GALIPEAU, 2010). No trabalho de Lin et al., 2009 a espessura da camada de Al_2O_3 que apresentou melhor resultado na performance da célula foi de 0,1 nm, sendo que em camadas mais espessas, a análise da superfície do TiO_2 por “UPS” demonstrou uma elevação excessiva do nível de Fermi, de forma a bloquear a injeção de elétrons do corante na banda de condução do TiO_2 , comprometendo o desempenho dos dispositivos.

1.7 Recobrimento com Al_2O_3

A recombinação eletrônica via TiO_2 nanocristalino pode ser minimizada ao se recobrir as partículas de TiO_2 com óxidos isolantes para formar uma barreira de potencial, evitando o retorno dos elétrons e reduzindo a recombinação interfacial. Para a obtenção de um recobrimento que tenha essa função, é necessário que o óxido tenha um potencial mais negativo que aquele do TiO_2 , gerando uma barreira energética para a reação dos elétrons com as espécies oxidadas do corante ou do eletrólito (DIAMANT, et al., 2004). A Figura 7 ilustra os processos que ocorrem na célula em funcionamento. No início do processo, elétrons do corante são promovidos a um nível de maior energia deixando o corante na forma excitada (1). Em seguida, estes elétrons seguem, por tunelamento, através da camada de Al_2O_3 até a banda de condução do TiO_2 (2). Os processos (3) e (5) indicam, respectivamente, a recombinação dos elétrons na banda de condução do TiO_2 com o corante ou com o eletrólito em solução. O processo (4) indica a regeneração da forma oxidada do corante pela espécie reduzida do par redox (I). Por fim, o processo (6) corresponde ao processo de relaxação do corante, onde ocorre o retorno do elétron do nível de maior energia, para o nível fundamental.

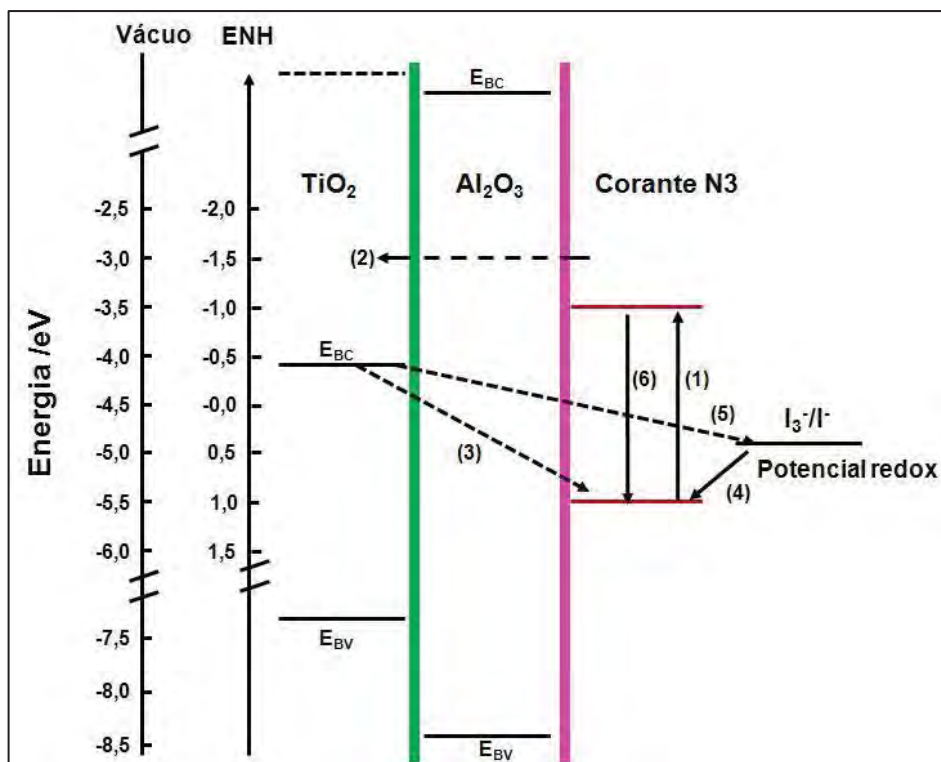


Figura 7. Diagrama da estrutura de bandas dos processos que ocorrem na interface TiO_2 /corante/eletrolito nas CSSCs. Figura baseada em (GANAPATHY; KARUNAGARAN; RHEE, 2010).

O Al_2O_3 tem sido largamente aplicado como barreira energética por possuir a banda de condução mais elevada (potencial mais negativo) que a do TiO_2 , além de seu maior ponto isoelétrico (PI), que favorece a adsorção do corante (PALOMARES, et al., 2002). No caso do Al_2O_3 , a banda de condução, além de ser mais elevada que a banda de condução do TiO_2 , também é mais elevada que o potencial do estado excitado do corante. Assim, a injeção de elétrons do corante para o TiO_2 ocorre por tunelamento através da camada de Al_2O_3 , que por sua vez deve ser fina o suficiente para que o tunelamento ocorra (GANAPATHY; KARUNAGARAN; RHEE, 2010).

1.8 Camadas de barreira

A recombinação eletrônica via substrato de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) também requer muita atenção. Se a velocidade de difusão do elétron no semicondutor é lenta, os elétrons fotojetados podem se recombinar diretamente da banda de condução do TiO_2 com o eletrólito e/ou para o corante oxidado (GRÄTZEL, 2005). Contudo, estudos mostraram a importância da reação de “volta” dos elétrons na interface FTO/eletrolito (CAMERON; PETER, 2003). Esta recombinação ocorre porque o TiO_2 nanocristalino não recobre

completamente o substrato de FTO (PATROCINIO; PATERNO; IHA, 2010). Com efeito, se trabalharmos em condições de curto-circuito, é razoável ignorar as perdas via FTO porque o nível de Fermi no FTO está próximo ao nível de Fermi do par redox (CAMERON; PETER, 2003; CAMERON; PETER, 2005). No entanto, no TiO_2 nanocristalino, o nível de *quasi*-Fermi sob iluminação aumenta rapidamente com a distância do substrato. Desta maneira, a força motriz para a transferência de elétrons de nanopartículas de TiO_2 para o buraco (I_3^-) no eletrólito é muito maior no *bulk* da camada sensibilizada do que perto do substrato de FTO (BISQUERT, et al., 2004; CAMERON; PETER, 2003). Conseqüentemente, como já salientado, esse processo precisa ser minimizado para que o desempenho geral das CSSCs possa ser melhorado.

Desta maneira, neste trabalho, a correlação entre a presença de camada de barreira (TiO_2 compacto, por exemplo) e a eficiência das CSSCs foram investigadas com o objetivo de minimizar os efeitos de recombinação, bem como melhorar a injeção de elétrons fotogerados na camada de FTO. A Figura 8 mostra um esquema ilustrativo de uma camada de barreira depositada entre o substrato condutor e a camada de óxido semiconductor.

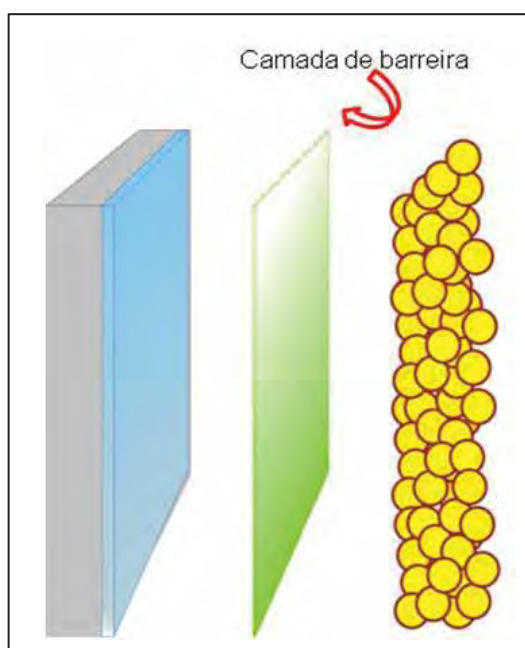


Figura 8. Esquema ilustrativo de uma camada de barreira depositada entre o FTO e o TiO_2 nanocristalino.

1.9 A eficiência dos dispositivos

O desempenho da célula solar é investigado através da eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente elétrica, obtida através da curva IPCE (sigla em inglês para *Incident Photon-to-current Conversion Efficiency*), definida pela Equação 1.

$$\text{IPCE} = \frac{\text{elétrons coletados}}{\text{fótons incidentes}} = \frac{\text{fotocorrente (A)} \cdot \frac{1}{e}}{\text{Irradiância (W)} / \frac{\text{energia do fóton (hc/\lambda)}}{}} \quad (1)$$

Na Equação 1, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, e é a carga elementar e λ é o comprimento de onda da luz incidente. As constantes c , h e e podem ser combinadas em um único termo de conversão de energia. O resultado é mostrado na Equação 2.

$$\text{IPCE} = \frac{(1250 \text{ eV nm}) \cdot \text{densidade de fotocorrente } (\mu\text{A cm}^{-2})}{\text{Irradiância (W m}^{-2}) \cdot \text{comprimento de onda (nm)}} \quad (2)$$

A absorção de luz e a reflexão pelo substrato de vidro condutor são significativas na região do visível (aproximadamente 10 a 20%) dependendo do comprimento de onda. Isto reduz o número de fótons incidentes que atingem a área ativa da célula solar.

Em uma típica medida de IPCE, o dispositivo em estudo é colocado perto da saída de fenda do monocromador. O comprimento de onda é variado por toda a região do visível, sendo a corrente medida com um eletrômetro sensível.

A curva de IPCE em função do comprimento de onda é conhecida como espectro de ação e assemelha-se muito ao espectro de absorção do corante na superfície do TiO_2 , com uma alta contribuição da excitação direta do TiO_2 em região de alta energia. O espectro de ação fornece uma fácil comparação entre os vários corantes utilizados, diferentes preparações de TiO_2 , condições de solvente e doadores de elétrons. O ponto máximo desta curva fornece uma estimativa indireta de como os elétrons são efetivamente injetados no semiconductor e transportados através do seio do TiO_2 até o contato ôhmico.

Outro parâmetro importante relacionado ao espectro de ação é a corrente de curto circuito (I_{sc}), medida em condições de luz mono ou policromática. Esta corrente é limitada pela resistência interna (R_{int}) de acordo com a lei de Ohm. Um terceiro parâmetro que fornece informação essencial é o potencial de circuito aberto (V_{oc}). Enquanto a termodinâmica prediz que o máximo de V_{oc} é simplesmente a diferença de energia entre o nível de Fermi do

semicondutor e o potencial do eletrólito, o V_{oc} medido experimentalmente é de fato uma propriedade cinética. O potencial de circuito aberto exibe uma dependência logarítmica com a razão do número de elétrons injetados no semicondutor pelo número de elétrons que se recombinam com as espécies oxidadas na superfície ou em solução eletrolítica. Isto é evidenciado pela Equação 3, em que I_{inj} é o fluxo de elétrons para o semicondutor, n_s é o número de elétrons no semicondutor, A representa o receptor de elétrons e K_{et} é a velocidade de recombinação entre os dois (KOMP, 1995; KUMAR; SANTANGELO; LEWIS, 1992).

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \frac{I_{inj}}{n_s k_{et} A} \quad (3)$$

O máximo de energia produzida pela célula é determinado pelo produto máximo entre a fotocorrente e o potencial (ponto máximo PP , do inglês *power point*), obtido por meio de uma curva denominada corrente em função do potencial (I-V) (SEO, et al., 2011). Outras duas informações úteis para comprovar o desempenho do dispositivo são o fator de preenchimento (FF, inglês *fill factor*) descrito pela Equação 4 e a eficiência de conversão de energia (η_{max}) descrita pela Equação 5, que são definidos em termos do ponto máximo (KOMP, 1995; KUMAR; SANTANGELO; LEWIS, 1992).

$$ff = \frac{I_{pp} \times V_{pp}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (4)$$

$$\eta_{max} = \frac{I_{pp} \times V_{pp}}{\text{irradiância absorvida (W)}} \quad (5)$$

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste na preparação, montagem e caracterização de células solares sensibilizadas por corantes, tendo como foco a avaliação do efeito de finas camadas de óxidos depositados sob ou sobre os anodos nanoestruturados de óxido de titânio.

2.2 Objetivos específicos

O objetivo principal deste trabalho pode ser subdividido em três objetivos específicos: (i) Controle e reprodutibilidade no preparo de anodos à base de TiO_2 ; (ii) estudar o efeito do recobrimento dos filmes de TiO_2 porosos com óxido de alumínio (Al_2O_3) em CSSCs e (iii) análise do efeito das diferentes espessuras de camadas de barreira de TiO_2 depositadas sobre o FTO nas propriedades elétricas e na eficiência das CSSCs.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Obtenção dos filmes nanoestruturados de TiO_2

Para a obtenção do TiO_2 foi preparada uma solução contendo 40 mL de isopropanol (Quemis), 0,8 mL de solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de surfactante não iônico (Triton X-100, Aldrich) e 14 mL de ácido acético glacial (Merck) (PARRA, et al., 2007). A esta solução foram acrescentados 20 mL de isopropóxido de titânio e o sistema foi tampado e deixado em agitação por uma hora. Após este tempo, 1,2 mL de água e 6,0 mL de isopropanol foram adicionados gota a gota ao sistema que ficou sob agitação por 24 horas. Em seguida, realizou-se tratamento hidrotermal em autoclave a 200°C por 1200 minutos. Após o tratamento hidrotermal, a mistura foi centrifugada com água, etanol e por fim, com acetona.

O dióxido de titânio (TiO_2) obtido foi utilizado para a preparação de pastas com características apropriadas para deposição por *screen-printing*. Para isso, foram adicionados terpineol, solução etanólica de etilcelulose (EC) e etanol absoluto ao sistema. Foram preparadas duas pastas de composições diferentes, P1 e P2.

3.1.1 Pasta 1 (P1)

Em um béquer misturou-se, sob agitação constante, 9,5 mL de terpineol (Sigma-aldrich), 5,6 g de EC 5-15 mPa s e 4,3 g de EC 30-70 mPa s (Sigma-aldrich). Adicionou-se o TiO_2 preparado e 10,0 mL de etanol absoluto. Para a evaporação do álcool, o sistema foi deixado sob agitação até que não se observasse variação no volume da pasta.

3.1.2 Pasta 2 (P2)

Em um béquer misturou-se, sob agitação constante, 9,5 mL de terpineol (Sigma-aldrich) e 9,9 g de solução 10% (m/m) de EC 5-15 mPa s (Sigma-aldrich) em etanol absoluto. Adicionou-se o TiO_2 preparado e 10,0 mL de etanol absoluto. Para a evaporação do álcool, o sistema foi deixado sob agitação até que não se observasse variação no volume da pasta.

3.1.3 Deposição dos filmes de TiO_2

Os filmes de TiO_2 foram preparados depositando-se as pastas P1 ou P2 sintetizadas sobre um substrato de FTO pelo método *screen-printing* (ITO, et al., 2007). Para isso, utilizou-se uma tela de poliéster impermeável com áreas porosas (0,5 x 0,5 cm) formadas por

uma trama de linha com diâmetro de 120 μm . A trama, por sua vez, forma janelas de 294 μm . O método de deposição é mostrado na Figura 9. Os filmes obtidos foram deixados em atmosfera de terpineol por aproximadamente 6 horas e, em seguida, foram tratados a 150°C e 450°C durante 30 min em cada temperatura. O tratamento térmico foi realizado em forno tipo mufla com taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹.

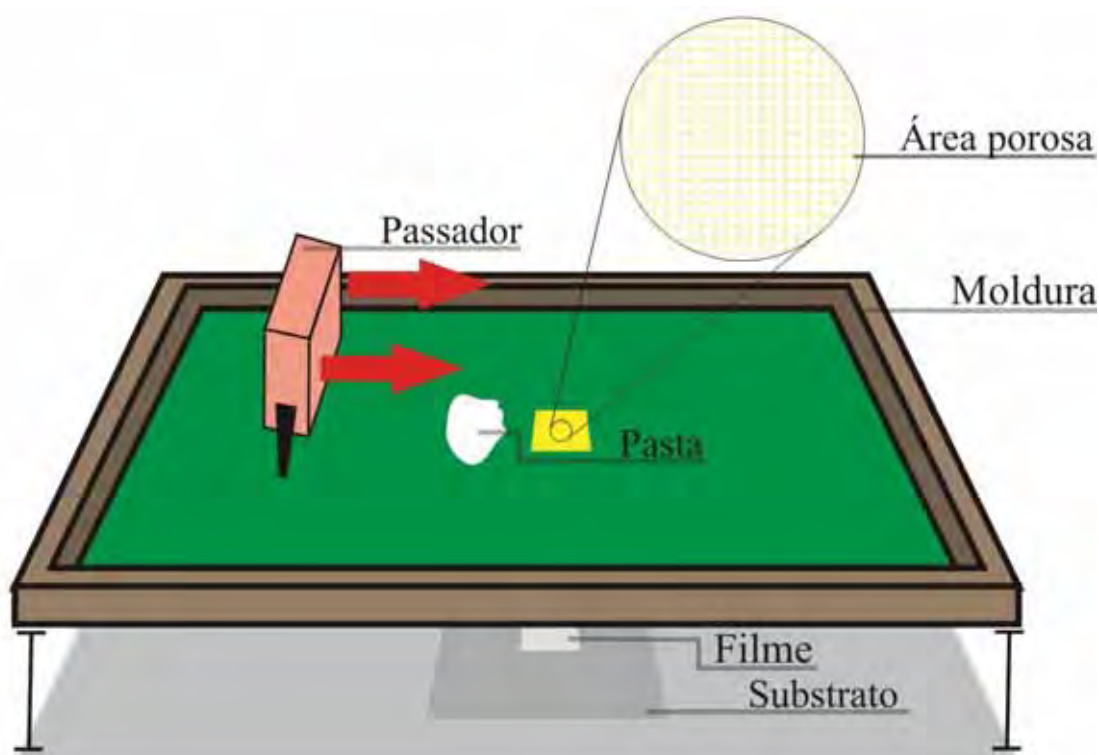


Figura 9. Esquema da tela utilizada para a deposição dos filmes. Em destaque a ampliação da região composta por tramas.

3.2 Síntese do precursor de Al_2O_3

Para a obtenção de espessuras diferentes da camada de Al_2O_3 , duas soluções de concentrações distintas foram utilizadas para o recobrimento dos filmes de TiO_2 , sendo a primeira mais concentrada e a segunda menos concentrada, obtida por meio da diluição da primeira.

Para a preparação da solução mais concentrada, em aproximadamente 22 mL de água destilada a 80°C adicionou-se 2,5 g de isopropóxido de alumínio. Em seguida foi adicionado aproximadamente 0,2 mL de HNO_3 para ajuste de pH (pH aproximadamente 4). A concentração final de Al_2O_3 na solução foi de 0,15 mol L⁻¹. Por diluição da solução de

concentração $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, foi preparada a solução mais diluída, com concentração de $0,0075 \text{ mol L}^{-1}$.

3.3 Recobrimento dos filmes de TiO_2 com Al_2O_3

O recobrimento dos filmes de TiO_2 com Al_2O_3 foi realizado imergindo-se os filmes de TiO_2 nas soluções de Al_2O_3 anteriormente preparadas por aproximadamente 10 segundos. Em seguida os filmes foram tratados termicamente a 450°C por 30 min. Foram utilizadas as soluções de Al_2O_3 preparadas nas duas concentrações ($0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ou $0,0075 \text{ mol L}^{-1}$) para a obtenção de recobrimentos com espessuras diferentes.

3.4 Preparação e montagem das células

Os filmes constituídos apenas por TiO_2 e os formados por TiO_2 recobertos com Al_2O_3 foram sensibilizados com o corante Ruthenium 535 (*cis*-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico)-rutenio (II)) (Solaronix). Os filmes ficaram imersos em uma solução etanólica $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ do corante durante aproximadamente 15 h (Figura 10). Estes filmes sensibilizados foram então utilizados como eletrodos de trabalho em CSSCs.

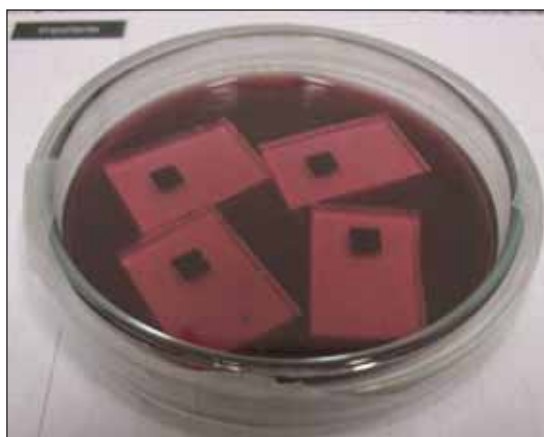


Figura 10. Imagem do sistema utilizado para a adsorção de corante sensibilizador aos filmes de TiO_2 . Filmes imersos em corante sensibilizador após 15 h.

Após serem retirados da solução do corante, os filmes foram imersos em etanol absoluto durante poucos minutos, secos em temperatura ambiente e empregados como eletrodo de trabalho nas células solares montadas. A imagem do filme após a sensibilização por corante pode ser observada na Figura 11.

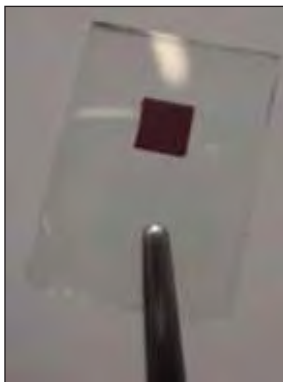


Figura 11. Fotografia de um dos filmes após ficar imerso durante 15h em solução de corante sensibilizador.

Um pequeno orifício foi feito nos substratos de FTO a serem utilizados como contra-eletrodos (Figura 12). O papel desse pequeno furo é servir como canal de entrada para o eletrólito líquido na célula após a montagem e selagem da mesma.



Figura 12. Fotografia do substrato que será preparado para atuar como contra-eletrodo. Em destaque, o orifício que será posteriormente utilizado para a injeção do eletrólito.

Após furado, o substrato de FTO foi limpo em banho ultrassônico com detergente e água destilada, seguido de banho ultrassônico em acetona e por fim em etanol. Após a limpeza, o substrato foi seco e uma solução etanólica de ácido cloroplátinico (Aldrich) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi espalhada sobre o substrato com o auxílio de um bastão de vidro. O substrato foi tratado termicamente a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos em forno tipo mufla. Após o tratamento, o substrato foi utilizado como contra-eletrodo nas células solares.

O eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo foram unidos utilizando-se um selante polimérico (termoplástico) posicionado entre eles (Figura 13). Para a união dos eletrodos, o conjunto foi submetido a uma prensa térmica.

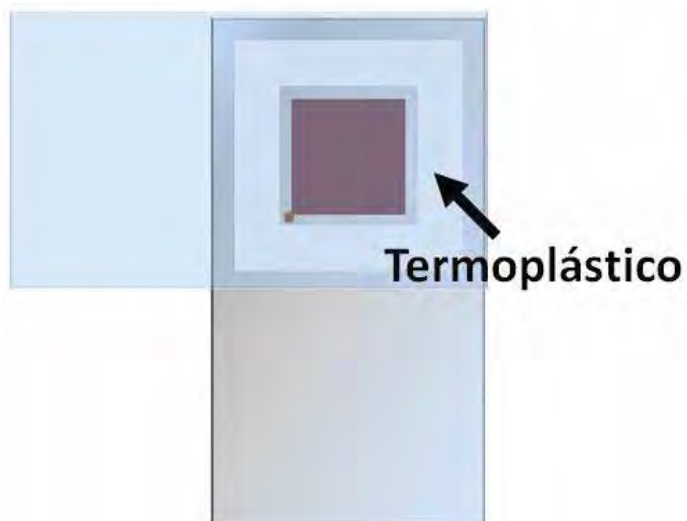


Figura 13. Esquema da montagem da célula utilizado o termoplástico que irá garantir a selagem entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

A injeção da solução do eletrólito (Iodolyte AN-50, Solaronix) na célula montada foi realizada por meio do pequeno orifício localizado no contra eletrodo. Para facilitar a entrada do eletrólito na célula e promover uma boa penetração no filme, o processo foi realizado por meio da aplicação de vácuo para que o ar localizado dentro da célula saísse, permitindo que o eletrólito líquido preenchesse todo o espaço, sem a formação de bolhas.

Após a introdução do eletrólito na célula, o orifício localizado no contra-eletrodo foi vedado com o termoplástico e uma lamínula de microscópio para evitar a evaporação do eletrólito. Depois dessa etapa, a célula (Figura 14) foi submetida a medidas de eficiência.

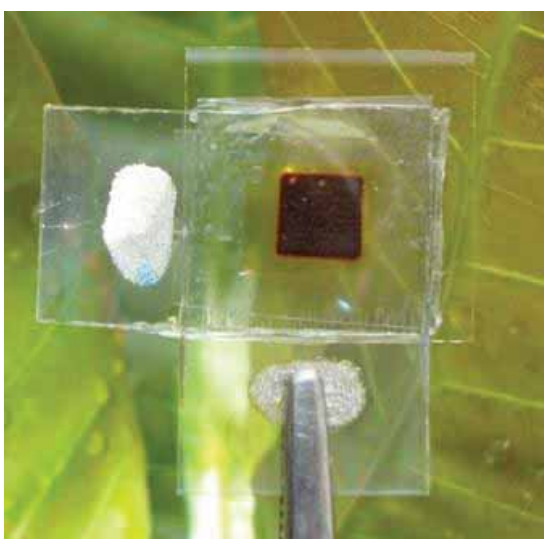


Figura 14. Imagem de uma célula selada pronta para ser submetida a medidas de eficiência de conversão.

3.5 Camadas de barreira

As camadas de barreira¹ de Ti e TiO₂ foram preparadas por *radio frequency* (RF) e corrente contínua *sputtering*. As diferentes espessuras estudadas são apresentadas na Tabela 1. As camadas de TiO₂ foram obtidas diretamente de alvos de dióxido de titânio e indiretamente, usando alvos de Ti metálico. As camadas de óxido de titânio (aqui chamadas de TiO₂) foram depositadas com espessura de 50, 85 e 120 nm, enquanto as camadas com titânio metálico (aqui chamadas de Ti) foram depositadas com espessuras de 40, 70 e 100 nm sobre substrato de FTO (*Solaronix*, 10 Ω.cm⁻¹, 2 x 2.5 cm). A diferença nas espessuras entre as séries foi para que todas as amostras tenham aproximadamente a mesma espessura final, isto é, a série metálica foi feita mais fina para que o volume aumente com o tratamento térmico. O sistema de montagem das CSSCs foi o mesmo descrito na Seção 3.4, sendo utilizada a pasta comercial de TiO₂ (DSL- 90-T, Dyesol) para estudar o efeito da camada de barreira.

Tabela 1. Amostras utilizadas no estudo das camadas de barreira.

Nome da amostra	Deposição	Espessura / nm
Ti-40	Ti	40
Ti-70	Ti	70
Ti-100	Ti	100
TiO ₂ -50	TiO ₂	50
TiO ₂ -85	TiO ₂	85
TiO ₂ -120	TiO ₂	120

Após a deposição do filme de TiO₂ nos substratos com as camadas de barreira, foi realizado tratamento térmico a 450°C por 30 min. e na sequência os filmes foram utilizados como anodos em células solares. A montagem das células se deu da maneira anteriormente descrita na seção 3.4.

¹ Os recobrimentos sobre o substrato de FTO foram realizados pelos pesquisadores Prof. Dr. Ednan Joanni (CTI, Campinas/SP, Brasil) e Thomas R. Habeck (IQ-UNESP, Araraquá/SP, Brasil).

3.6 Caracterização morfológica e estrutural

A pasta sintetizada foi caracterizada por meio de análises termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA, do inglês *Thermal Gravimetry / Differential Thermal Analysis*) usando equipamentos TG50 e DT50, respectivamente, sob fluxo de ar sintético (50 mL min^{-1}) com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Para a caracterização por DRX as pastas precursoras foram tratadas termicamente a 450°C (nas mesmas condições de tratamento térmico dos filmes). Em seguida, foram homogeneizadas em almofariz de ágata. Após a homogeneização, os pós de TiO_2 foram caracterizados por DRX. Os dados foram coletados no difratômetro Rigaku RINT2000, no intervalo 2θ de 20 a 80° e varredura de $0,02^\circ/0,3 \text{ s}$, utilizando radiação K_α do cobre.

O TiO_2 obtido a partir do tratamento térmico das pastas precursoras a 450°C foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão, realizada no Microscópio Philips, modelo CM200.

A área superficial específica do TiO_2 resultante do tratamento térmico das pastas precursoras a 450°C foi determinada utilizando-se o instrumento Micromeritics ASAP 2010.

As medidas de reflectância difusa foram realizadas em espectrofotômetro Konika Minolta, modelo CM-2500d. Os espectros foram obtidos na região do espectro eletromagnético entre 360 e 740 nm .

A morfologia dos filmes preparados foi observada utilizando microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-AR), realizada em microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM 7500F.

As medidas de perfilometria foram realizadas em perfilômetro Taylor Hobson Precision, modelo Form Talysurf Intra, calibrado utilizando-se esfera de calibração (raio = $12,4927 \text{ mm}$) e resolução de 16 nm .

A eficiência de conversão de energia das células solares sensibilizadas por corante preparadas foi medida utilizando-se o simulador de luz solar Solar Light Co, Modelo XPS 400 com intensidade de 100 mW cm^{-2} . Os dados de densidade de corrente em função do potencial (j - V) foram obtidos com o potenciostato-galvanostato Autolab, modelo PGSTAT-30.

Já a espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada no espectrômetro Solartron 1260 *Impedance/Gain-Phase Analyzer*. Os espectros de impedância das células seladas foram medidos no escuro em uma região de potenciais de 0 V a $-0,85 \text{ V}$, com uma

perturbação de corrente alternada de 20 mV e no intervalo de frequência entre 10 mHz e 1 MHz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de desenvolvimento da pasta de TiO_2 visou a obtenção de uma suspensão coloidal precursora de filmes de TiO_2 com características adequadas para a aplicação como eletrodo de trabalho em CSSCs. Características como a porosidade, a área superficial, a cristalinidade, o tamanho de partículas e a espessura dos filmes estão diretamente relacionadas com o desempenho das células solares. Dessa forma, a busca pela melhoria e o controle dessas características constituiu a primeira etapa deste trabalho.

4.1 Obtenção dos filmes de TiO_2

4.1.1 Pasta 1 (P1)

A primeira pasta obtida (P1), com concentração aproximadamente 10% (m/m), foi utilizada para deposição de filmes por *screen-printing*. Estes filmes, após tratamento térmico a 450°C durante 30 min, foram caracterizados por MEV-AR (Figura 15).

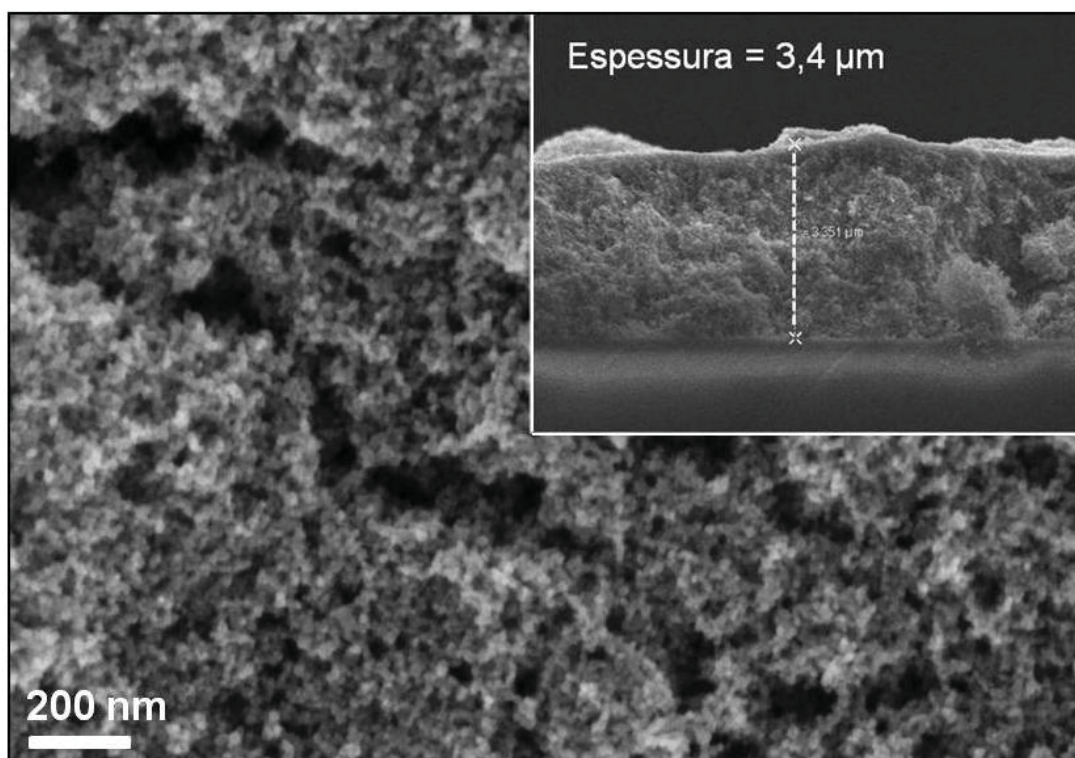


Figura 15. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução de filmes preparados com a pasta P1. Em destaque o perfil do filme.

Observa-se que o filme é poroso e formado por partículas nanométricas. Estas características tornam o filme apropriado para a aplicação em CSSCs, uma vez que um filme poroso e nanoparticulado, além de facilitar a penetração do corante e do eletrólito em toda sua extensão, também conferem ao filme uma grande área superficial. Essa elevada área superficial proporciona um aumento da adsorção de espécies sensibilizadoras no TiO_2 , contribuindo, desta forma, para o aumento da injeção eletrônica na banda de condução do TiO_2 .

O perfil e a espessura dos filmes podem ser observados na Figura 15. O filme obtido com a pasta P1 por *screen-printing*, com uma única deposição, apresentou espessura de aproximadamente $3,4 \mu\text{m}$. A Figura 16 apresenta os perfis obtidos por perfilometria e as espessuras médias de outros três filmes preparados por *screen printing* utilizando-se a pasta P1.

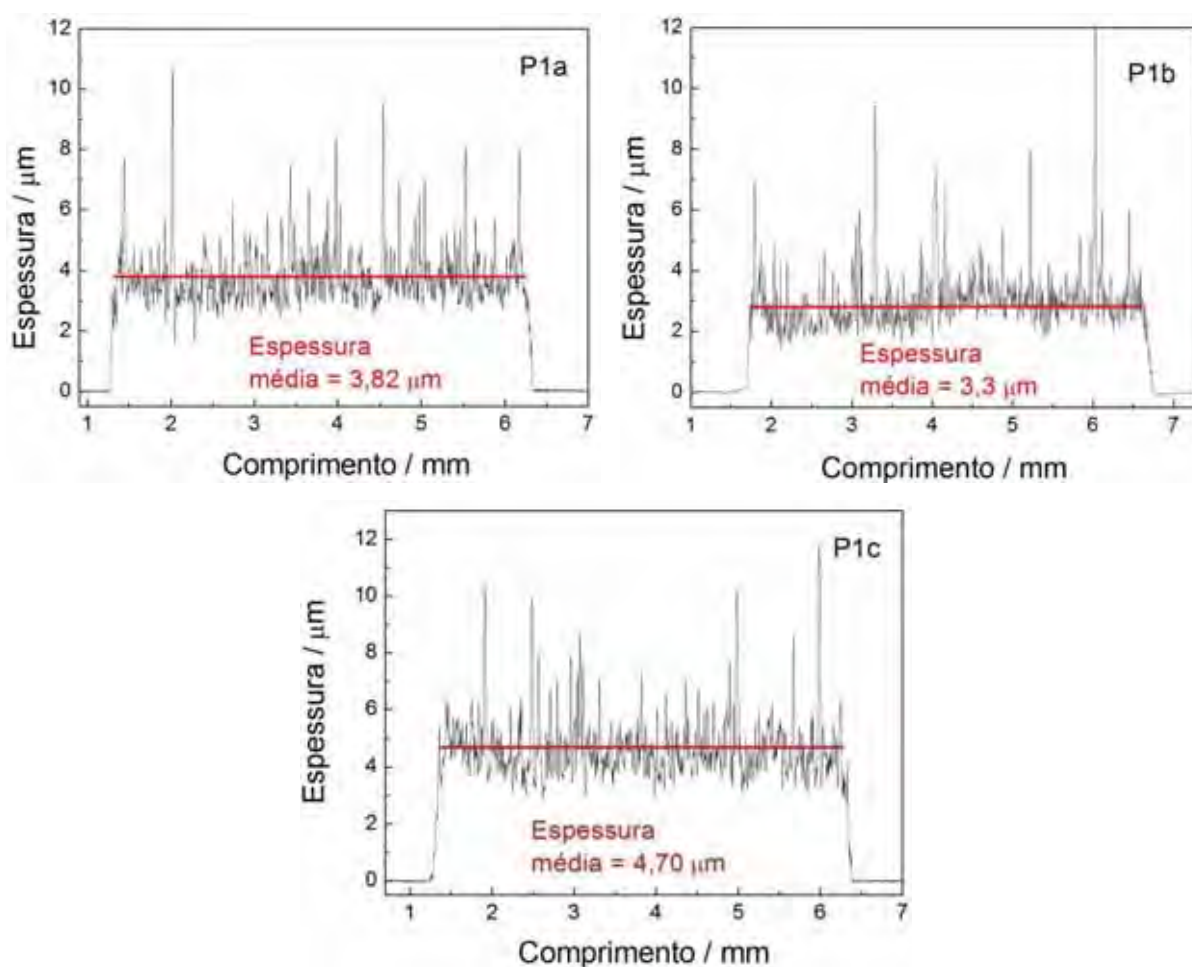


Figura 16. Perfilometria de três filmes obtidos pela deposição da pasta P1 por *screen printing*. Destaque para a espessura média de cada amostra.

Observa-se que as espessuras médias dos filmes analisados se encontram entre 3,3 e 4,7 μm . A variação de espessura entre um filme e outro foi de 1,4 μm , ou seja, esta variação representa até 40% da espessura dos filmes. Em seguida, esses filmes foram preparados para atuarem como eletrodos de trabalho em CSSCs. As curvas j - V das células preparadas com os filmes P1a, P1b e P1c podem ser observadas na Figura 17 e os parâmetros referentes às medidas de eficiência são apresentados na Tabela 2.

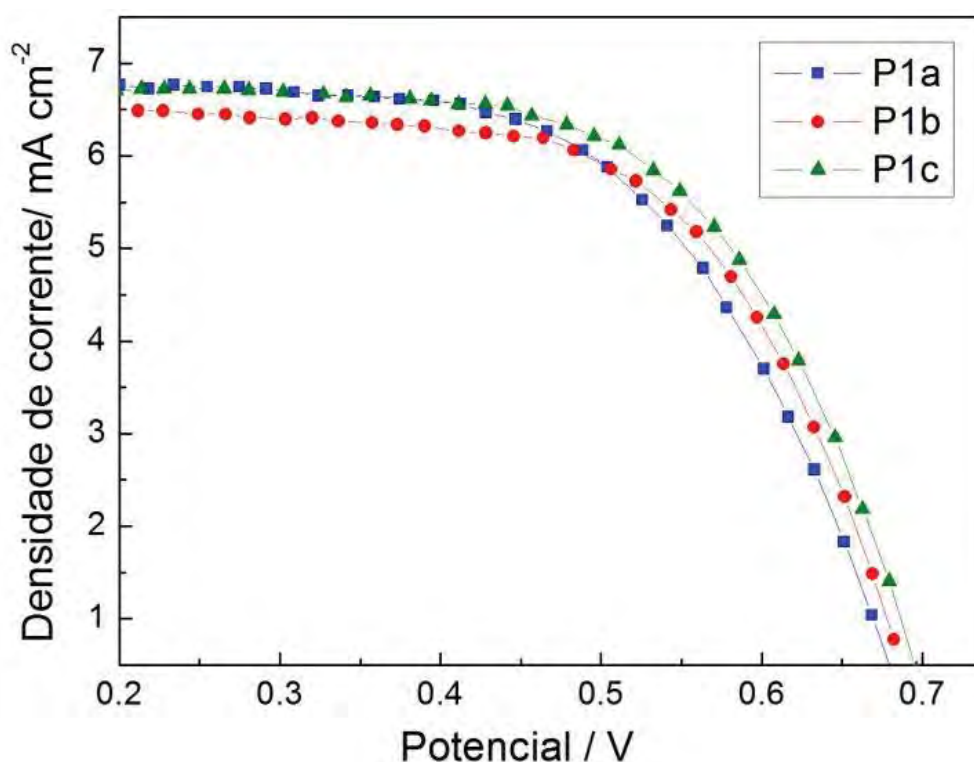


Figura 17. Curvas j - V de três células baseadas em anodos preparados com a pasta P1, obtidas sob iluminação de 100 mW cm^{-2} .

Tabela 2. Parâmetros relacionados à eficiência (η) das CSSCs preparadas com os filmes P1a, P1b e P1c. Potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto circuito (j_{sc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão (η).

Filmes	V_{oc} / V	$j_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	FF	Eficiência / %
P1a	0,68	6,8	0,65	2,9
P1b	0,69	6,6	0,68	2,8
P1c	0,70	6,8	0,66	3,0

As curvas j-V das células montadas com os filmes P1a, P1b P1c possuem comportamento semelhante, apresentando densidade de corrente (j_{sc}) de aproximadamente 6,7 mA cm⁻². Já o potencial de circuito aberto (V_{oc}) de todas as células apresentou valores próximos a 0,70 V. Outro parâmetro que se manteve próximo entre as células foi o fator de preenchimento (FF). A pequena diferença desses parâmetros resultou, portanto, em uma variação relativamente pequena na eficiência de conversão das células em um intervalo de 2,8% a 3,0%, ou seja, uma variação de 0,2%. Essa variação da eficiência pode estar relacionada com a diferença de espessura observada entre os filmes. A Tabela 3 relaciona a espessura dos filmes com a eficiência das respectivas células.

Tabela 3. Relação entre a espessura dos filmes e eficiência de conversão obtida para as respectivas células.

Filmes	Espessura / μm	Eficiências / %
P1a	3,8	2,9
P1b	3,3	2,8
P1c	4,7	3,0

Observa-se uma relação entre a espessura dos filmes e as eficiências de conversão das células, ou seja, uma maior eficiência é observada quando a espessura do filme empregado como anodo nas células é maior. Essa relação entre a eficiência da célula e espessura do filme será discutida com mais detalhes adiante.

Para o tipo de sistema empregado neste trabalho, a espessura que apresenta os melhores resultados, em termos de eficiência global, está entre 10 e 12 μm (BESSHO, et al., 2010; GRÄTZEL; DURRANT, 2006; WANG, et al., 2006). Na tentativa de se aproximar da espessura de 10 μm , foram realizadas deposições sucessivas da pasta P1, com a finalidade de aumentar a espessura final dos filmes de TiO₂. Contudo, os filmes apresentavam ora baixa aderência, ora fissuras e ainda assim a espessura obtida foi inferior à espessura desejada (10 μm). Desta forma, mudanças na composição da pasta foram realizadas de forma que fosse possível aumentar a concentração da memsa sem aumentar muito a suaviscosidade da mesma, uma vez que a pasta tem uma viscosidade ideal para ser depositada por *screen-printing*. A estratégia adotada foi a utilização apenas da etilcelulose menos viscosa na obtenção da pasta, ao invés da mistura de etilcelulose utilizada na pasta P1. Isso permitiu obter uma pasta com concentração de 23% (m/m), a qual foi nomeada P2. Esta pasta mais concentrada deu origem

a filmes com a espessura desejada e com boa reprodutibilidade. Desta forma, foi realizado um estudo detalhado da pasta P2.

4.1.2 Pasta 2 (P2)

A Figura 18 apresenta a termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) da pasta P2. A curva TGA mostra uma perda de massa (20%) associada, provavelmente, à volatilização e à decomposição de espécies orgânicas, tais como etanol, etilcelulose e terpineol ou ainda ácido acético e acetato de isopropila, provenientes da decomposição incompleta durante o processo hidrotermal. Entre 160 e 410 °C há uma perda de massa significativa, que pode ser atribuída à combustão de compostos orgânicos, como observado na curva DTA (pico exotérmico centrado em 280 °C).

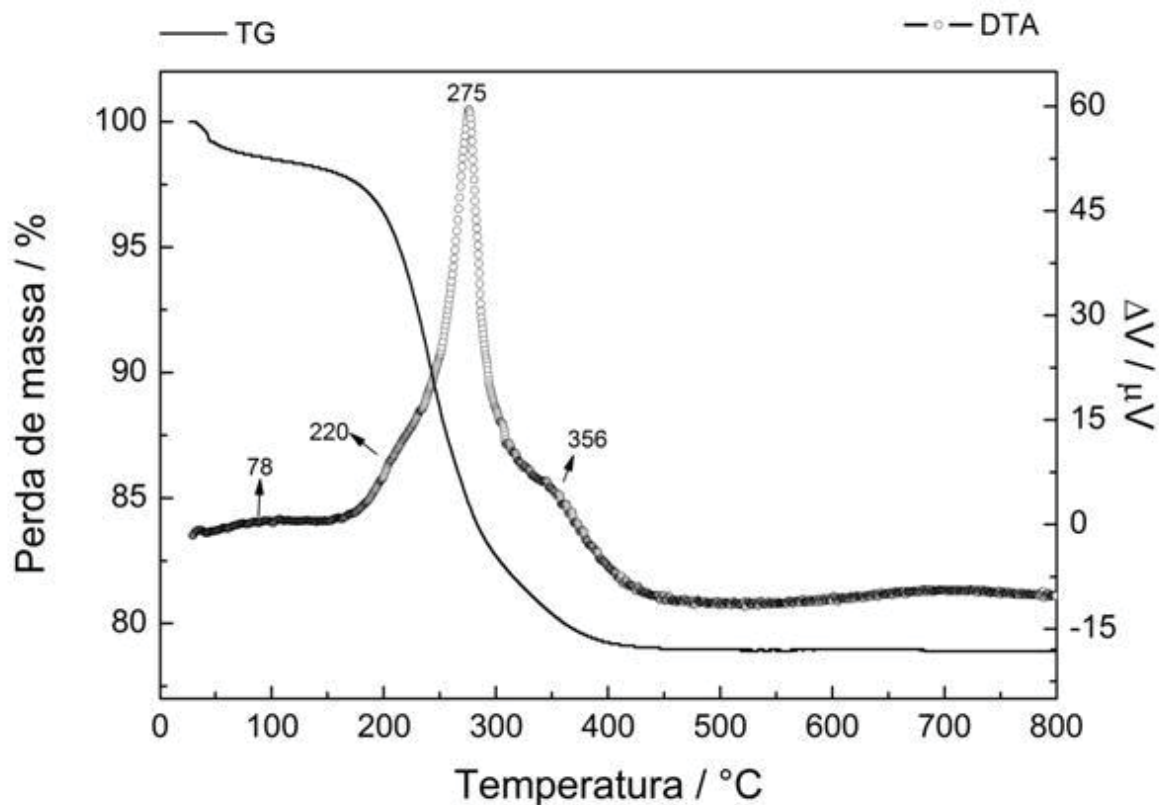


Figura 18. Comportamento térmico e termogravimétrico da pasta P2.

A observação de que a perda de massa mais pronunciada ocorre a partir de 160°C auxiliou na escolha do melhor tratamento térmico dos filmes. Dessa forma, inseriu-se um patamar de temperatura próximo à região de maior perda de massa para possibilitar a saída

menos energética de solvente do filme, e assim diminuir a possibilidade da ocorrência de fissuras nos filmes durante o tratamento térmico.

Outro ponto importante a ser observado é a ausência de um sinal relativo à cristalização, demonstrando que a fase pura do TiO_2 anatase foi completamente obtida durante o tratamento hidrotermal.

A Figura 19 apresenta o difratograma de raios X da pasta P2 tratada a 450°C por 30 min. Pode-se notar que a fase cristalina observada no difratograma consiste unicamente em TiO_2 anatase, indicando que a combinação dos métodos sol-gel e hidrotermal permitiu a obtenção da fase cristalina anatase sem a formação de fases secundárias. Isso é desejado, uma vez que a fase anatase é a mais favorável para aplicação em células solares devido à sua elevada foto-atividade (KHANNA; SINGH; CHARAN, 2007).

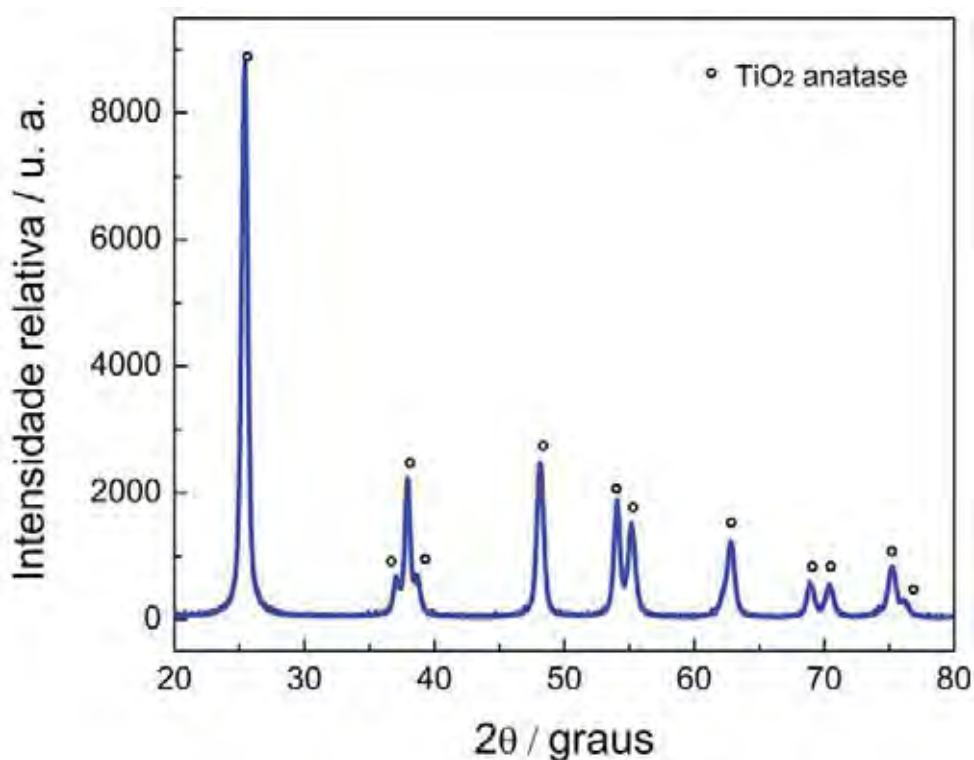


Figura 19. Difratograma de raios X da pasta P2 obtida na combinação dos métodos sol-gel e hidrotermal e tratada a 450°C por 30 min.

A Figura 20a mostra uma imagem de campo claro obtida por MET do pó resultante da síntese hidrotermal após o tratamento térmico a 450°C . Na imagem de alta resolução mostrada na Figura 20b pode-se observar que os planos cristalinos envolvem a totalidade de cada partícula, incluindo as bordas, o que indica um alto grau de cristalinidade.

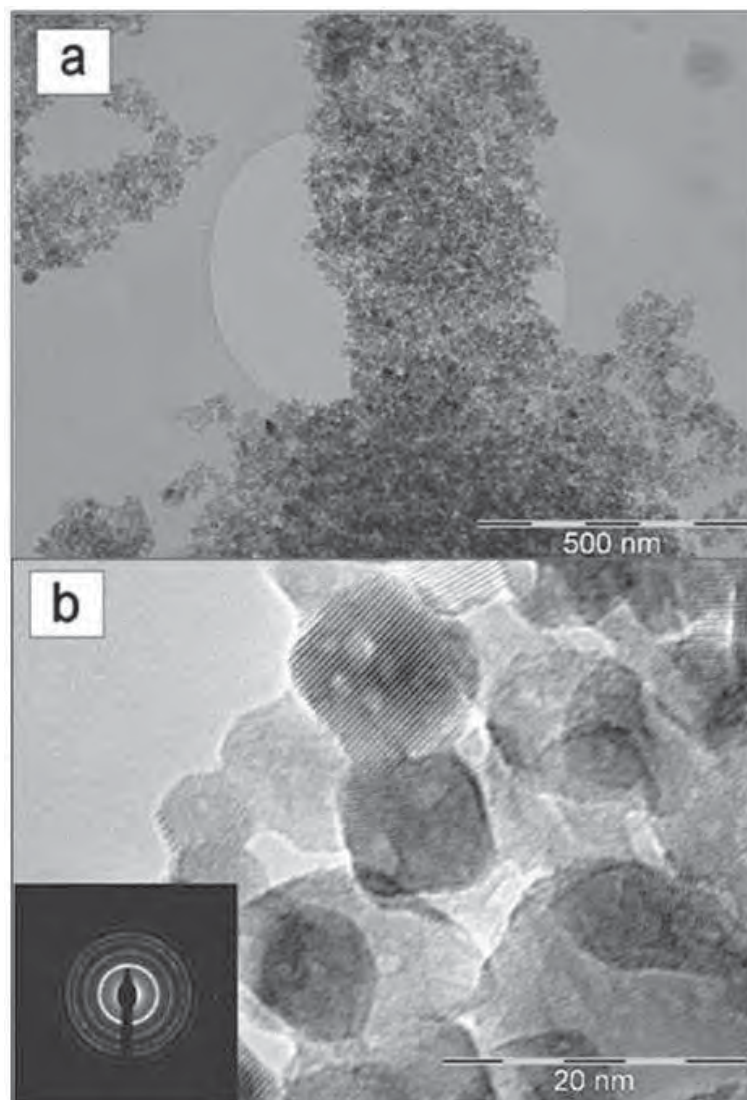


Figura 20. (a) Imagem de MET em campo claro do pó tratado a 450°C, e (b) imagem de alta resolução que mostra a cristalinidade das nanopartículas de TiO₂.

O material apresenta um tamanho de partícula entre 15 e 20 nm e a área superficial específica foi estimada em 80,2 m² g⁻¹ através de medidas de área superficial, sendo este valor maior que alguns valores reportados na literatura para o TiO₂ com tratamento térmico similar, 69,9 m² g⁻¹ (YU, et al., 2002) e 72 m² g⁻¹ (SOMMELING, et al., 2006). Como já salientado, uma elevada área superficial é uma característica importante para o óxido a ser utilizado como semicondutor em CSSCs, uma vez que quanto maior a área superficial, maior será a quantidade de moléculas de corante adsorvidas no filme de óxido semicondutor.

A Figura 21a mostra o espectro de reflectância difusa na região UV-vis do pó tratado a 450 °C. A energia de *gap* foi determinada a partir dos dados de reflectância difusa e da linearização de Tauc (Figura 21b). O valor da energia de *gap* determinado (3,36 eV) é maior

que o valor encontrado na literatura (3,2 eV) (WOOD; TAUC, 1972). A energia de *gap* maior deve-se, provavelmente, ao pequeno tamanho de partículas cujo valor médio é de 18 nm (RANI, et al., 2008).

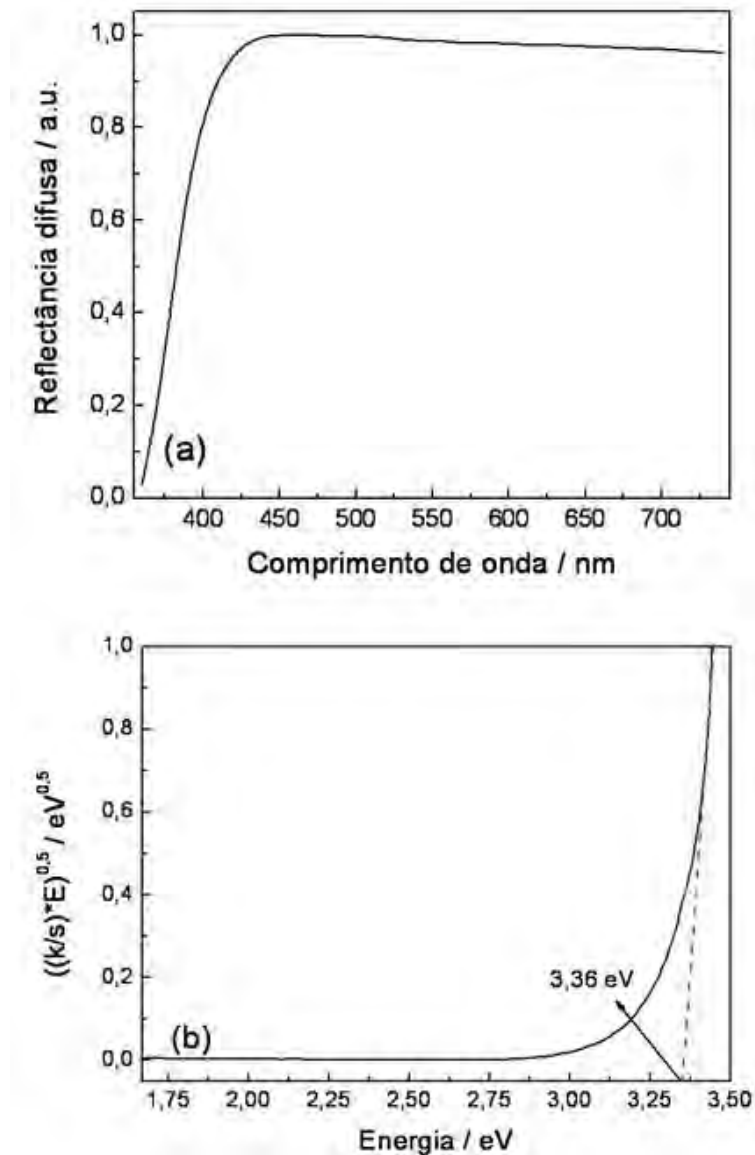


Figura 21. (a) Reflectância difusa do TiO₂ tratado a 450°C, e (b) determinação da energia de *gap* pela linearização de Tauc.

Conforme a discussão anterior, a espessura dos filmes é um dos fatores fundamentais para a obtenção de uma boa eficiência de conversão das células solares. A eficiência desses dispositivos, em um primeiro momento, melhora com o aumento da espessura, uma vez que uma maior quantidade de espécies sensibilizadoras deverá estar presente em um filme mais espesso, contribuindo dessa forma para o aumento da injeção de cargas no semicondutor. No

entanto, a partir de uma determinada espessura a contribuição favorável é superada pelo aumento tanto da resistência do filme quanto de armadilhas presentes no semiconductor. O aumento da espessura do filme poroso amplia a resistência e também a probabilidade da recombinação de elétrons, os quais terão que percorrer um caminho mais longo até seguir para o circuito externo (HUANG, et al., 2006). Sendo assim, a obtenção de uma espessura adequada é necessária para um melhor desempenho dos dispositivos estudados. Como mencionado anteriormente, a literatura apresenta a espessura de 10 a 12 μm como a melhor espessura para este tipo de célula (WEI, et al., 2006).

Em virtude disso, filmes utilizando a pasta P2 (23% m/m) foram depositados sobre substratos de FTO. Os filmes obtidos com a pasta na concentração de 23% (m/m), após serem tratados a 450°C, foram submetidos às medidas de perfilometria para estimativa das espessuras médias. A Figura 22 mostra os perfis de três filmes depositados com a pasta P2.

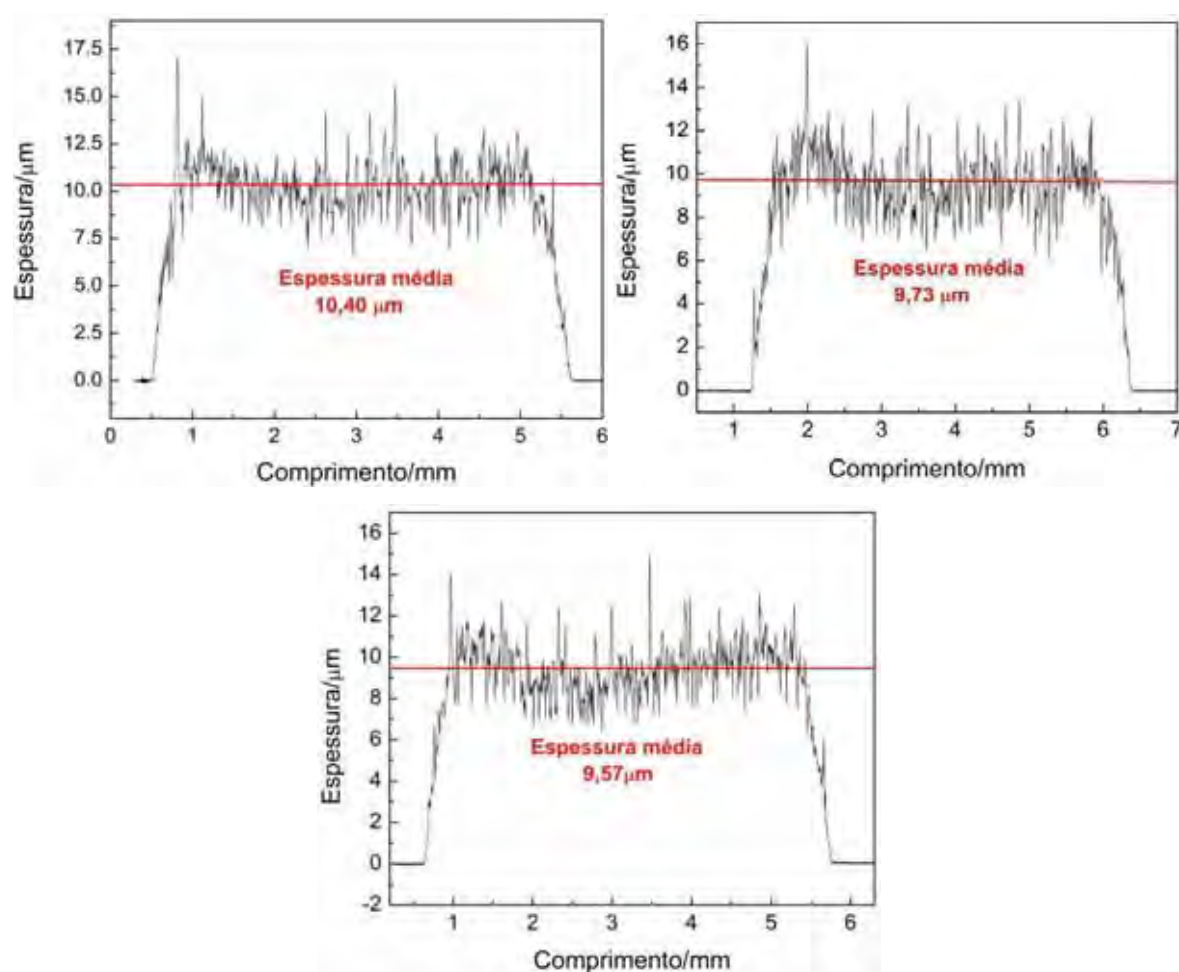


Figura 22. O perfil de três filmes obtidos pela deposição da pasta P2 por *screen-printing*. Destaque para a espessura média de cada amostra.

A espessura média dos filmes é de 10,3 μm com desvio padrão de 0,5 μm . Apesar de apresentar o perfil de apenas três amostras na Figura 22, a espessura de mais de vinte filmes preparados com a pasta P2 foi determinada e em todos os casos, a espessura foi próxima a 10 μm , com uma única deposição. Pode-se afirmar a partir desses resultados que a técnica de deposição aliada à característica da pasta P2, se mostrou bastante eficiente no controle e reprodutibilidade da espessura dos filmes de TiO_2 para aplicação como fotoanodo.

A Figura 23 mostra a imagem obtida por MEV-AR do perfil do filme de TiO_2 preparado com a pasta P2, confirmando a espessura média de 10 μm .

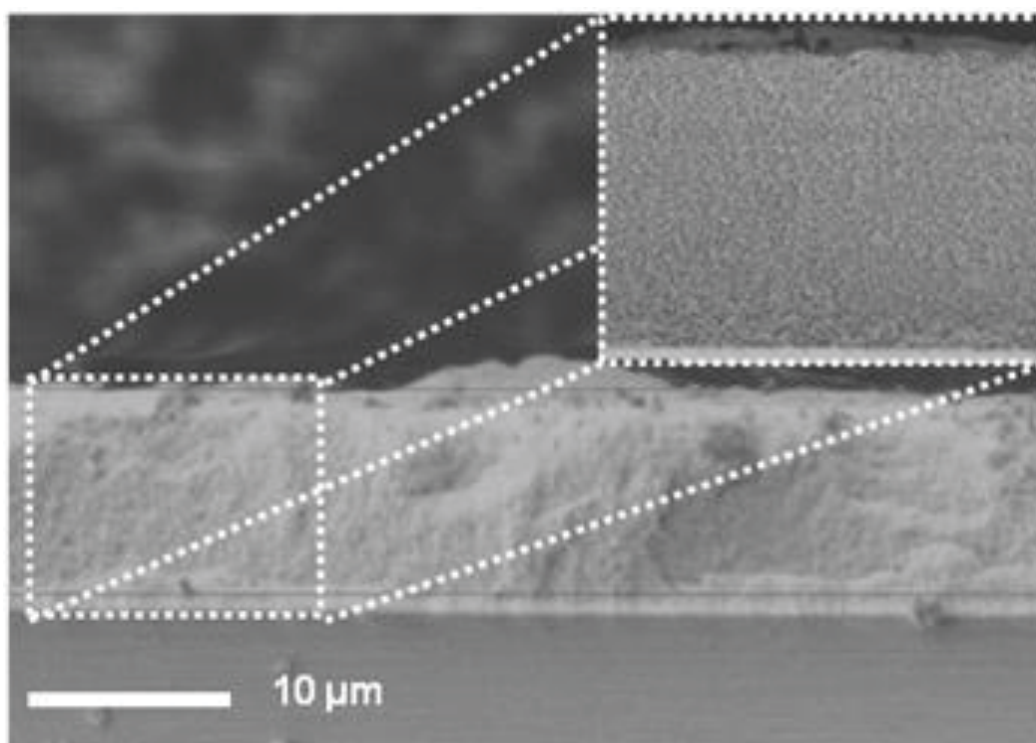


Figura 23. Micrografia obtida por MEV-AR do perfil do filme de 10 μm obtidos com a pasta P2.

A microscopia do filme, visto frontalmente, é observada na Figura 24. É possível observar partículas nanométricas homogeneamente distribuídas no filme poroso. A porosidade e a homogeneidade dos filmes são importantes para que a luz incidente seja eficientemente espalhada na camada de TiO_2 e absorvida sucessivamente por muitas monocamadas através das quais a luz passa. Uma vez que mais espécies no estado fotoativo do corante sensibilizador injetam elétrons na banda de condução do TiO_2 , uma quantidade maior de corrente será obtida pela célula em operação (GRÄTZEL; DURRANT, 2006).

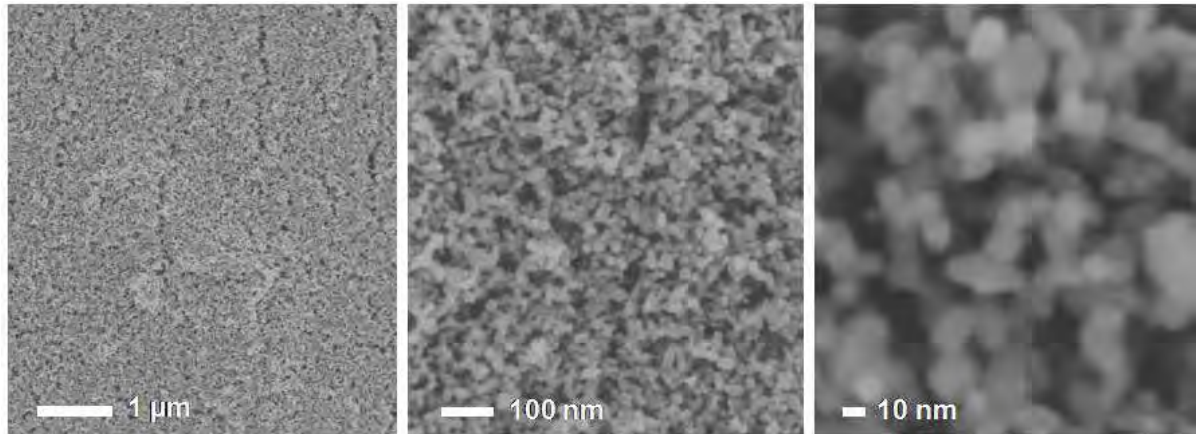


Figura 24. Imagens de um filme preparado com a pasta P2 observado frontalmente por MEV-AR.

A Figura 25 mostra os gráficos característicos do comportamento da densidade de corrente em função do potencial (curvas j - V) nas células preparadas com os filmes de 10 μm . O comportamento da célula sob iluminação (100 mW cm^{-2}) pode ser observado na Figura 25.

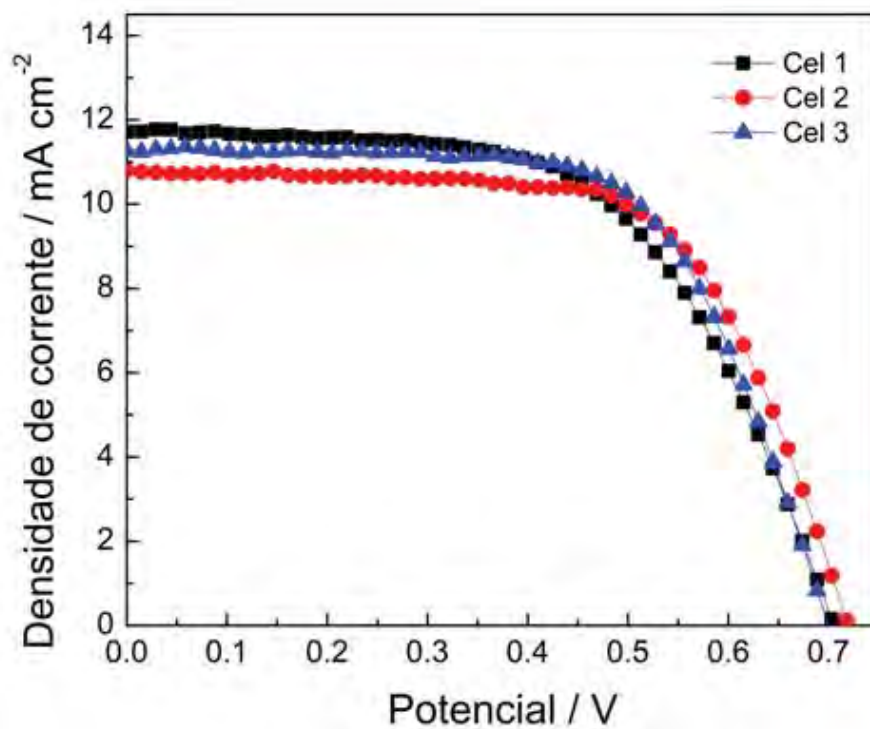


Figura 25. Curvas j - V de três células baseadas em filmes obtidos com a pasta P2, sob iluminação de 100 mW cm^{-2} .

É possível observar que as três curvas são bastante similares. A comparação dos parâmetros referentes a essas curvas podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros relacionados às curva j - V . Potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto circuito (j_{sc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão (η).

Amostra	V_{oc} / V	$j_{sc} / mA\ cm^{-2}$	FF	$\eta / \%$
Cel 1	0.71	11.7	0.59	4.9
Cel 2	0.72	10.8	0.66	5.1
Cel 3	0.70	11.3	0.65	5.2

A média dos valores de potencial de circuito aberto obtida para as três células foi de 0,71 V, sendo que a máxima variação de potencial em relação à média corresponde a 0,01 V, ou seja, uma variação menor que 2%.

Observa-se que a variação da densidade de corrente entre as células também foi pequena, menos de 5% em relação à média que foi de 11,3 mA cm⁻². Já a média dos valores de FF foi igual a 63%.

Os valores de eficiência de conversão seguem o mesmo comportamento. O valor médio de eficiência foi próximo a 5,1% e o valor que mais se distanciou da média apresenta desvio menor que 4,0 %. Cabe ressaltar que essa eficiência, relativamente baixa, pode ser melhorada utilizando-se camadas de barreira e/ou recobrimentos com Al₂O₃, minimizando os processos de recombinação.

Uma vez controlada a espessura e a área dos filmes (0,25 cm²), foi possível obter células reprodutíveis em relação à eficiência de conversão. Diante disso, foi possível estudar a influência de modificações no eletrodo de trabalho sobre o desempenho dos dispositivos estudados, pois se tem um padrão confiável de comparação.

4.2 Recobrimento com Al₂O₃

4.2.1 Recobrimento mais espesso

O recobrimento dos filmes nanoestruturados de TiO₂ foi realizado como descrito na Seção 3.3. Primeiramente, utilizou-se a solução de Al₂O₃ de concentração 0,15 mol L⁻¹ para recobrir os filmes. Após tratamento térmico, os filmes foram caracterizados por MEV-AR e o comportamento elétrico dos mesmos, quando empregados como eletrodos de trabalho em CSSCs, também foi avaliado. A Figura 26 mostra as micrografias de um filme de TiO₂ (a) sem e (b) com o recobrimento de Al₂O₃. A comparação entre as duas imagens permite observar que o recobrimento com Al₂O₃ partindo-se da solução 0,15 mol L⁻¹ modificou a

superfície do filme semicondutor, obstruindo de forma significativa os poros existentes no filme de TiO_2 .

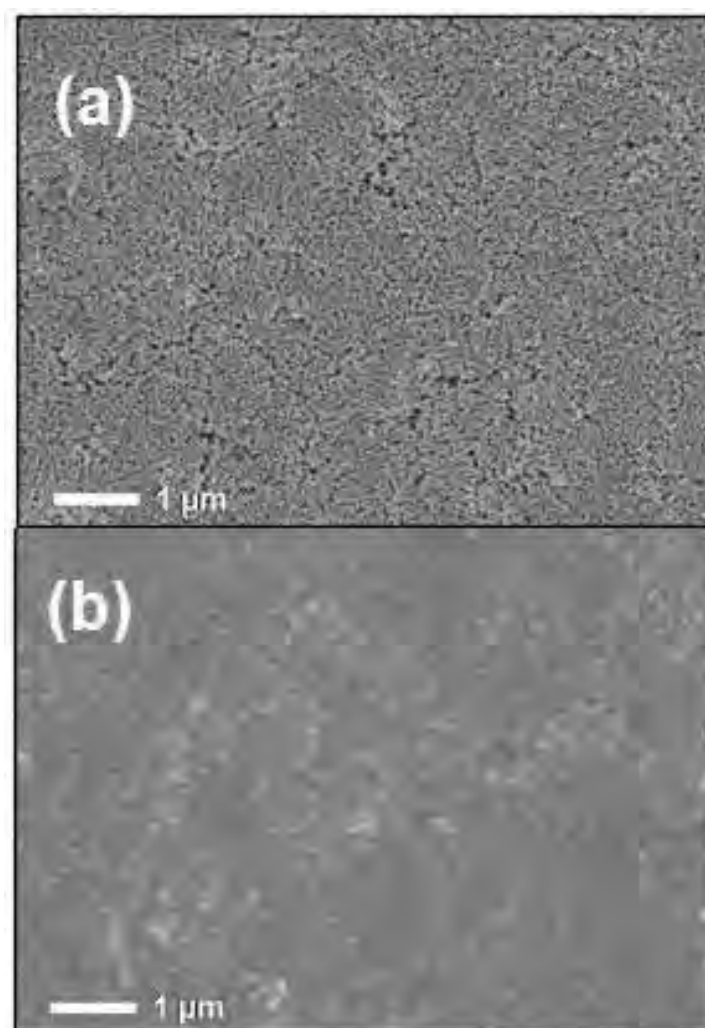


Figura 26. Micrografia obtida por MEV-AR da superfície de filmes (a) de TiO_2 e (b) de TiO_2 recoberto com Al_2O_3 partindo da solução $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Ambas as imagens foram obtidas com um aumento de 15.000 vezes.

Como abordado anteriormente, a porosidade do filme é um fator importante para favorecer a penetração do corante e do eletrólito por toda extensão do filme. Dessa forma, a obstrução dos poros prejudica o desempenho das células solares. Na Figura 27 é possível observar uma região de fissura na superfície do filme de TiO_2 recoberto com Al_2O_3 .

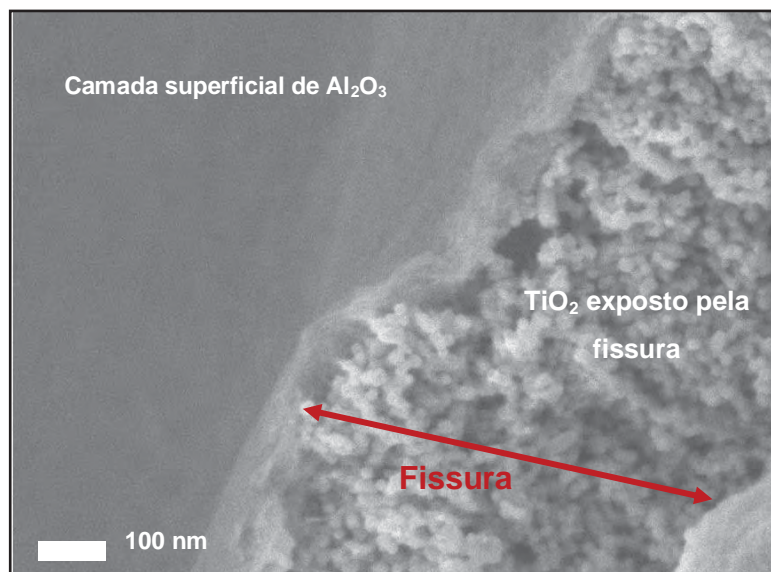


Figura 27. Micrografia obtida por MEV-AR de uma fissura localizada na superfície do filme de TiO_2 recoberto por Al_2O_3 partindo da solução $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Destaque para o contraste entre a superfície recoberta e o TiO_2 revelado pela fissura. Aumento de 100.000 vezes.

A imagem que é apresentada na Figura 27 também permite visualizar o contraste entre as partículas de TiO_2 sob a camada relativamente espessa de Al_2O_3 que obstrui significativamente a porosidade do filme. Na Figura 28 podemos observar a formação de uma camada espessa de Al_2O_3 na superfície do filme de TiO_2 com espessura entre 360 a 500 nm.

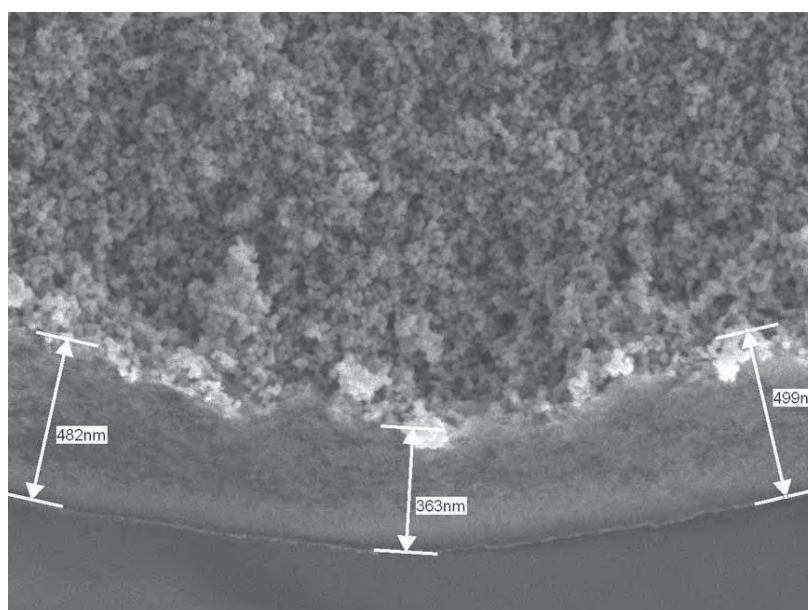


Figura 28. Micrografia obtida por MEV-AR do perfil do filme de TiO_2 recoberto com Al_2O_3 . Destaque para espessura da camada na interface $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Aumento de 50.000 vezes.

O que se desejava obter com este processo era uma distribuição homogênea de Al_2O_3 em torno das partículas de TiO_2 por todo o filme. Os trabalhos reportados na literatura evidenciam um aumento da eficiência de CSSCs com recobrimentos de Al_2O_3 , cuja espessura “ideal” é relatada como sendo de uns poucos nanômetros (LIN, et al., 2009), ou seja, camadas ultra-finas de Al_2O_3 . Uma investigação do efeito deste recobrimento foi realizada utilizando-se os filmes recobertos como eletrodos de trabalho em CSSCs. As curvas j - V de células com os filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ podem ser observadas na Figura 29. A Tabela 5 mostra os parâmetros relacionados com as curvas j - V obtidas.

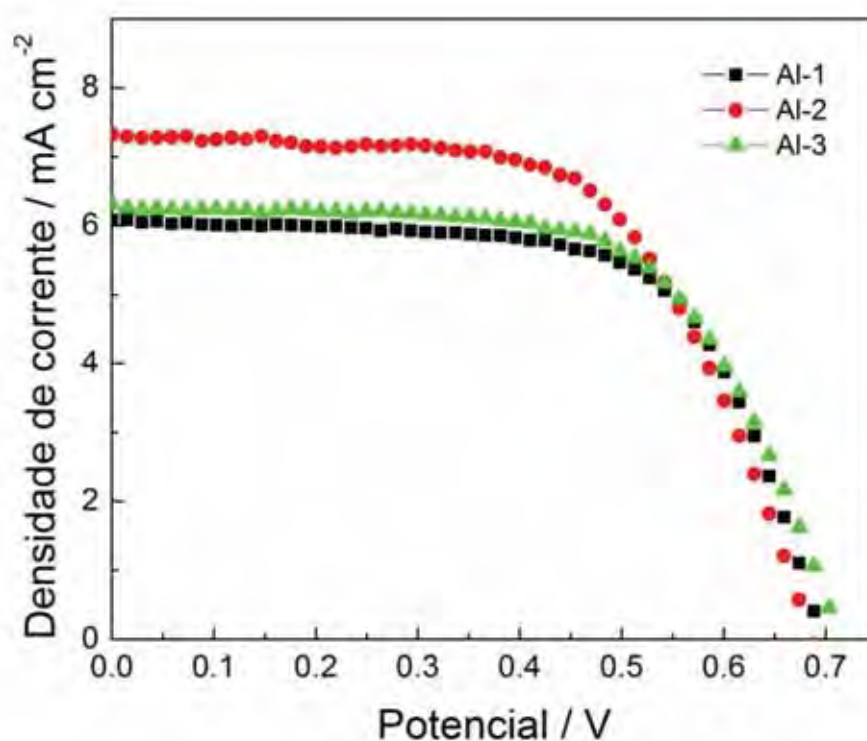


Figura 29. Curvas j - V de três células baseadas em filmes TiO_2 recobertos Al_2O_3 , partindo da solução mais concentrada ($0,15 \text{ mol L}^{-1}$), sob iluminação de 100 mW cm^{-2} .

Tabela 5. Parâmetros relacionados à curva j - V das células com filmes TiO_2 de $10 \mu\text{m}$ de espessura, recobertos com Al_2O_3 .

Amostra	V_{oc} / V	$j_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	FF	$\eta / \%$
Al-1	0,72	6,09	0,70	3,12
Al-2	0,72	7,29	0,63	3,37
Al-3	0,73	6,30	0,66	3,04

Observa-se que as eficiências obtidas com as células nas quais foram empregados anodos de TiO_2 recobertos com Al_2O_3 são inferiores àquelas obtidas com filmes de TiO_2 sem recobrimento. Como já discutido, isso se deve provavelmente à obstrução dos poros do filme de TiO_2 por uma camada espessa (~ 500 nm) de Al_2O_3 , mais pronunciada na superfície do filme. Dessa forma, uma diminuição apreciável da fotocorrente foi observada.

A Figura 30 mostra a imagem do perfil do filme, na qual é possível observar a interface $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A fim de investigar a penetração da camada de Al_2O_3 no filme, foi realizada espectroscopia por energia dispersiva (EDS, sigla em inglês) em diferentes profundidades do filme.

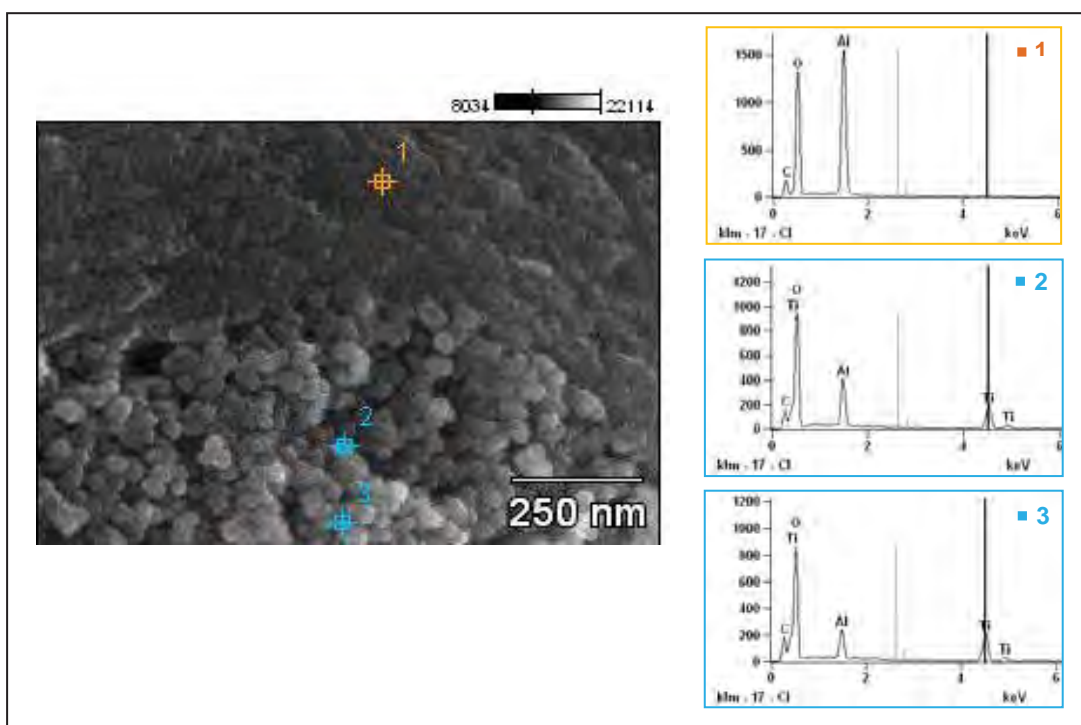


Figura 30. Micrografia obtida por MEV-AR do perfil do filme TiO_2 recoberto com Al_2O_3 e espectros de EDS de diferentes regiões.

Observa-se que o sinal atribuído ao Al (presente na camada de Al_2O_3) diminui conforme a medida é realizada em regiões mais distantes da superfície do filme. No entanto, mesmo em regiões com cerca de 300 nm de distância da camada mais pronunciada de Al_2O_3 ainda se observa a presença de Al, indicando que houve a penetração do Al_2O_3 no filme de TiO_2 além da camada definida na superfície (~ 500 nm). Além disso, o sinal do elemento Al em relação ao Ti diminui conforme se afasta da superfície, ressaltando a não-homogeneidade do recobrimento.

Assim, uma solução mais diluída de Al_2O_3 foi utilizada para recobrir os filmes, pois além de evitar a obstrução dos poros, a camada que envolve as partículas de TiO_2 deve ser bastante fina, uma vez que a banda de condução do Al_2O_3 , além de ser mais elevada que a banda de condução do TiO_2 (fator que é requisito para atuar como barreira de potencial, minimizando a recombinação interfacial), também é mais elevada que o potencial do estado excitado do corante. Assim, a injeção de elétrons do corante para o TiO_2 ocorre por tunelamento através da camada de Al_2O_3 , que por sua vez deve ser fina o suficiente para que o tunelamento ocorra (GANAPATHY; KARUNAGARAN; RHEE, 2010).

4.2.2 Recobrimento menos espesso

Como já discutido anteriormente, a espessura da camada de Al_2O_3 obtida com a solução $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ foi relativamente alta, de forma que houve a obstrução significativa dos poros do filme de TiO_2 e também não foi homogênea, sendo mais pronunciada na superfície. Assim, a solução precursora de Al_2O_3 foi diluída cerca de 20 vezes até a concentração de $0,0075 \text{ mol L}^{-1}$, com o objetivo de diminuir a espessura do recobrimento, evitar a obstrução dos poros e obter uma solução menos viscosa, facilitando a penetração da mesma por todo o filme de TiO_2 . Além disso, a espessura da camada também deve ser fina o suficiente para que ocorra o tunelamento dos elétrons através da camada de Al_2O_3 . A Figura 31 permite a comparação das imagens obtidas por MEV-AR de um filme sem recobrimento e de um filme recoberto com Al_2O_3 a partir da solução $0,0075 \text{ mol L}^{-1}$.

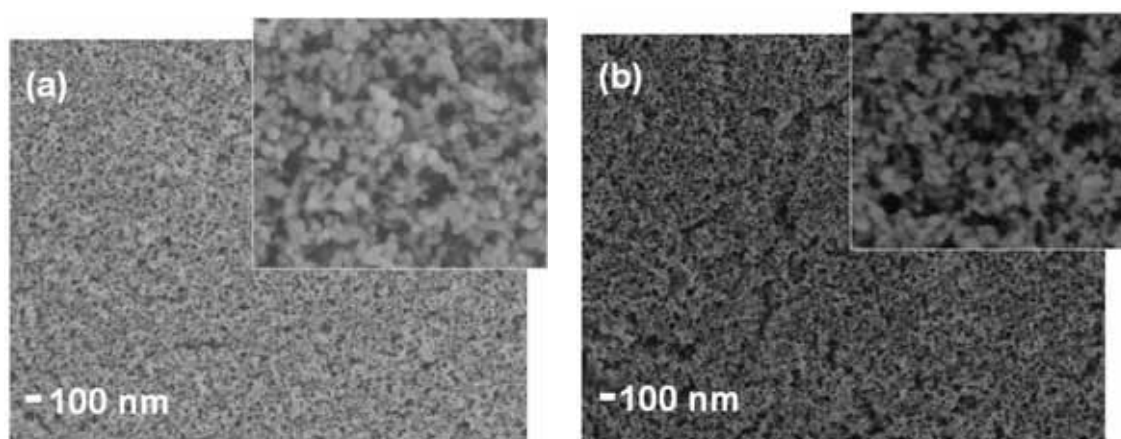


Figura 31. Micrografia obtida por MEV-AR da superfície dos filmes (a) de TiO_2 e (b) de TiO_2 recoberto com Al_2O_3 obtido com a solução mais diluída ($0,0075 \text{ mol L}^{-1}$). Aumento de 30.000 e 150.000 vezes no destaque.

Não se observa diferenças entre os filmes com e sem o recobrimento de Al_2O_3 , de forma que aparentemente a porosidade do filme de TiO_2 não foi afetada pelo recobrimento menos espesso. Para avaliar o efeito desse recobrimento, células solares foram montadas utilizando-se os filmes de TiO_2 recobertos com a fina camada de Al_2O_3 . A Figura 32 mostra a comparação das curvas j - V de duas células nas quais foram empregados anodos de TiO_2 e de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

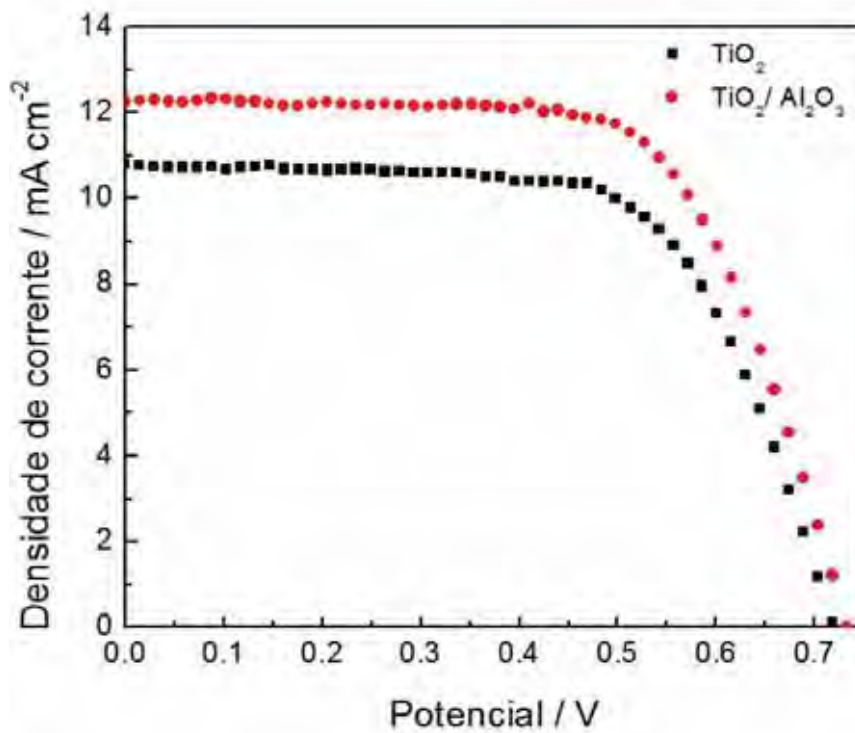


Figura 32. Comparação das curvas j - V de células sob iluminação de 100 mW cm^{-2} baseadas em filmes de TiO_2 sem e com recobrimento de Al_2O_3 , obtido com a solução de $0,0075 \text{ mol L}^{-1}$.

Com a finalidade de obter uma melhor visualização do perfil das curvas, são mostradas na Figura 32 apenas duas curvas de cada sistema (com e sem recobrimento). No entanto, para maior confiabilidade no aumento da eficiência dos dispositivos montados com os filmes de TiO_2 recobertos com uma fina camada de Al_2O_3 , uma série de células foram preparadas e avaliadas. Em todas as medidas, a eficiência foi maior para as células com os filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os parâmetros que representam a média dessas eficiências estão representados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros relacionados à curva j - V de células com filmes de TiO_2 e com filmes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, obtidos com a solução de $0,0075 \text{ mol L}^{-1}$.

Célula	V_{oc} / V	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	FF / %	$\eta / \%$
TiO_2	0,72	10,7	66	5,1
$\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	0,73	12,4	65	5,7

Observa-se que houve, em média, um aumento de 11% na eficiência de conversão de energia das células montadas com os filmes de TiO_2 recobertos com a fina camada de Al_2O_3 . Esse aumento deve ser devido à diminuição dos processos de recombinação dos portadores de carga na interface TiO_2 /eletrólito. Para investigar esse efeito foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância nas células. O gráfico de Nyquist no potencial de $-0,75\text{V}$ pode ser observado na Figura 33.

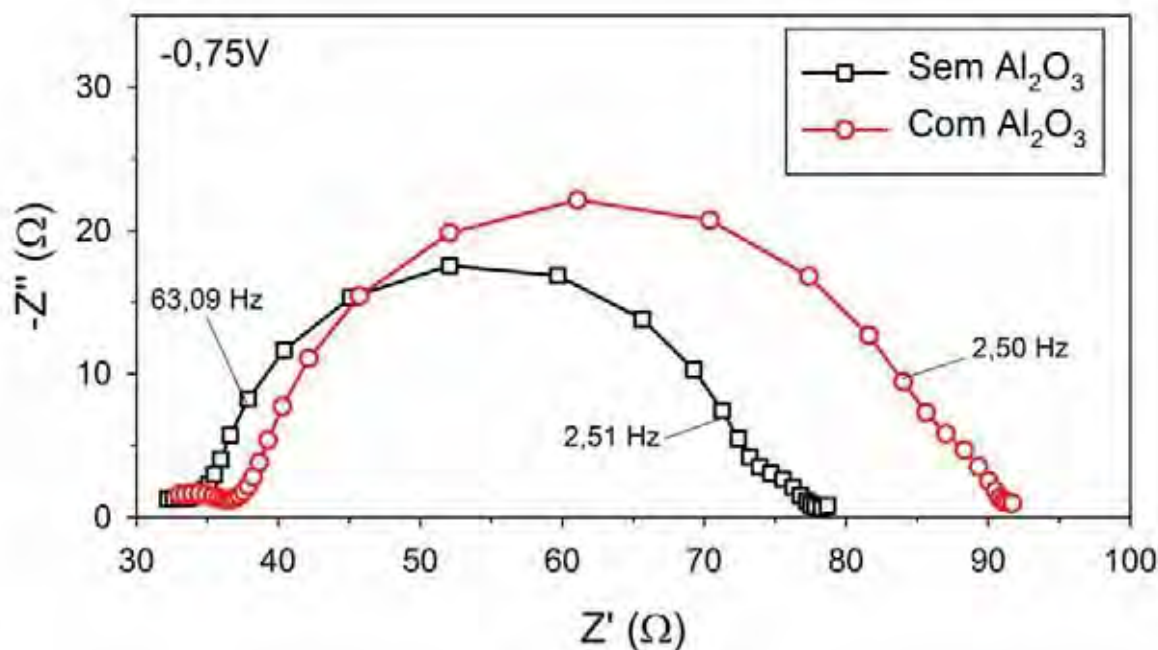


Figura 33. Espectros de impedância eletroquímica realizada próximo ao potencial de circuito aberto ($-0,75\text{V}$) para células baseadas em filmes de TiO_2 sem recobrimento e com recobrimento. Os espectros foram obtidos na ausência de iluminação (escuro).

A Figura 33 permite a visualização do perfil dos espectros de impedância das células estudadas. Em regiões de altas frequências, o primeiro semicírculo representa a resistência e a capacitância do contra eletrodo. Já em frequência intermediária, o semicírculo é referente à resistência de transferência de carga (ou recombinação) em paralelo à capacitância química na

interface semiconductor/eletrólito (FABREGAT-SANTIAGO, et al., 2005). Enquanto que, em baixa frequência, o terceiro semicírculo está relacionado ao processo de difusão no eletrólito. Comparando, qualitativamente, os semicírculos que representam o processo de transferência de carga (R_{tc}) e capacitância química, observa-se que a resistência de transferência de carga é maior nas células montadas com os filmes de TiO_2/Al_2O_3 . Isso mostra que há menor perda de elétrons por recombinação na interface semiconductor/eletrólito, pois R_{tc} é maior.

De fato, o recobrimento das partículas com uma camada fina de Al_2O_3 contribui para a diminuição de perdas por recombinação de cargas na interface TiO_2 /eletrólito, funcionando como uma barreira energética e dificultando o retorno dos elétrons que estão na banda de condução do TiO_2 , diminuindo assim a recombinação destes com o eletrólito (DIAMANT, et al., 2004; DIAMANT, et al., 2003).

Em um gráfico de resistência de recombinação em função do potencial, a inclinação pode ser representada pelo fator de transferência (β) da Equação de Butler-Volmer (FABREGAT-SANTIAGO, et al., 2005).

$$R_{tc} = R_{0,tc} \exp \left[-\beta \frac{qV}{k_B T} \right] \quad (6)$$

A Figura 34a mostra a resistência de transferência de carga em função do potencial aplicado. A transferência direta de elétrons da banda de condução do semiconductor para o par redox é dependente, normalmente, do fator β . Assim, com um menor fator de transferência tem-se como consequência um FF final menor em CSSC. Por outro lado, um menor valor na resistência de transferência de carga implica que o potencial de circuito aberto será reduzido (FABREGAT-SANTIAGO, et al., 2007; LI, et al., 2009). É possível observar que, próximo ao potencial de circuito aberto (0,75 V), a resistência de transferência de carga é ligeiramente maior para a célula com recobrimento. Isto explica a maior j_{sc} para a célula recoberta com Al_2O_3 . Por outro lado, o fator β para as células com e sem Al_2O_3 apresentaram pequena variação (0,41 e 0,39, respectivamente). Desta maneira, pouca variação no FF foi observada (Tabela 6).

Já a Figura 34b compara a capacitância química em função do potencial das células montadas utilizando filmes com e sem recobrimento. Em potenciais mais positivos a capacitância é dominada pela camada de Helmholtz do FTO em contato com o eletrólito. Para as CSSCs com recobrimento, Fig. 34b, há um valor maior na capacitância nessa região. O aumento na capacitância indica que a comunicação elétrica na interface FTO/eletrólito é maior se comparada a CSSC sem recobrimento. Em potenciais intermediários, pode-se

observar nessa faixa, o potencial do eletrodo (V), move elétrons do nível de Fermi (E_{Fn}), com respeito a borda baixa da banda de condução (E_{BC}), no semiconductor mesoporoso (BISQUERT, et al., 2004). Nesse caso a capacitância é a capacitância química devido ao aumento do potencial químico na fase do semiconductor. Ao observar a Fig. 34 tem-se que a capacitância química sofre pouca variação com o recobrimento das nanopartículas de TiO_2 . Basicamente, a capacitância química representa a densidade de estados no TiO_2 . Assim a Fig. 34b representa que a banda de condução na CSSC com camada de barreira oxidada está na mesma região, conseqüentemente o V_{oc} é praticamente o mesmo para as CSSC com e sem recobrimento de Al_2O_3 .

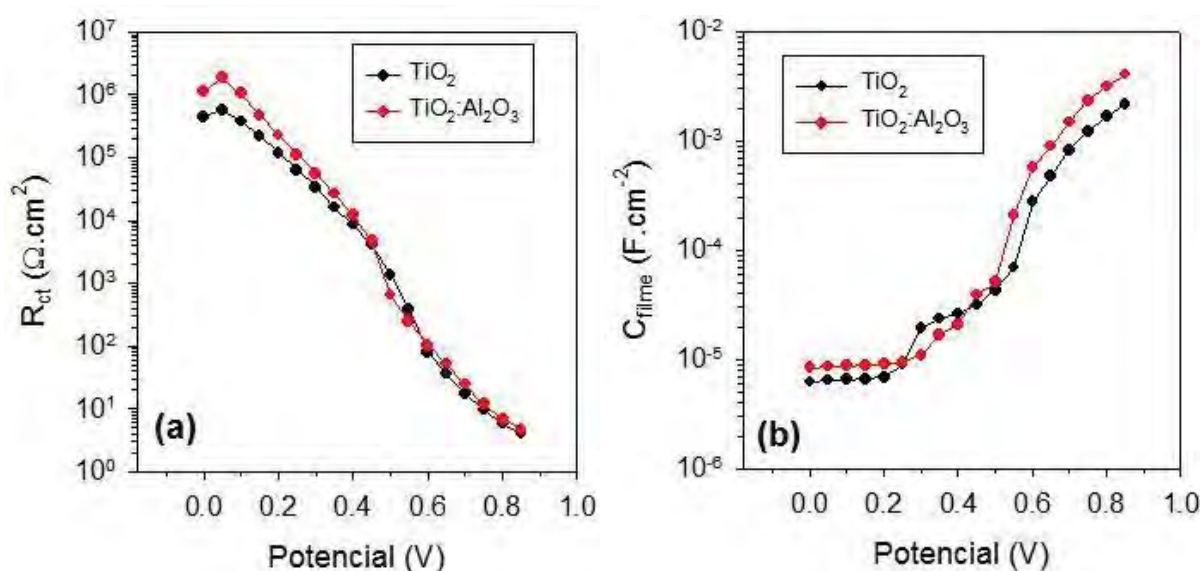


Figura 34. Gráficos de (a) resistência de transferência de carga em função do potencial aplicado e (b) capacitância química em função do potencial, ambos para células com filmes sem e com recobrimento de Al_2O_3 .

Em geral observou-se que o aumento da resistência de transferência de cargas e da capacitância química entre as células comparadas é bastante sutil para se afirmar que é o único fator que contribuiu para o aumento apreciável na eficiência de conversão ($\sim 11\%$).

Há diferentes teorias para explicar o aumento na eficiência devido ao recobrimento de filmes de TiO_2 com Al_2O_3 . Por exemplo, o recobrimento além de minimizar a recombinação interfacial das cargas, o recobrimento pode aumentar a adsorção do corante (cujas extremidades possuem grupos carboxílicos) na superfície das nanopartículas do TiO_2 ocasionado pelo maior caráter básico da camada de Al_2O_3 (WU, et al., 2008).

No presente trabalho foi possível obter, de forma reprodutível, anodos nanoestruturados baseados em TiO_2 com espessura adequada e controlada, alta porosidade e

elevada área superficial. Tais anodos estabeleceram um padrão confiável de comparação com outros anodos modificados. Além disso, realizaram-se recobrimentos com Al_2O_3 , com espessuras diferentes e observou-se um aumento na eficiência de conversão de aproximadamente 11% para os anodos recobertos com Al_2O_3 , quando a espessura do recobrimento foi suficientemente fina, de modo a não obstruir os poros e permitir o tunelamento dos elétrons fotogerados. O aumento na eficiência da conversão global de energia foi atribuído à diminuição da recombinação interfacial eletrodo/eletrólito e a existência de outras contribuições para o aumento observado é uma possibilidade a ser investigada em trabalhos futuros.

4.3 Camadas de barreira

Assim como a recombinação de elétrons fotogerados com as espécies oxidadas no eletrólito requer muita atenção, a recombinação de elétrons do substrato de FTO com as espécies oxidadas do par redox também necessita ser minimizada. Como já comentado anteriormente, o filme semiconductor poroso não recobre totalmente o FTO, deixando áreas de contato direto entre o FTO e o eletrólito. A reação dos elétrons do substrato com as espécies oxidadas do eletrólito é favorecida por conta da alta concentração de elétrons no SnO_2 dopado em relação ao TiO_2 (LIU, et al., 2011; MANCA, et al., 2010).

Dois conjuntos de substratos foram utilizados, sendo um deles FTO recoberto com titânio metálico (Ti) e outro FTO recoberto com óxido de titânio (TiO_2). A camada compacta obtida no final do processo é de TiO_2 para ambos os conjuntos, pois durante o tratamento térmico ocorre a oxidação do Ti metálico em TiO_2 . Dessa forma, o objetivo de utilizar estes dois conjuntos distintos de substratos foi avaliar se o contato elétrico entre as partículas de TiO_2 mesoporoso e as camadas compactas era favorecido ao se utilizar os substratos recobertos com titânio metálico. O TiO_2 mesoporoso utilizado como semiconductor na célula foi obtido a partir da pasta comercial (DSL- 90-T, Dyesol).

Antes da deposição da pasta comercial sobre os substratos estudados, foi preparada uma série de filmes sobre FTO para a obtenção da espessura e da eficiência média de conversão. A espessura média dos filmes foi de $9,0 (\pm 0,6) \mu\text{m}$ e a eficiência média foi de 4,8% com um desvio padrão menor que 0,2 %.

4.3.1 Substrato recoberto com Ti

As camadas de barreira baseadas em titânio metálico utilizadas para este estudo tiveram três diferentes espessuras, como indica a Tabela 7. Assim, a influência da espessura das camadas também foi investigada. As medidas foram realizadas com três amostras de cada espessura para a obtenção de um resultado médio.

Tabela 7. Correlação entre a nomenclatura utilizada para designar os conjuntos de substratos recobertos com titânio metálico e as respectivas espessuras.

Amostra	Espessura / nm
Ti-40	40
Ti-70	70
Ti-100	100

O objetivo na utilização de substratos recobertos com titânio metálico (Ti) era a obtenção de uma camada de barreira com óxido de titânio (TiO_2) no final do processo. Isto porque o esperado é que a camada depositada de titânio metálico fosse totalmente oxidada durante o tratamento térmico do filme, resultando assim em camadas de óxido de titânio na célula completa. No entanto, observou-se que quanto maior a espessura da camada metálica, menor a transparência do substrato após o tratamento térmico, indicando uma oxidação não completa do metal, como pode ser observada na Figura 35.

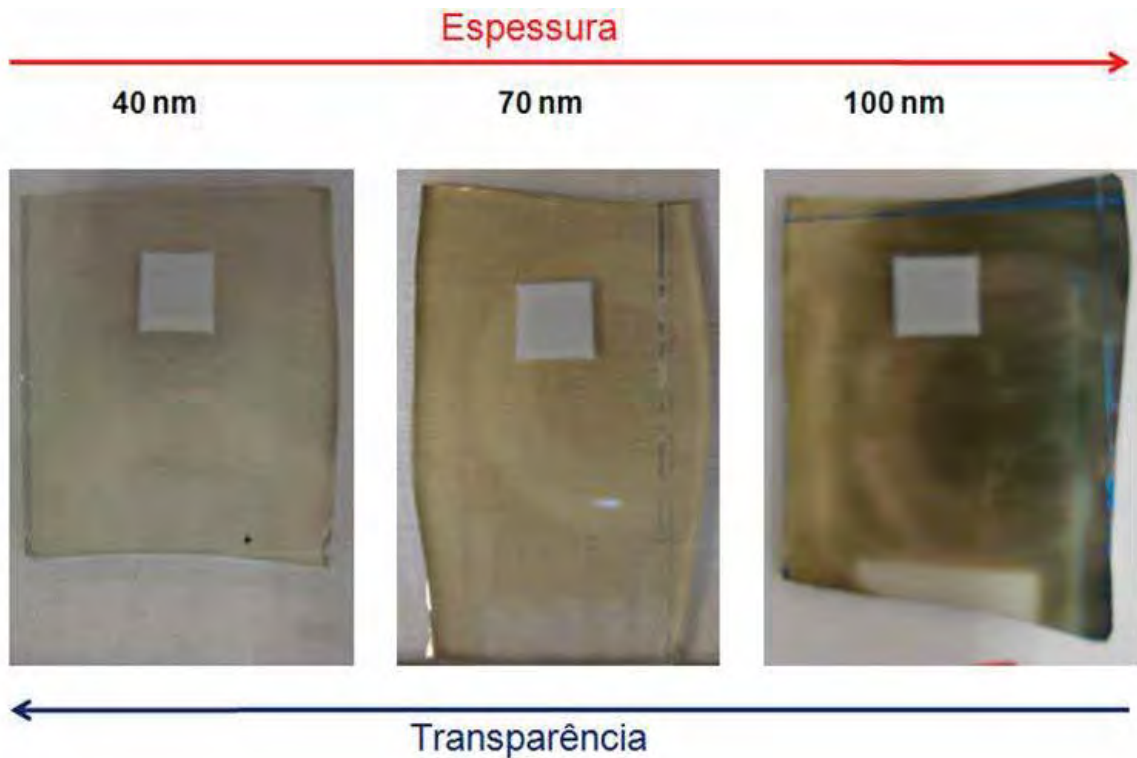


Figura 35. Imagens dos substratos com camadas de Ti após a deposição do TiO_2 mesoporoso e o tratamento térmico do sistema a 450°C por 30 min.

Nas três amostras, um espaço sem recobrimento de Ti foi deixado para que o contato elétrico não fosse prejudicado, o que pode ser observado na parte inferior dos substratos. Observa-se que, para o recobrimento menos espesso (40 nm), o contraste entre a região de contato (apenas FTO) e o restante do substrato (FTO com Ti) é quase imperceptível, indicando que a transparência do FTO praticamente não se alterou com a camada de barreira. Já para os recobrimentos mais espessos (70 e 100 nm) a região de contato pode ser mais facilmente visualizada (na parte inferior dos substratos), indicando a perda de transparência do substrato conforme se aumenta a espessura das camadas.

A perda da transparência do substrato diminui a eficiência de conversão dos dispositivos, uma vez que uma menor fração de luz chega até o filme semicondutor sensibilizado. Além disso, a oxidação incompleta do filme de Ti prejudica o contato elétrico entre o substrato condutor e o filme de TiO_2 mesoporoso, prejudicando a transferência de elétrons do filme semicondutor para o substrato de FTO (CASSAIGNON; KOELSCH; JOLIVET, 2007; SEO, et al., 2011).

Uma possível medida para contornar este problema, propiciando a oxidação completa da camada de Ti mesmo para espessuras maiores, é a realização do tratamento térmico em atmosfera de oxigênio. Outra opção seria a realização de tratamento ácido nos filmes de Ti.

Assim, ácidos fortes como o ácido clorídrico, por exemplo, auxiliam na oxidação da camada de Ti metálico (SEO, et al., 2011).

A Figura 36 mostra as curvas j - V obtidas sob iluminação das células preparadas com e sem recobrimento de Ti sobre o FTO.

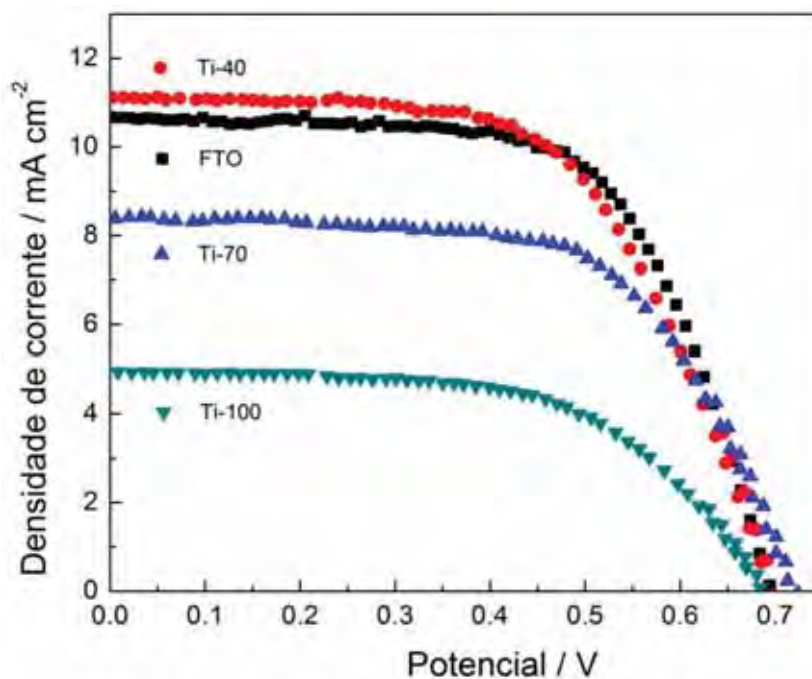


Figura 36. Curvas j - V obtidas sob iluminação de 100 mW cm^{-2} para células sem recobrimento (FTO) e para os recobrimentos de Ti de 40, 70 e 100 nm de espessura, (Ti-40, Ti-70 e Ti-100).

É possível observar que a célula baseada na camada de barreira menos espessa (40 nm) teve um comportamento muito parecido com a célula sem camada de barreira (FTO). Já para as amostras Ti-70 e Ti-100 nm, houve uma considerável diminuição na fotocorrente. Esta queda no valor da corrente foi maior quanto maior a espessura da camada de Ti e pode ser explicada pela oxidação incompleta da camada de Ti que é maior para as maiores espessuras, o que resulta em menor transparência do substrato. Uma baixa transparência do substrato limita a fração de luz que chega ao filme sensibilizado, resultando em uma menor geração de corrente. Além disso, a transferência de elétrons é prejudicada pela oxidação incompleta da camada de Ti, o que é confirmado pelo baixo valor do FF para as amostras Ti-100, indicando baixa oxidação das partículas de Ti (SEO, et al., 2011). A Tabela 8 mostra os parâmetros relacionados às curvas j - V .

Tabela 8. Parâmetros relacionados a curva j vs. V das células FTO, Ti-40, Ti-70 e Ti-100.

Amostra	V_{oc} / V	j_{sc} / mA cm⁻²	FF	η / %
FTO	0,70	10,5	0,64	4,8
Ti-40	0,70	11,1	0,61	4,8
Ti-70	0,71	8,4	0,65	3,9
Ti-100	0,68	4,9	0,62	2,1

Como pode ser observado na Tabela 8, a eficiência das células diminui com o aumento da espessura da camada de titânio. Isto porque, quanto maior a espessura da camada, menor é a transparência do substrato. Somado a isso, tem-se que camadas mais espessas apresentam uma maior dificuldade para a travessia de elétrons foto gerados até o circuito externo.

As mesmas células foram investigadas utilizando-se a espectroscopia de impedância eletroquímica. O gráfico de Nyquist no potencial de -0,75 V pode ser observado na Figura 37.

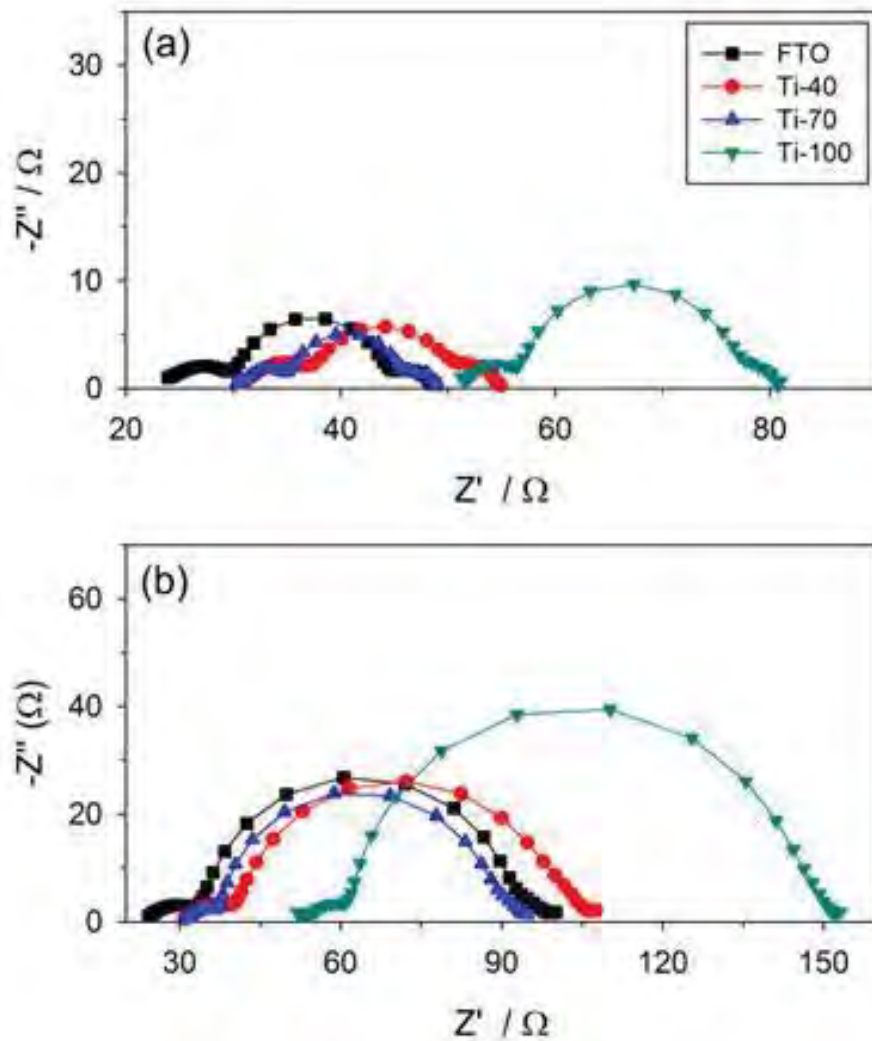


Figura 37. Espectros de impedância eletroquímica realizada próximo ao potencial de circuito aberto (-0,75) para células baseadas em filmes de TiO₂ sobre os substratos FTO, Ti-40, Ti-70 e Ti-100. (a) sob iluminação e (b) no escuro.

O segundo arco (observado em frequência intermediária) corresponde à resistência de transferência de elétrons, bem como à capacitância química. Próximo ao potencial de circuito aberto (-0,75 V), a tendência observada tanto para as medidas sob iluminação quanto para as medidas no escuro é o aumento da resistência de transferência de carga conforme se aumenta a espessura da camada de barreira. Em geral, o V_{oc} para a série metálica é da mesma ordem, sendo que para Ti-70 é maior, porém a eficiência global diminui, com aumento da espessura da camada de barreira para essa série. Por exemplo, Ti-40 tem uma densidade de corrente maior se comparado à amostra sem camada de barreira (FTO), mas a eficiência global é também menor. Essa eficiência menor é devido à tendência de diminuição no fator de preenchimento com aumento da espessura da camada de barreira. A diminuição pode ser explicada pelo aumento na resistência em série com o aumento na espessura da camada de

barreira. Esse fato pode ser evidenciado pelo deslocamento do espectro de impedância (Fig. 37) para a direita. Assim, o aumento da resistência em série provoca a diminuição do FF, diminuindo o desempenho global nas CSSCs (FABREGAT-SANTIAGO, et al., 2007).

Aqui novamente se confirma o efeito prejudicial da oxidação insuficiente da camada de Ti na amostra Ti-100, a qual apresenta maior resistência.

A Figura 38 mostra imagens obtidas por MEV-AR do perfil dos substratos Ti-40, Ti-70 e Ti-100, depois do tratamento térmico.

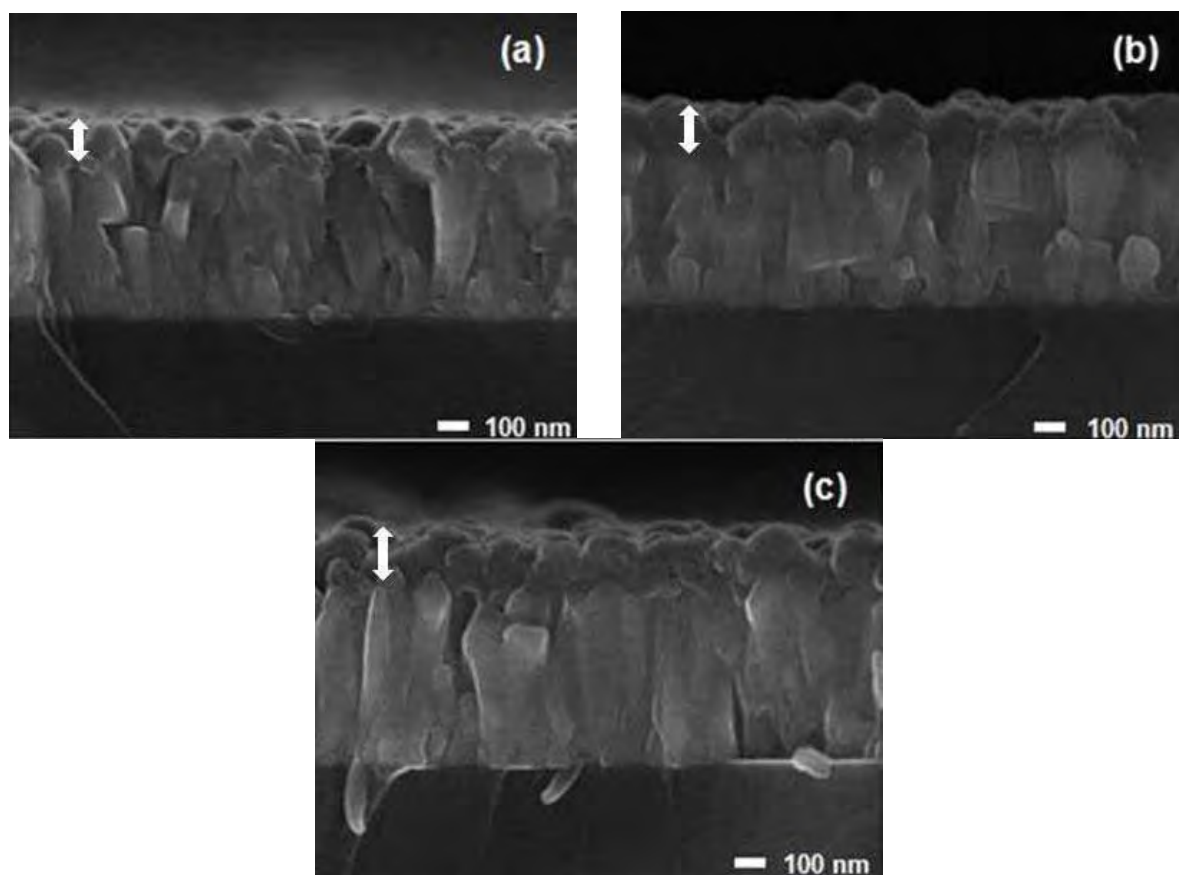


Figura 38. Imagens obtidas por MEV-AR do perfil dos substratos (a) Ti-40, (b)Ti-70 e (c) Ti-100.

A camada de barreira pode ser visualizada na parte superior do substrato (região mais escura em contraste com o FTO). Observa-se uma boa conectividade entre a camada de TiO_2 (formada pela oxidação do Ti durante o tratamento térmico) e o FTO, dificultando inclusive a distinção do limite entre o substrato e a camada compacta. O EDS do perfil do substrato Ti-100 está representado na Figura 39.

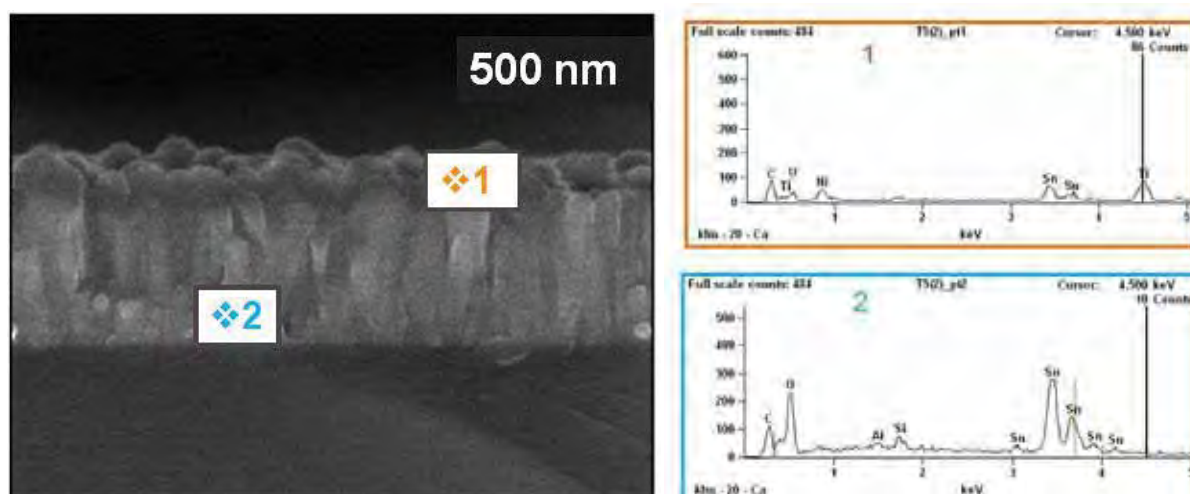


Figura 39. EDS do substrato Ti-100. A superfície do filme está voltada para baixo nesta imagem.

A primeira região analisada (indicada por 1) demonstra a presença de Ti, representando a camada de TiO_2 , embora se verifique picos de Sn do FTO também nesta região. Já a segunda região analisada (indicada por 2) não contém Ti, representando apenas o substrato de FTO. A espessura da camada de Ti depositada por *sputtering*, que era de 40, 70 e 100 nm, aumenta após a oxidação, atingindo espessuras cujos valores são de aproximadamente 50, 90 e 120 nm para as amostras Ti-40, Ti-70 e Ti-100.

4.3.2 Substrato recoberto com TiO_2

As camadas de barreira baseadas em óxido de titânio utilizadas para este estudo tiveram três diferentes espessuras, como indica a Tabela 9. Assim, a influência da espessura das camadas também foi investigada. As medidas foram realizadas com três amostras de cada espessura para a obtenção de um resultado médio.

Tabela 9. Correlação entre a nomenclatura utilizada para designar os conjuntos de substratos recobertos com óxido de titânio e as respectivas espessuras.

Amostra	Espessura / nm
TiO ₂ -50	50
TiO ₂ -85	85
TiO ₂ -120	120

Diferentemente das camadas de barreira que visavam formar TiO_2 por meio da oxidação do Ti metálico, nestes substratos foram depositados TiO_2 diretamente por *sputtering*. Dessa forma a diminuição da transparência do substrato não ocorreu de forma significativa como nas amostras preparadas a partir do Ti metálico. A Figura 40 mostra imagens dos substratos TiO_2 -50, TiO_2 -85 e TiO_2 -120 após a deposição e tratamento térmico do filme semiconductor.

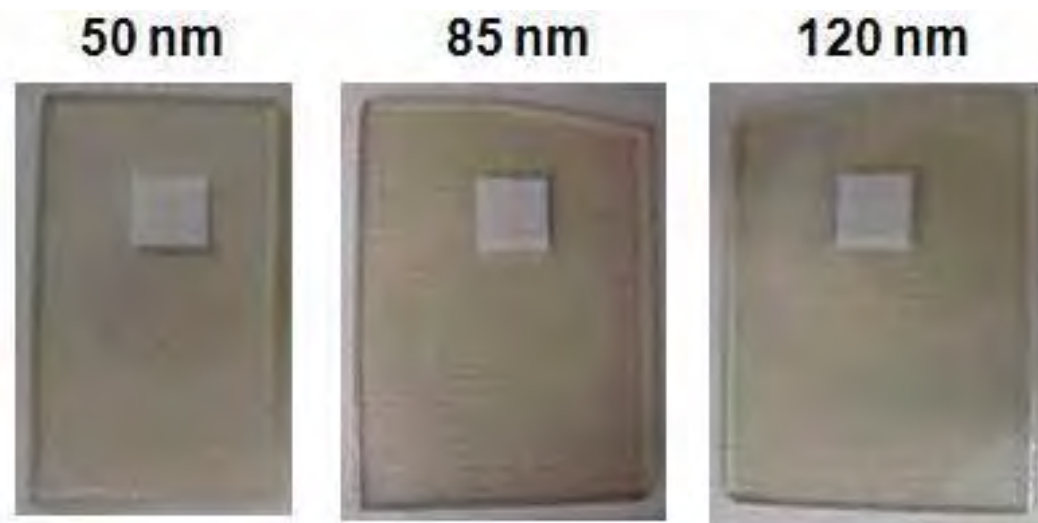


Figura 40. Imagens dos substratos com camadas de TiO_2 após a deposição do TiO_2 mesoporoso seguido de tratamento térmico do sistema a 450°C por 30 min.

Neste caso, a transparência dos substratos também diminuiu conforme se aumentou a espessura da camada de barreira. Ainda é possível visualizar o contraste entre a região de contato (FTO sem recobrimento) e o restante do substrato recoberto com TiO_2 compacto. No entanto, a diminuição da transparência se dá de forma mais discreta quando comparada com os substratos recobertos por Ti metálico.

A Figura 41 mostra imagens obtidas por MEV-AR da superfície do substrato TiO_2 -120, depois do tratamento térmico.

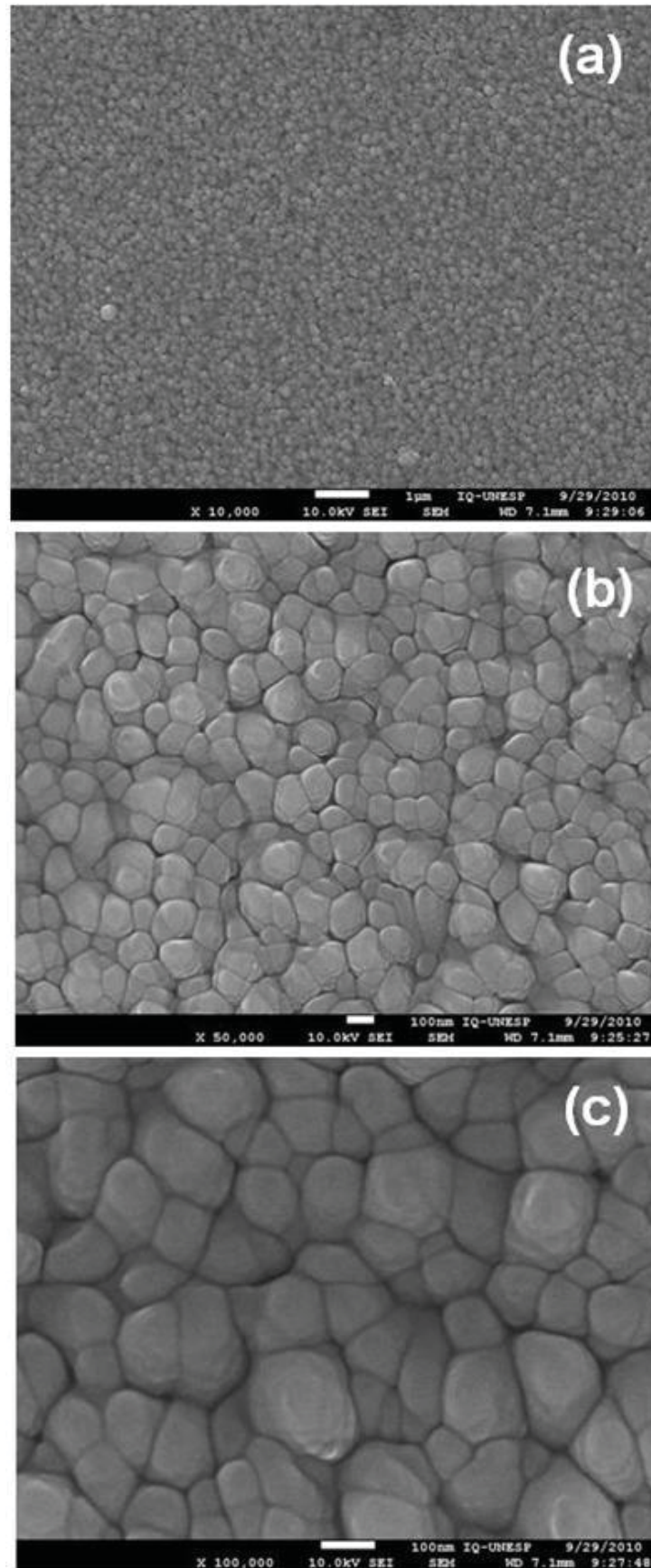


Figura 41. Imagens obtidas por MEV-AR da superfície do substrato TiO₂-120 em diferentes ampliações (a) 10.000 vezes, (b)50.000 vezes e (c)100.000 vezes.

Observa-se um recobrimento homogêneo do TiO_2 sobre a superfície do FTO. Ainda é possível observar o “relevo” da superfície do FTO. A Figura 42 permite visualizar melhor a diferença entre a superfície do FTO sem recobrimento e a superfície recoberta com a camada de 120 nm de TiO_2 .

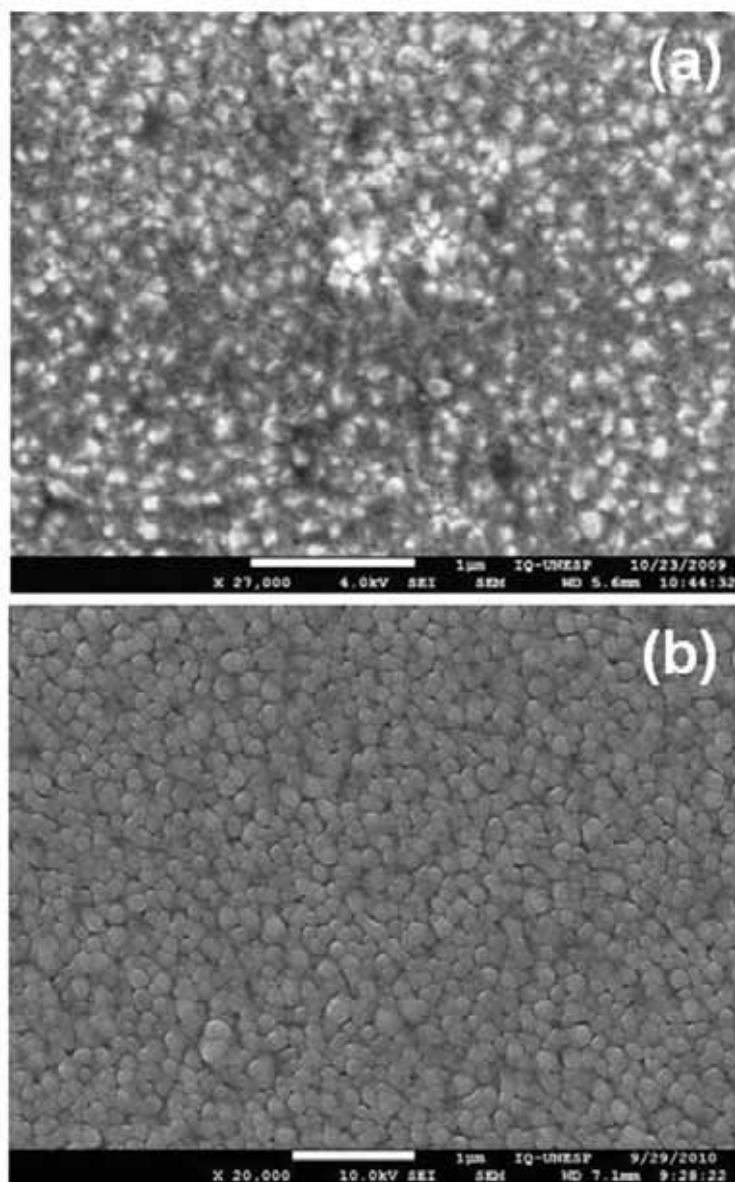


Figura 42. Imagens obtidas por MEV-AR da superfície dos substratos (a) FTO e (b) TiO_2 -120.

Na Figura 42a, que corresponde ao substrato de FTO sem recobrimento, observam-se regiões mais claras, uma vez que o óxido de estanho dopado com flúor possui densidade eletrônica bastante elevada. Já na Figura 42b, que mostra o FTO recoberto com TiO_2 , não se observa a luminosidade característica de materiais condutores, mas é possível visualizar que o

recobrimento manteve os mesmos contornos da superfície do FTO, ou seja, não alterou a forma da superfície do substrato.

Os espectros de EDS do substrato TiO₂-120 estão representados na Figura 43.

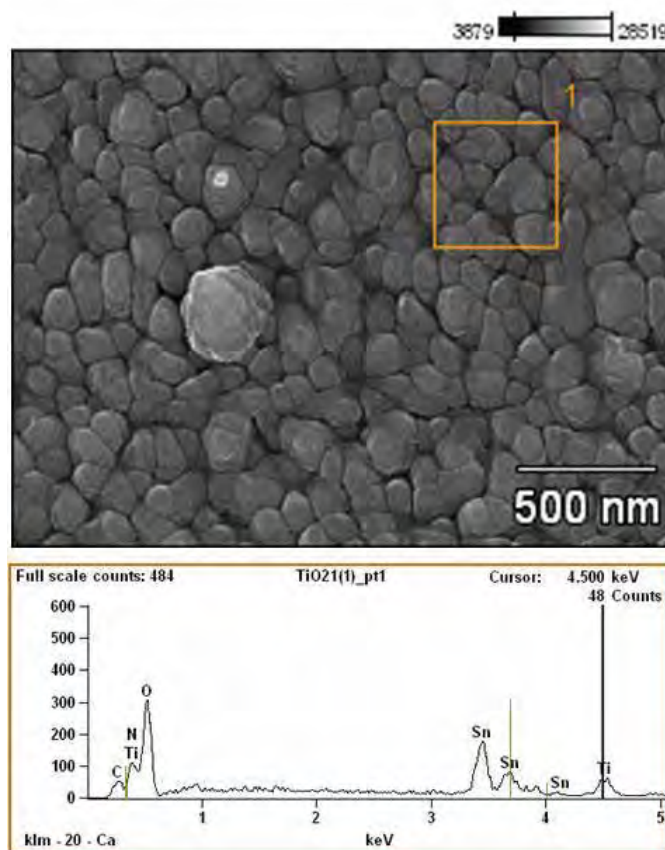


Figura 43. Imagens obtidas por MEV-AR da superfície do substrato TiO₂-120 e o espectro de EDS da região selecionada.

Observa-se que a região da superfície selecionada revela picos referentes ao titânio e ao oxigênio, indicando a presença de TiO₂ na superfície, como era esperado. No entanto, também se observam picos atribuídos ao estanho presente no substrato de FTO.

A Figura 44 mostra as curvas *j-V* para as células baseadas nos substratos FTO, TiO₂-50, TiO₂-85 e TiO₂-120.

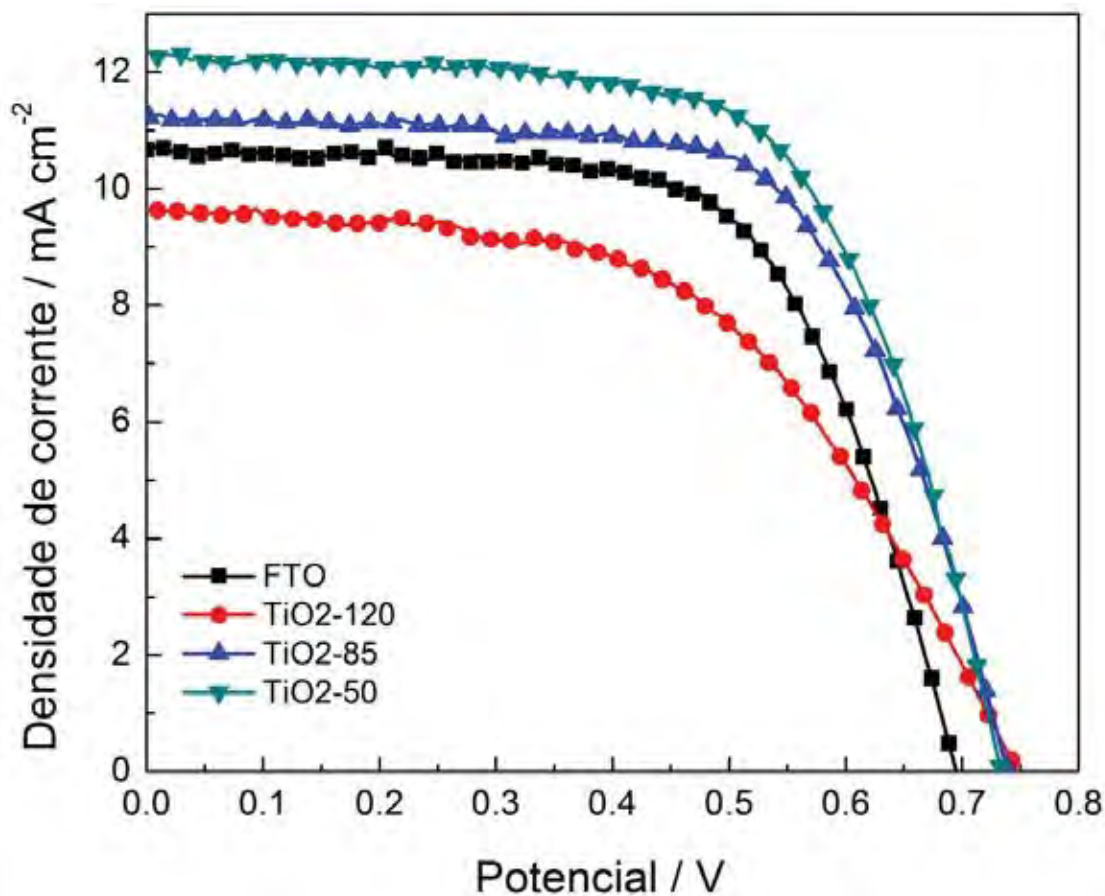


Figura 44. Comparação das curvas j - V para células sem recobrimento de TiO_2 (FTO) e para as células TiO_2 -50, TiO_2 -85 e TiO_2 -120.

Observa-se um aumento na densidade de corrente para as células baseadas nos substratos TiO_2 -50 e TiO_2 -85 quando comparadas às células sem camada de barreira. Já para a célula na qual foi empregado o substrato TiO_2 -120 houve uma queda da corrente fotogerada, sendo que a maior corrente observada foi para a camada de menor espessura (50 nm). A Tabela 10 permite comparar os parâmetros relacionados com a curva j - V .

Tabela 10. Parâmetros relacionados à curva j - V das células FTO, TiO_2 -50, TiO_2 -85 e TiO_2 -120.

Amostra	V_{oc} / V	$j_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	FF	$\eta / \%$
FTO	0,70	10,5	0,65	4,8
TiO_2 -50	0,74	12,6	0,66	6,1
TiO_2 -85	0,74	11,2	0,67	5,5
TiO_2 -120	0,75	9,6	0,54	3,9

Nota-se que a densidade de corrente aumenta cerca de 7% para as células baseadas em TiO_2 -85 e chega a aumentar 20% para as células baseadas em TiO_2 -50. Já para as células baseadas em TiO_2 -120 foi observada uma queda na densidade de corrente. No entanto, houve um aumento no potencial de circuito aberto para todas as camadas de barreira, resultando em um aumento de eficiência de aproximadamente 15% para as células nas quais foram empregadas TiO_2 -85 e de 27% para as células que empregaram TiO_2 -50 como substrato. Uma queda de aproximadamente 19% de eficiência de conversão foi observada para a célula baseada em TiO_2 -120.

O aumento na corrente fotogerada observado para as células baseadas em TiO_2 -50 e TiO_2 -85 é devido à diminuição da recombinação entre elétrons do substrato de FTO com as espécies oxidadas do eletrólito, uma vez que as camadas representam um bloqueio físico para a volta destes elétrons (VESCE, et al., 2010), minimizando processos de recombinação.

No entanto, a célula montada com maior eficiência foi aquela na qual foi utilizada a camada de barreira de menor espessura (50 nm). A eficiência da célula baseada na camada de barreira de 85 nm de espessura também aumentou em relação à célula sem camada de barreira, no entanto este aumento foi menor do que o observado para as células baseadas em TiO_2 -50. Estes resultados mostram que há uma espessura ótima da camada de barreira, na qual se observa o maior aumento da eficiência. O aumento da espessura das camadas pode dificultar não somente o retorno dos elétrons (recombinação), mas também o fluxo de elétrons do semicondutor para o FTO, prejudicando o desempenho da CSSC.

As mesmas células foram investigadas utilizando-se a espectroscopia de impedância eletroquímica. O gráfico de Nyquist no potencial de -0,75 V pode ser observado na Figura 45.

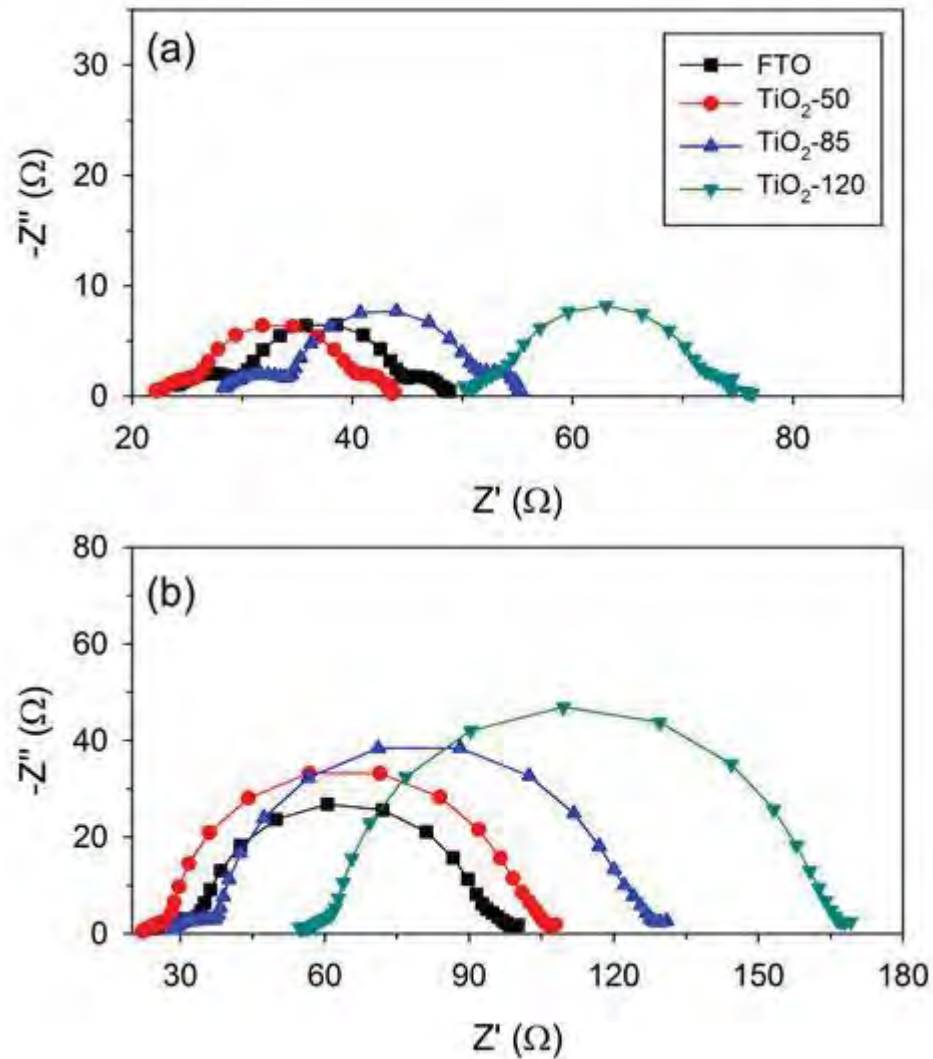


Figura 45. Espectros de impedância eletroquímica realizada próximo ao potencial de circuito aberto (-0,75) para células baseadas em filmes de TiO_2 sobre os substratos FTO, TiO_2 -50, TiO_2 -85 e TiO_2 -120. (a) sob iluminação e (b) no escuro.

Tanto para as medidas sob iluminação quanto para as medidas no escuro observa-se o aumento do segundo arco que ocorre em frequência intermediária conforme se aumenta a espessura da camada de barreira. Isto evidencia que a camada de barreira proporcionou uma diminuição da recombinação na interface FTO/eletrólito e, ao mesmo tempo, aumento na coleta de cargas. Isso corrobora que a diminuição na recombinação provoca o aumento no V_{oc} e j_{sc} . O aumento foi verificado para as células utilizando as duas camadas de barreira menos espessas (50 nm e 85 nm) e não foi observado para a camada mais espessa, pois esta provavelmente também bloqueou a injeção de elétrons provenientes do TiO_2 .

Em suma, a relação entre a eficiência obtida para todas as camadas de barreira e suas respectivas espessuras pode ser observada na Figura 46.

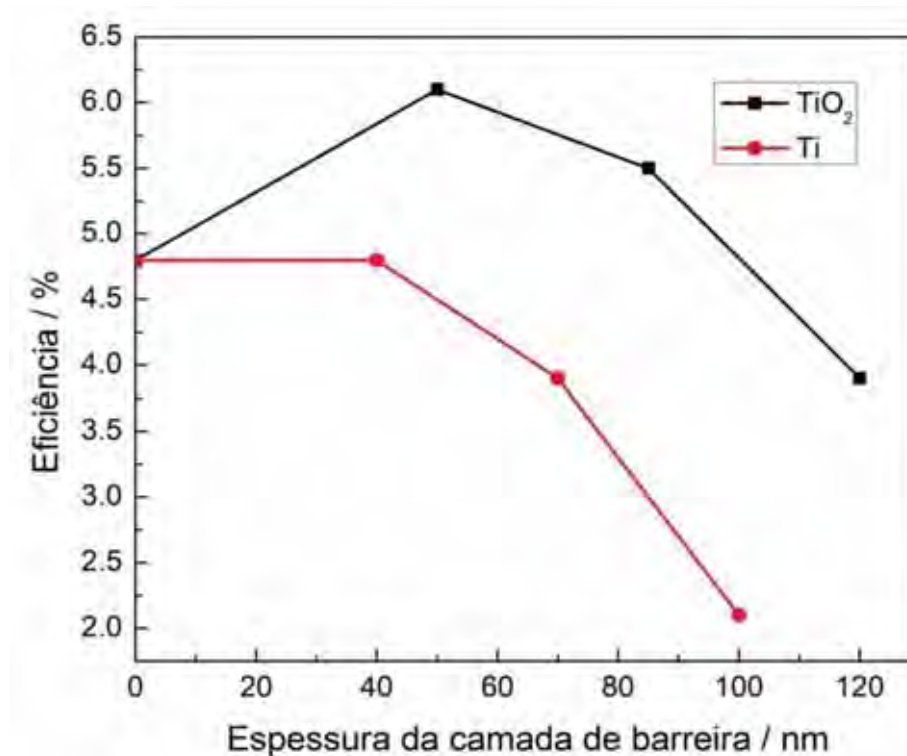


Figura 46. Eficiência das células em função da espessura das camadas de barreira obtidas com Ti e com TiO₂.

Observa-se que para os dois conjuntos de substratos estudados (os recobertos com Ti e os com TiO₂) ocorre uma diminuição da eficiência com o aumento da espessura das camadas de barreira. Como já foi discutido, para a série com Ti metálico, não se observa melhora na eficiência em relação ao FTO, o que pode estar relacionado à oxidação incompleta do substrato, à diminuição da transparência do substrato e ao bloqueio na injeção dos elétrons do semicondutor. Estes fatores são maiores quanto maior é a espessura das camadas de Ti. Já para a série com camada de barreira baseada em TiO₂, observa-se um aumento de eficiência em relação à utilização do substrato de FTO quando se trabalha com espessuras menores (nesse caso, 50 nm e 85 nm), mas a tendência da diminuição da eficiência com o aumento da espessura da camada também é verificada para a amostra com camada de barreira de 120 nm. Desta maneira, o aumento na fotocorrente é mais efetivo ou não com células com camada de barreira, dependendo do transporte de elétrons do TiO₂ para o substrato. Além disso, esse efeito causa o aumento na resistência em série provocando a diminuição do fator de preenchimento, com consequente diminuição do desempenho da célula.

5 CONCLUSÕES

Algumas variáveis que influenciam na eficiência das CSSCs foram estudadas e controladas. A preparação da pasta de TiO_2 , aliada ao método de deposição por *screen-printing*, permitiram a obtenção de filmes com espessuras reprodutíveis (10 μm) assim como o controle da área do filme depositado. Além disso, outras características desejadas para o anodo a ser empregado nas CSSCs foram alcançadas para os filmes preparados, como elevada área superficial, pequeno tamanho de partículas, elevada porosidade e homogeneidade.

Uma vez controladas essas variáveis, foi possível estudar o efeito de camadas de óxido de alumínio sobre o óxido de titânio nas células solares. Quando este recobrimento foi obtido com uma solução precursora de Al_2O_3 mais concentrada, houve uma queda na eficiência de conversão dos dispositivos. Isso ocorreu por conta da obstrução dos poros do anodo com este recobrimento, o que foi verificado com imagens obtidas por MEV-AR.

Observou-se um aumento na eficiência de conversão de aproximadamente 11% para os anodos recobertos com Al_2O_3 quando foi utilizada a solução precursora mais diluída. Tal aumento na conversão global de eficiência foi atribuído à diminuição da recombinação interfacial eletrodo/eletrólito, o que foi reforçado pela espectroscopia de impedância, que demonstrou o aumento da resistência de transferência de carga para as células baseadas nos anodos recobertos.

O estudo do efeito de finas camadas de barreira sobre o substrato de FTO se mostrou mais eficiente para os substratos recobertos com TiO_2 , em relação aos substratos recobertos com Ti metálico, nas condições trabalhadas. Isso provavelmente se deve à diminuição na transparência dos substratos originada pela oxidação incompleta do Ti metálico durante o tratamento térmico, que também prejudica a transferência de elétrons do filme poroso de TiO_2 para o FTO. Uma oxidação completa provavelmente pode ser obtida realizando o tratamento térmico em atmosfera de oxigênio ou ainda realizando tratamento com ácido clorídrico.

Já para os substratos recobertos com TiO_2 , foi observado um aumento da eficiência de conversão dos dispositivos para as menores espessuras empregadas (50 e 85 nm). Esta melhora na eficiência chegou a 15 % para amostras TiO_2 -85 e a 27% para as amostras TiO_2 -50. Este aumento se deve à minimização dos processos de recombinação que ocorrem entre os elétrons do substrato de FTO com as espécies oxidadas do eletrólito, uma vez que esta camada funciona como uma barreira de potencial para o retorno dos elétrons. Foi observada a melhoria da eficiência global de conversão com o aumento da espessura da camada de

barreira. No entanto, há uma espessura limite, a partir da qual ocorre a diminuição da eficiência com o aumento da espessura da camada. Provavelmente o aumento da espessura da camada de barreira dificulta também o fluxo dos elétrons foto gerados que tendem a ir para o circuito externo, ocasionando uma diminuição da densidade de corrente e, como consequência, a diminuição da eficiência de conversão.

6 PERSPECTIVAS

O trabalho desenvolvido abre novas perspectivas de estudos atreladas, principalmente, à possibilidade de investigar diferentes modificações nos anodos para o aumento da eficiência de conversão, uma vez que os dispositivos desenvolvidos se mostraram bastante controlados e reprodutíveis, estabelecendo assim um padrão confiável de comparação com anodos modificados.

A continuação deste trabalho também envolve o estudo mais aprofundado dos efeitos relacionados ao aumento da eficiência de conversão quando empregados anodos recobertos com Al_2O_3 , uma vez que além da redução da recombinação interfacial nos dispositivos, pode estar ocorrendo maior adsorção do corante sensibilizador nos filmes. Essa possibilidade poderia ser investigada por técnicas como espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis), por exemplo.

Outro ponto que este trabalho traz como possibilidade é o estudo de camadas de barreira ainda mais finas (menores que 50 nm) na tentativa de encontrar qual a espessura de TiO_2 sobre o FTO que promove o maior aumento na eficiência de conversão desses dispositivos.

REFERÊNCIAS

- ABAZOVIC, N. D. et al. Photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ particles. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 110, n. 50, p. 25366-25370, Dec. 2006.
- ABBOTT, D. Keeping the energy debate clean: how do we supply the world's energy needs? **IEEE Transactions on Nuclear Science**, Piscataway, v. 98, n. 1, p. 42-66, Jan. 2010.
- ARMAROLI, N.; BALZANI, V. The future of energy supply: challenges and opportunities. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 46, n. 1-2, p. 52-66, Dec. 2007.
- BARBE, C. J. et al. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 80, n. 12, p. 3157-3171, Dec. 1997.
- BESSHO, T. et al. Highly efficient mesoscopic dye-sensitized solar cells based on donor-acceptor substituted porphyrins. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 122, n. 37, p. 6796-6799, Sept. 2010.
- BISQUERT, J. et al. Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 108, n. 24, p. 8106-8118, May 2004.
- BÖHRINGER, C. et al. EU climate policy up to 2020: an economic impact assessment. **Energy Economics**, Amsterdam, v. 31, n. 2, p. S295-S305, Sept. 2009.
- BRAMATTI, D.; BARRETO, F. C. Brasil pode triplicar energia renovável. **Terra Magazine**, São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://terramagazine.terra.com.br/interna/0,,OI1372259-EI6586,00.html>>. Acesso em: 27 abr. 2010.
- BROWN, J.; HENDRY, C. Public demonstration projects and field trials: accelerating commercialisation of sustainable technology in solar photovoltaics. **Energy Policy**, Oxon, v. 37, n. 7, p. 2560-2573, July 2009.
- CAMERON, P. J.; PETER, L. M. Characterization of titanium dioxide blocking layers in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 107, n. 51, p. 14394-14400, Dec. 2003.

CAMERON, P. J.; PETER, L. M. How does back-reaction at the conducting glass substrate influence the dynamic photovoltage response of nanocrystalline dye-sensitized solar cells? **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 109, n. 15, p. 7392-7398, Mar. 2005.

CASSAIGNON, S.; KOELSCH, M.; JOLIVET, J. P. From TiCl_3 to TiO_2 nanoparticles (anatase, brookite and rutile): thermohydrolysis and oxidation in aqueous medium. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 68, n. 5-6, p. 695-700, June 2007.

CASTRO, A. L. et al. Synthesis of anatase TiO_2 nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 10, n. 5, p. 602-606, May 2008.

CHOI, H. et al. Thermally stable nanocrystalline TiO_2 photocatalysts synthesized via sol-gel methods modified with ionic liquid and surfactant molecules. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 18, n. 22, p. 5377-5384, Oct. 2006.

DIAMANT, Y. et al. Core-shell nanoporous electrode for dye sensitized solar cells: the effect of shell characteristics on the electronic properties of the electrode. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 248, n. 13-14, p. 1271-1276, July 2004.

DIAMANT, Y. et al. 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. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 107, n. 9, p. 1977-1981, Mar. 2003.

FABREGAT-SANTIAGO, F. et al. Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 87, n. 1-4, p. 117-131, May 2005.

FABREGAT-SANTIAGO, F. et al. Correlation between photovoltaic performance and impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 111, n. 17, p. 6550-6560, Apr. 2007.

FINKLEA, H. O. Photoelectrochemistry: introductory concepts. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 60, n. 4, p. 1983, Dec. 1983.

FREITAS, J. N. D. et al. The role of gel electrolyte composition in the kinetics and performance of dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 53, n. 24, p. 7166-7172, Oct. 2008.

GANAPATHY, V.; KARUNAGARAN, B.; RHEE, S. W. Improved performance of dye-sensitized solar cells with TiO₂/alumina core-shell formation using atomic layer deposition. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 195, n. 15, p. 5138-5143, Aug. 2010.

GIACOMELLI, G. The energy problem. **Radiation Measurements**, Oxford, v. 44, n. 9-10, p. 707-716, Nov. 2009.

GOETZBERGER, A.; HEBLING, C.; SCHOCK, H. W. Photovoltaic materials, history, status and outlook. **Materials Science and Engineering Reports**, Lausanne, v. 40, n. 1, p. 1-46, Jan. 2003.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, London, v. 414, n. 6861, p. 338-344, Nov. 2001.

GRÄTZEL, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 44, n. 20, p. 6841-6851, Sept. 2005.

GRÄTZEL, M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 42, n. 11, p. 1788-1798, Nov. 2009.

GRÄTZEL, M.; DURRANT, J. R. Dye-sensitised mesoscopic solar cells. In: _____. **Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion**. London: Imperial College Press, 2006. v. 3, cap. 8, p. 503-530.

GUIMARÃES, M. Conferência de Cancún. **Pesquisa Fapesp**, São Paulo, v. 1, n. 179, p. 34-37, jan. 2011.

HUANG, C. Y. et al. The effects of hydrothermal temperature and thickness of TiO₂ film on the performance of a dye-sensitized solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 90, n. 15, p. 2391-2397, Sept. 2006.

ITO, S. et al. Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitised solar cells. **Progress in Photovoltaics**, Sussex, v. 15, n. 7, p. 603-612, Nov. 2007.

KHANNA, P. K.; SINGH, N.; CHARAN, S. Synthesis of nano-particles of anatase-TiO₂ and preparation of its optically transparent film in PVA. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 61, n. 25, p. 4725-4730, Oct. 2007.

KIM, I. D. et al. Ultrasensitive chemiresistors based on electrospun TiO₂ nanofibers. **Nano Letters**, Washington, v. 6, n. 9, p. 2009-2013, Sept. 2006.

KOMP, R. J. **Practical photovoltaics**: eletricity from solar cells. 3rd ed. Michigan: Aatec Publications, 1995. 199 p.

KUANG, D. et al. Application of highly ordered TiO₂ nanotube arrays in flexible dye-sensitized solar cells. **ACS Nano**, Washington, v. 2, n. 6, p. 1113-1116, June 2008.

KUMAR, A.; SANTANGELO, P. G.; LEWIS, N. S. Electrolysis of water at strontium titanate (SrTiO₃) photoelectrodes: distinguishing between the statistical and stochastic formalisms for electron-transfer processes in fuel-forming photoelectrochemical systems. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 96, n. 2, p. 834-842, Jan. 1992.

LEITE, R. C. C. Energia renovável: sonho ou realidade? **Scientific American Brasil Especial**, São Paulo, v. 1, n. 12, p. 87-91, jan. 2005.

LEVY, B. Photochemistry of nanostructured materials for energy applications. **Journal of Electroceramics**, Dordrecht, v. 1, n. 3, p. 239-272, Nov. 1997.

LI, T. C. et al. Surface passivation of nanoporous TiO₂ via atomic layer deposition of ZrO₂ for solid-state dye-sensitized solar cell applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 113, n. 42, p. 18385-18390, Sept. 2009.

LIN, C. et al. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells by an Al₂O₃ charge-recombination barrier formed by low-temperature atomic layer deposition. **Journal of Materials Chemistry**, Cambs, v. 19, n. 19, p. 2999-3003, Nov. 2009.

LIU, Y. et al. Efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells by interfacial modification of conducting glass/mesoporous TiO₂ using a novel ZnO compact blocking film. **Journal of Power Sources**, Lausanne, v. 196, n. 1, p. 475-481, Sept. 2011.

LONGO, C.; FREITAS, J.; DE PAOLI, M-A. Performance and stability of TiO₂/dye solar cells assembled with flexible electrodes and a polymer electrolyte. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, Lausanne, v. 159, n. 1, p. 33-39, June 2003.

MANCA, M. et al. Charge recombination reduction in dye-sensitized solar cells by means of an electron beam-deposited TiO₂ buffer layer between conductive glass and photoelectrode. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 518, n. 23, p. 7147-7151, Sept. 2010.

MARQUES, F. Discórdia em Copenhague. **Pesquisa FAPESP**, São Paulo, v. 1, n. 167, p. 28-31, jan. 2010.

MUNIZ, E. C. et al. Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells. **Ceramics International**, Oxon, 2011. In Press.

NOGUEIRA, A. F.; DURRANT, J. R.; PAOLI, M. A. D. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte. **Advanced Materials**, Berlin, v. 13, n. 11, p. 826-830, June 2001.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, London, v. 353, n. 6346, p. 737-740, Oct. 1991.

PALOMARES, E. et al. Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 125, n. 2, p. 475-482, Jan. 2002.

PARRA, R. et al. Reaction pathway to the synthesis of anatase via the chemical modification of titanium isopropoxide with acetic acid. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 20, n. 1, p. 143-150, Nov. 2007.

PATROCINIO, A. O. T.; PATERNO, L. G.; IHA, N. Y. M. Role of polyelectrolyte for layer-by-layer compact TiO₂ films in efficiency enhanced dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 114, n. 41, p. 17954-17959, Oct. 2010.

RANI, S. et al. Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 92, n. 12, p. 1639-1645, Dec. 2008.

SEO, H. et al. Method for fabricating the compact layer in dye-sensitized solar cells by titanium sputter deposition and acid-treatments. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 95, n. 1, p. 340-343, Jan. 2011.

SERVICE, R. F. Is it time to shoot for the sun? **Science**, Washington, v. 309, n. 1, p. 548 - 551, July 2005.

SHANMUGAM, M.; BAROUGH, M. F.; GALIPEAU, D. Effect of atomic layer deposited ultra thin HfO₂ and Al₂O₃ interfacial layers on the performance of dye sensitized solar cells. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 518, n. 10, p. 2678-2682, Mar. 2010.

SOGA, T. Fundamentals of solar cell. In:_____. **Nanostructured materials for solar energy conversion**. Nagoya: Elsevier Science, 2006. v. 1, cap. 1, p. 3-44.

SOMMELING, P. M. et al. Influence of a TiCl_4 post-treatment on nanocrystalline TiO_2 films in dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 110, n. 39, p. 19191-19197, Oct. 2006.

SPITLER, M. T. Dye photo-oxidation at semiconductor electrodes: a corollary to spectral sensitization in photography. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 60, n. 4, p. 330-332, June 1983.

STREETMAN, B. G.; BANERJEE, S. K. Energy bands and charge carriers in semiconductors. In:_____. **Solid state electronic devices**. New Jersey: Prentice Hall, 2006.

SUN, P. et al. Synthesis and characterization of TiO_2 thin films coated on metal substrate. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 256, n. 10, p. 3170-3173, Mar. 2010.

VESCE, L. et al. Optimization of nanostructured titania photoanodes for dye-sensitized solar cells: study and experimentation of TiCl_4 treatment. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 356, n. 37-40, p. 1958-1961, Aug. 2010.

VILLANUEVA-CAB, J.; OSKAM, G.; ANTA, J. A. A simple numerical model for the charge transport and recombination properties of dye-sensitized solar cells: a comparison of transport-limited and transfer-limited recombination. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 94, n. 1, p. 45-50, Jan. 2010.

WANG, Q. et al. Characteristics of high efficiency dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 110, n. 50, p. 25210-25221, Nov. 2006.

WEI, M. et al. Highly efficient dye-sensitized solar cells composed of mesoporous titanium dioxide. **Journal of Materials Chemistry**, Cambs, v. 16, n. 13, p. 1287-1293, May 2006.

WERNER, A.; ROOS, A. Condensation tests on glass samples for energy efficient windows. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 91, n. 7, p. 609-615, Apr. 2007.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, Washington, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, Dec. 1972.

WU, S. et al. Improvement in dye-sensitized solar cells employing TiO₂ electrodes coated with Al₂O₃ by reactive direct current magnetron sputtering. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 182, n. 1, p. 119-123, July 2008.

YU, J. G. et al. Effects of calcination temperature on the photocatalytic activity and photo-induced super-hydrophilicity of mesoporous TiO₂ thin films. **New Journal of Chemistry**, Cambs, v. 26, n. 5, p. 607-613, Feb. 2002.