



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

✉ Av. Brasil Sul, 56

☎ (18) 3743 - 1960

15385-000 – Ilha Solteira – SP

Síntese, Caracterização e Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Fotovoltaicas

Synthesis, Characterization, and Application of Titanium Dioxide in Photovoltaic Cells

Trabalho apresentado à Universidade Estadual Paulista como parte das exigências para progressão funcional para Professor Associado.

Nome: Fernando Rogério de Paula

Data de defesa: 23 de julho de 2018

ILHA SOLTEIRA

Julho 2018

Sumário

Introdução	5
Revisão Bibliográfica	7
Células Fotovoltaicas.....	7
Parâmetros de Caracterização de Células Fotovoltaicas.....	10
Polímeros Condutores.....	11
Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	12
Síntese Eletroquímica do TiO ₂	15
Materiais e Métodos.....	17
Preparação das amostras	17
Decapagem do ITO	17
Eletr deposição dos Filmes de TiO ₂	18
Preparação dos dispositivos fotovoltaicos.....	20
Caracterização das Amostras.....	21
Difração de Raios – X	21
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	21
Microscopia Confocal.....	21
Caracterização das Células Fotovoltaicas	22
Resultados e Discussão.....	23
Difração de raios-X	23
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	24
Microscopia Confocal	26
Eficiência do Dispositivo Fotovoltaico	28
Conclusão	31
Referências Bibliográficas	33

Síntese, Caracterização e Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Fotovoltaicas

Resumo: A pesquisa em células fotovoltaicas é extremamente atual e de grande importância, pois se vive um momento de transição entre a utilização de recursos energéticos fósseis e de fontes energéticas renováveis. Contudo, apesar do crescimento da utilização de células fotovoltaicas como fonte geradora de energia elétrica renovável, a expansão do uso da mesma de forma mais intensiva esbarra no custo de produção. Este custo, entretanto, vem baixando rapidamente nos últimos anos devido principalmente às pesquisas em novos materiais ativos de células fotovoltaicas. Atualmente a rápida e recente expansão do uso de materiais orgânicos como elementos ativos em células fotovoltaicas colocam os polímeros condutores conjugados entre os materiais mais promissores. Dentro deste contexto, neste trabalho, foram desenvolvidas células fotovoltaicas híbridas orgânicas/inorgânicas utilizando o P3HT como camada ativa e o TiO_2 como aceptor de elétrons fotogerados. Os resultados obtidos com a microscopia confocal em filmes de TiO_2 /P3HT mostraram que o filme de TiO_2 atua efetivamente como aceptor de elétrons no processo de dissociação do éxciton. Este comportamento foi confirmado pela medida da eficiência das células fotovoltaicas. O filme de TiO_2 obtido com o potencial de eletrodeposição de 1,00 V foi o que apresentou a maior eficiência, entorno de 0,76 %.

Palavras-Chave: Células Fotovoltaicas, Dióxido de Titânio, Energia Renovável, Polímeros Condutores.

Synthesis, Characterization, and Application of Titanium Dioxide in Photovoltaic Cells

Abstract: Research in photovoltaic cells is highly current and of great importance, as there is a moment of transition between the use of fossil energy resources and renewable energy sources. However, despite the growth in the use of photovoltaic cells as a source of renewable electrical energy, the expansion of its use in a more intensive way comes up against the cost of production. This cost, however, has been decreasing rapidly in recent years, mainly due to research into new active materials for photovoltaic cells. Currently, the rapid and recent expansion of organic materials as active elements in photovoltaic cells places conjugated conductive polymers among the most promising materials. This work developed hybrid organic/inorganic photovoltaic cells using P3HT as the active layer and TiO_2 as an acceptor of photogenerated electrons. The results obtained with confocal microscopy on TiO_2 /P3HT films showed that the TiO_2 film effectively acts as an electron acceptor in the exciton dissociation process. This behavior was confirmed by measuring the efficiency of photovoltaic cells. The TiO_2 film obtained with the electrodeposition potential of 1.00 V showed the highest efficiency, around 0.76%.

Keywords: Photovoltaic Cells, Titanium Dioxide, Renewable Energy, Conducting Polymers.

Síntese, Caracterização e Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Fotovoltaicas.

Introdução

Nas últimas décadas, o crescimento da economia global, principalmente nos países em desenvolvimento, tem levado a um aumento do consumo de energia com graves consequências à natureza. Isso ocorre porque a maioria dos países tem como modelo energético a combustão de recursos fósseis, tais como petróleo, gás natural, carvão, etc. Dentre as consequências ao meio ambiente, proveniente do consumo de combustíveis fósseis, tem-se, por exemplo, a contaminação do ar por gases e materiais particulados advindos da queima destes combustíveis. Essa contaminação gera uma série de impactos à saúde humana e ao meio ambiente. Já a energia nuclear, outra fonte utilizada, é recusada por grande parte da população devido aos riscos de acidentes nucleares, segurança operacional e ameaça à saúde. Além disso, a eliminação dos resíduos gerados é ainda um problema sem solução.

No Brasil o modelo energético é sustentado pela energia elétrica gerada a partir de usinas hidrelétricas, as quais respondem por cerca de 90% da matriz energética do país (1). Apesar do impacto ambiental, proveniente da inundação provocada pela criação do reservatório de água, este modelo energético apresenta vantagens, como, por exemplo, a de não poluir o meio ambiente, custo baixo de operação e pode ser uma fonte renovável de energia. Infelizmente o aumento da demanda por energia elétrica e a sazonalidade do período das chuvas podem levar este sistema ao colapso em poucos anos. Este fato é uma realidade nos dias de hoje.

Diante dos problemas atuais e dos que ocorrerão em um futuro breve a estes modelos energéticos, a busca por uma fonte de energia ecologicamente correta tem se tornado um desafio em nível mundial. Nesse sentido a energia solar tem se destacado (os avanços são mostrados na Fig.01). Ela, aliás, tem

sido chamada por muitos como a fonte de energia do futuro, uma vez que não polui e é praticamente inesgotável, pois a Terra recebe do sol em um único dia a energia necessária para suprir a demanda mundial em um ano (2).

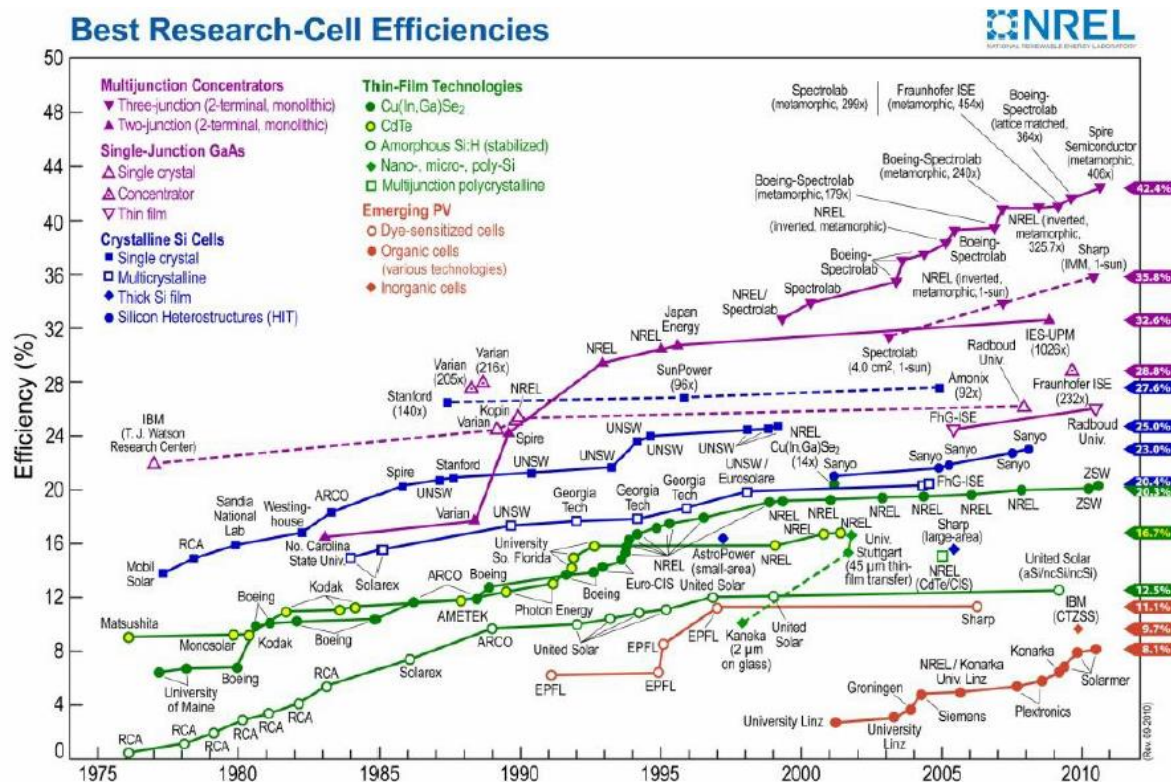


Figura 01: Principais avanços na eficiência das células solares no período de quase quarenta anos (3).

Se a mesma corresponder às previsões dos estudiosos, isto é, se ela vier a se tornar realmente a energia do futuro, o Brasil poderá se considerar um país privilegiado, pois geograficamente grande parte do país tem um bom posicionamento para a coleta de energia solar, pois se encontra na zona tropical e equatorial, tendo, portanto, um das áreas de maior incidência de luz solar. Apesar deste aspecto positivo, no Brasil, muito pouco desta energia é aproveitada e uma das principais razões é a falta de investimento em pesquisas que tornem esta tecnologia comercialmente viável. Dentro deste contexto, a pesquisa e o desenvolvimento de materiais que possam melhorar o rendimento destes dispositivos fotovoltaicos tornam-se cada vez mais urgente. Dentre a ampla gama de possíveis materiais a serem utilizados, é importante destacar o dióxido de titânio (TiO_2). Esse semiconductor óxido

apresenta-se em diferentes formas cristalográficas, cada qual adequada para diferentes aplicações. Por isso, entre outros aspectos, este trabalho faz uma investigação das propriedades finais de filmes de TiO_2 , depositados eletroquimicamente, com o objetivo de avaliar a viabilidade do seu uso em células fotovoltaicas.

Neste contexto, os filmes de TiO_2 serão obtidos via síntese eletroquímica e posteriormente tratados termicamente para se obter a fase cristalográfica anatase. Essa fase será monitorada via difração de raios-X. Já a camada ativa de P3HT será depositada sobre a superfície do filme de TiO_2 por spin coating. Posteriormente, as camadas ativas da heterojunção ($\text{TiO}_2/\text{P3HT}$) resultante será excitada com a utilização de um laser. A dinâmica de relaxação será avaliada com a utilização da Microscopia Confocal de Florescência de Varredura Laser (LSCM). Nesta medida, a eficiência do TiO_2 como um aceptor de elétrons é avaliada pela medida de fluorescência. Quanto menor a fluorescência, comparada com uma região com apenas o filme de P3HT, maior será a taxa de dissociação do éxciton e, conseqüentemente, maior será a transferência de carga do P3HT para o TiO_2 . Após esta caracterização dispositivos fotovoltaicos utilizando a junção $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ serão produzidos e suas eficiências serão determinadas.

Revisão Bibliográfica

Células Fotovoltaicas

Células fotovoltaicas, na maioria das vezes, são compostas de silício cristalino e este fato acaba acarretando um aumento no custo de produção. Para reduzir esse custo vem sendo estudada a utilização de células fotovoltaicas compostas de semicondutores orgânicos, em especial as que utilizam polímeros condutores (4).

O princípio de funcionamento de uma célula fotovoltaica é semelhante ao de um diodo emissor de luz (LEDs) (Fig.02-esquerdo), mas de forma inversa. Em um LED, um elétron é injetado do eletrodo de baixa função trabalho (catodo), gerando uma vacância (buraco) como forma de balanceamento no eletrodo de alta função trabalho (anodo). Em algum ponto entre os dois eletrodos, o elétron e o buraco se recombinam e, com isso, resulta em emissão de luz (5) (6) (7). Já em dispositivos fotovoltaicos (Fig.02-direito) onde o objetivo é a geração de energia, ocorre o processo inverso, onde o éxciton (par elétron-buraco ligado) é formado através da absorção de um fóton. A dissociação do éxciton gera entre os eletrodos uma corrente, o processo é mostrado na Fig.02 (4) (8).

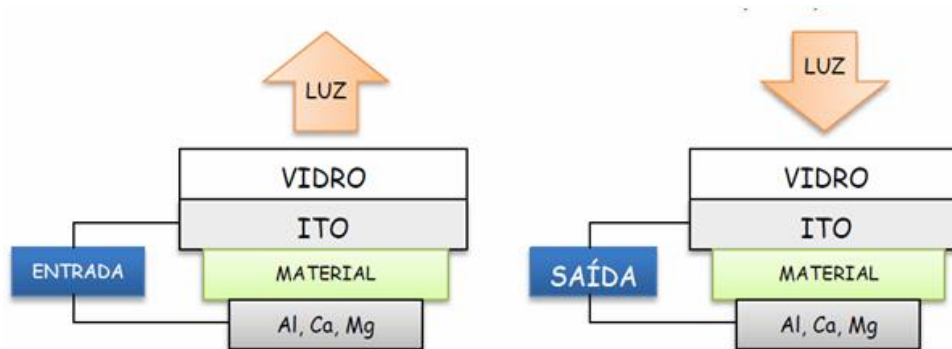


Figura 02: Representação esquemática de um LED (esquerda) e uma típica célula fotovoltaica (direita). Em ambos os casos um material orgânico é colocado entre dois eletrodos. Nas células fotovoltaicas normalmente elétrons são coletados no eletrodo metálico e buracos são coletados no eletrodo ITO. No LED, elétrons são introduzidos no eletrodo metálico (catodo), que recombina com buracos introduzidos no eletrodo ITO (anodo).

Quando a luz é absorvida, um elétron é promovido do orbital de mais alta energia ocupado (HOMO) para o orbital de mais baixa energia desocupado (LUMO) formando um éxciton. Em uma célula fotovoltaica este processo é seguido pela dissociação do éxciton em portadores de carga livres que são coletados nos eletrodos antes que haja recombinação. Para que ocorra o deslocamento dos portadores de carga é necessário um campo elétrico que é promovido pela diferença das funções trabalho dos eletrodos. Esta diferença é a razão pela qual o fluxo de elétrons ocorre do eletrodo com menor função

trabalho para o de maior função trabalho. Este fenômeno é chamado de retificação.

Um tipo simples de células fotoelétricas orgânicas é a chamada single layer (camada simples). Este tipo de célula fotovoltaica possui uma estrutura de camadas planas, a qual a camada orgânica, ativa, é colocada entre dois eletrodos com funções trabalho diferentes, sendo que um deles é transparente, normalmente se usa ITO (óxido de índio e estanho). Sua eficiência é limitada por diversos fatores, como curta difusão do éxciton (10 nm) e baixa mobilidade dos portadores de carga (4) (9).

Com o intuito de minimizar os efeitos do baixo comprimento de difusão do éxciton, as células fotovoltaicas orgânicas podem ser preparadas de forma que elas contenham heterojunções, ou seja, as mesmas são compostas por dois tipos de materiais de afinidades eletrônicas distintas. Desta forma, pode-se facilitar a dissociação do éxciton, pois o elétron é coletado pelo material de alta afinidade eletrônica e o buraco pelo material de baixa afinidade eletrônica, Fig.03 (3).

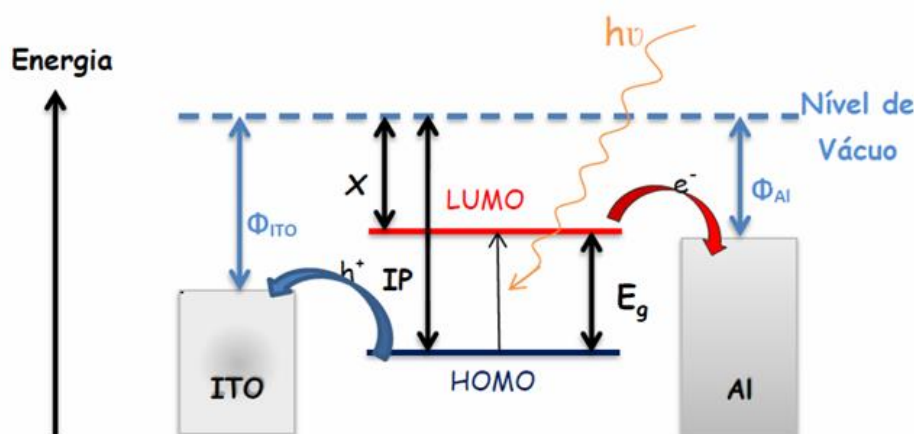


Figura 3: Diagrama do nível de energia de uma celular fotovoltaica. Com a absorção de um fóton incidente um elétron é promovido para o LUMO e um buraco para o HOMO. Em seguida os elétrons e os buracos são coletados nos eletrodos. Φ : função trabalho, χ : afinidade eletrônica, IP : potencial de ionização, E_g : band gap (3).

Nesses tipos de células fotovoltaicas de heterojunções, materiais semicondutores, como o TiO_2 , vêm tendo uma atenção especial por possuírem

um alto índice de refração, uma boa constante dielétrica, por serem transparentes na região do visível e, principalmente, por serem aceptores de elétrons (possuem alta afinidade eletrônica). Células fotovoltaicas deste tipo são chamadas de células fotovoltaicas híbridas porque além de utilizar um material inorgânico comoceptor de elétrons, utiliza um material orgânico como doador de elétrons, neste caso o polímero mais utilizado é o poli(3-hexiltiofeno) regiorregular (P3HT-RR).

Parâmetros de Caracterização de Células Fotovoltaicas

A caracterização dos dispositivos é feita pela obtenção da fotocorrente. Neste processo são obtidos parâmetros tais como I_{SC} (corrente de curto-circuito), V_{OC} (tensão de circuito aberto), potência do dispositivo, FF (fator de preenchimento), IPCE (*Incident Photon Conversion Efficiency*) e eficiência.

A potência experimental do dispositivo pode ser medida calculado o produto $I_{SC} \cdot V_{OC}$. O FF é a razão entre a potência máxima e a potência experimental, Eq.01.

$$FF = \frac{I_{m\acute{a}x} V_{m\acute{a}x}}{I_{SC} V_{OC}} \quad 01$$

A potência máxima é aquela onde o produto $I \cdot V$ atinge seu maior valor. Graficamente, o FF é a razão entre as áreas do triângulo de lados I_m e V_m e o retângulo de lados I_{SC} e V_{OC} , como mostrado na Fig.04.

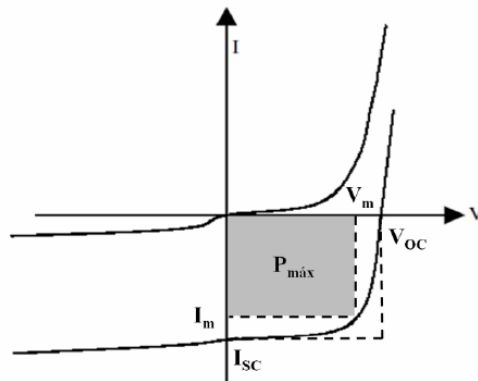


Figura 04: Curva I-V destacando geometricamente o significado da $P_{m\acute{a}x}$, P_{exp} e FF.

O IPCE (Eq.02) é a medida espectral da eficiência de conversão do dispositivo, ou seja, o número de cargas foto geradas pelo número de fótons incidentes. Com esta informação podemos analisar em que regiões do espectro o dispositivos é mais eficiente ou se a eficiência está de acordo com a absorção da camada ativa ou não.

$$IPCE = \frac{hc/e \cdot J_{SC}}{\lambda \cdot I_0(\lambda)} \quad 02$$

Onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, e é a carga elementar do elétron, $I_0(\lambda)$ a irradiância espectral, λ o comprimento de onda incidente e J_{SC} a corrente de curto circuito.

A eficiência (η) é definida pela razão da potência de saída pela incidência, Eq.03.

$$\eta = \frac{P_{saída}}{P_{incidência}} = \frac{FF \cdot J_{SC} \cdot V_{OC}}{I_0} \quad 03$$

Polímeros Condutores

Os polímeros orgânicos conjugados são formados basicamente por átomos de carbono e hidrogênio, combinados com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre. Podem passar do estado isolante para um estado condutor por meio de processos reversíveis de redução e oxidação do sistema conjugado- π . Caracterizam-se ainda por possuírem propriedades elétricas, óticas e magnéticas, típicas de comportamento metálico, mas com propriedades mecânicas e processabilidade em solução comumente associada a polímeros convencionais. Descobertos em 1977 pelos professores MacDiarmid, Heeger e Shirakawa (7), os polímeros condutores têm sido aplicados em diversos dispositivos, como sensores, biomateriais, diodos emissores de luz, atuadores poliméricos e agentes de proteção contra corrosão. Sua aplicação em células fotovoltaicas surgiu pelo baixo custo dos materiais e de seu processamento.

Entre os polímeros conjugados, os politiofenos têm recebido especial atenção nos últimos anos, sendo objeto de relevantes pesquisas. Têm-se estudado principalmente os politiofenos alquilados que apresentam grupos laterais ligados aos anéis tiofênicos. Geralmente esses grupos são adicionados a moléculas para aumentar a solubilidade do polímero e suas posições nos anéis tiofênicos têm grande influência sobre a organização das moléculas no material polimérico. Quando os grupos ocupam posições definidas nos anéis tiofênicos, esses formam um arranjo plano e o polímero é dito regiorregular. Essa propriedade estrutural faz com que as cadeias poliméricas se organizem em estrutura lamelar, com a formação de planos conjugados paralelos. Esse arranjo ordenado facilita o deslocamento das cargas ao longo das moléculas e entre as cadeias poliméricas. Um dos polímeros derivado do politiofeno mais estudados na aplicação em células fotovoltaicas é o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) (Fig.05).

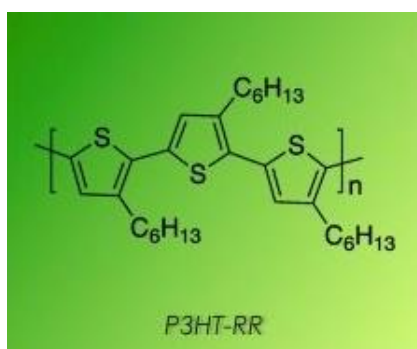


Figura 05: Estrutura do poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regiorregular.

Dióxido de Titânio (TiO₂)

O TiO₂ é um composto inorgânico, de baixo custo e inócuo, normalmente estudado pelos interesses em suas propriedades físicas e químicas. Em sua forma cristalina, pode ser encontrado em três fases polimorfas diferentes, sendo elas: Bruquita, com estrutura ortorrômbica; Anatase e Rutilo, ambas com estrutura tetragonal; Fig.06 (11).

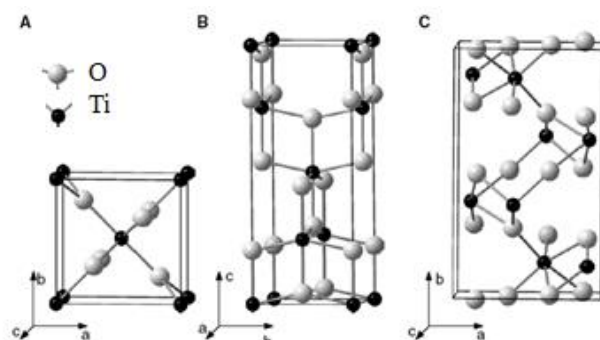


Figura 06: Estrutura de diferentes polimorfos do TiO_2 : (A) rutila, (B) anatase e (C) broquita.

As aplicações do TiO_2 variam de acordo com as fases em que o material se encontra. As principais são: pigmentos para tintas de cor branca, corantes alimentícios, cosméticos (filtro solar), pastas de dente e demais aplicações que necessitem da cor branca em sua composição. A razão disso se dá principalmente pelo alto índice de refração das fases anatase e rutilo (12) (13).

As propriedades físicas e químicas do TiO_2 sofrem variações de acordo com a fase cristalográfica que o mesmo se encontra, portanto, suas aplicações variam de acordo com a fase presente no material. Dentre essas propriedades, a fotocatalise vem atraindo grande interesse em frequentes estudos, pois dá ao material a possibilidade de diversas aplicações relacionadas ao meio ambiente e também à área da saúde (14).

Outra propriedade que tem destaque no TiO_2 são os diferentes valores de *band gaps* (*gap* óptico), obtidos em cada uma das fases do material, isso faz com que o material absorva energia em diferentes comprimentos de onda. De acordo com alguns trabalhos, os valores de energia obtidos para os gaps ópticos das fases anatase e rutilo estão entre 3,2 e 3,0 eV, respectivamente (15) (16). Esta propriedade faz com que o TiO_2 possa ser utilizado na composição de células fotovoltaicas de bicamada, onde sua afinidade eletrônica, em decorrência desta energia de gap, faz dele um bom aceptor de elétrons (14). O alto índice de refração encontrado em algumas fases do material também é uma boa alternativa na utilização em células fotovoltaicas, pois faz dele um bom espalhador de luz, o que pode trazer um aumento do rendimento na conversão de energia solar em elétrica.

Como dito anteriormente, o TiO_2 existe predominantemente em três fases distintas, o que não impede que haja fases intermediárias (misturas

dessas fases). Na fase anatase, dizemos que o material se encontra em uma fase intermediária, ou seja, ela é uma transição de uma fase anterior, que é a fase bruquita e que também pode ser transformada em outra, no caso para rutilo, quando exposta a faixas de temperaturas maiores do que aquelas que o material já foi exposto. Este processo de mudança é irreversível, pois o material não volta à fase anatase novamente após a transformação. A fase anatase é a estrutura preferida para a aplicação em células fotovoltaica, isto em decorrência de uma maior área de superfície por unidade de volume e maior densidade de agrupamento, é também um excelente fotocatalisador por causa de sua estabilidade química e biológica (14).

A rutila é a fase mais estável das três, pois é obtida em temperaturas altas e se mantém nesta fase mesmo com variações de temperatura e é também a fase onde há mais aglomerados de cristais dentre as três, ou seja, é a mais densa. Uma de suas principais aplicações é como pigmento branco em tintas, isto porque é quimicamente mais estável e dispersa a luz branca de forma mais eficiente (14).

A bruquita, apesar de ter suas aplicações, é a fase mais difícil de ser sintetizada, por isso é a fase menos estudada dentre as três, mesmo assim pode ser aplicada em baterias de íons de lítio por causa de sua maior densidade de energia volumétrica, além de mostrar uma maior atividade de evolução de hidrogênio fotocatalítico do que nanopartículas de anatase pura, apesar de ter uma superfície inferior. Existem evidências experimentais que a mistura das fases anatase e rutila leva a propriedades fotocatalíticas mais elevadas quando comparadas às fases separadas (17).

Em resumo, podemos ressaltar que das três fases a que se destaca por ser mais estável termodinamicamente é a rutila, geralmente obtido através da conversão de anatase. A fase anatase por sua vez se destaca como sendo a fase de maior fotoatividade. A bruquita possui também suas aplicações, mas, por ser uma fase metaestável e difícil de ser obtida, tem suas limitações e é a menos estudada dentre as três (14) (17).

Síntese Eletroquímica do TiO_2

No trabalho utilizamos a síntese eletroquímica na obtenção de filmes finos de TiO_2 sobre substratos de ITO.

Pode-se definir uma reação eletroquímica como um processo químico heterogêneo de uma interface formada por um sólido (eletrodo) e por uma solução aquosa, expostos a uma diferença de potencial. Durante o processo há transferência de cargas da solução aquosa para o eletrodo imerso na solução (ou vice-versa), sendo este um metal ou semicondutor. Essa transferência de cargas pode ocorrer de duas maneiras, sendo elas a catódica ou a anódica. No caso da catódica a espécie é reduzida pela transferência de elétrons do eletrodo, já na anódica a espécie é oxidada pela remoção de elétrons para o eletrodo. Uma deposição eletroquímica tem como base o controle do potencial de oxidação ou redução do substrato (material a ser depositado) em relação aos íons dissolvidos no eletrólito, pelo uso de uma fonte externa. Abaixo segue um esquema básico de eletrodeposição Figura 7 (18).

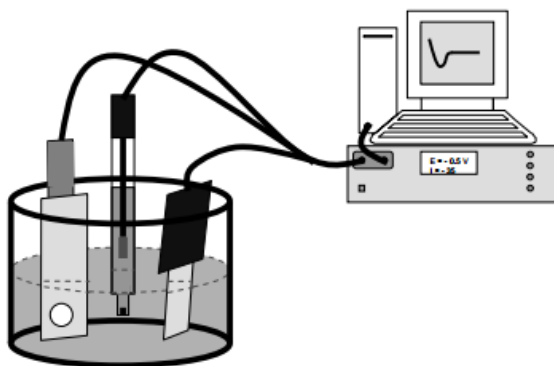


Figura 7: Representação esquemática da eletrodeposição. Potenciostato acoplado à célula eletroquímica com três eletrodos.

As principais vantagens tecnológicas geralmente encontradas para a eletrodeposição são: (i) simplicidade e economia, (ii) o controle rígido de espessura do filme, a uniformidade na taxa de deposição e (iii) a possibilidade de deposição em substratos de forma complexa (19).

O processo de eletrodeposição em metais óxido segundo Natarajan e Nogami pode ser obtido por meio de uma solução aquosa e ácida e sem

qualquer aditivo orgânico, o que é uma vantagem neste tipo de eletrodeposição, pois a utilização destes aditivos podem trazer contaminações provenientes do carbono, o que se torna um empecilho na formação dos filmes (20).

O fator primordial para que ocorra eletrodeposição de materiais óxidos é a formação de grupos OH^- , pois a formação desses grupos faz com que o pH da solução sofra um pequeno aumento levando a precipitação de grupos hidróxidos na solução. Estes grupos quando expostos a um tratamento térmico têm como resultado a formação de óxidos (20).

No caso da deposição de filmes de TiO_2 a precipitação, em decorrência do aumento do pH, não ocorre como desejado e isto é devido à quebra de moléculas (hidrólise) que a solução sofre quando posta em soluções aquosas com $\text{pH} > 1$. Contudo, podem existir espécies iônicas de Ti estáveis na solução que podem ser precipitados quando ocorre aumento do pH da solução, por adição de amônia. Após um tratamento térmico há a cristalização e obtenção do TiO_2 de modo análogo aos metais óxidos (20).

Desta forma a obtenção de filmes de TiO_2 descrita por Natarajan e Nogami, era realizada da seguinte maneira, primeiro o titânio (Ti) em pó, era misturado em uma solução formada por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e amônia (NH_3), essa mistura era então aquecida, para eliminar o excesso de H_2O_2 e NH_3 , a solução obtida após o aquecimento tinha uma cor amarelada, por fim ela era dissolvida em ácido sulfúrico (H_2SO_4), como produto final era obtido um gel, agora de cor avermelhada, essa solução era a matriz utilizada para as futuras eletrodeposições. Para o processo de eletrodeposição a solução era misturada ao nitrato de potássio (KNO_3), e tinha seu pH ajustado (> 1) pela adição de ácido nítrico (HNO_3), para que os íons OH^- fossem formados durante o processo (20).

Além de ser um método trabalhoso, o processo de eletrodeposição descrito acima não trazia resultados satisfatórios segundo Karuppuchamy (19). A fim de facilitar o processo e obter resultados melhores, Karuppuchamy utilizou oxissulfato de titânio (TiOSO_4) pó, em uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e KNO_3 . A solução obtida tinha um pH em torno de 1,8;

o que levava à formação de um gel $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (complexo peróxido), este gel, formado quando exposto ao processo de eletrodeposição, é depositado sobre o ITO, e através de um tratamento térmico o gel sofre um processo de cristalização o que leva então a formação de filmes de TiO_2 . Este método foi o utilizado neste trabalho.

Materiais e Métodos

Preparação das amostras

Decapagem do ITO

Num primeiro passo para que se pudesse eletrodepositar o TiO_2 apenas em uma determinada região do substrato foi utilizado o processo de decapagem. Sobre o ITO depositado sobre o vidro foi colocada uma fita adesiva de modo que através de um molde ficasse exposta apenas a região que seria decapada. Em seguida, uma solução aquosa contendo óxido de zinco (ZnO) como base foi preparada e aplicada sobre o substrato desprotegido pela fita. Após a secagem, os filmes foram mergulhados em uma solução aquosa contendo um molar (1M) de ácido clorídrico (HCl), para que ocorresse o processo de corrosão do ITO na parte onde foi colocado o óxido de zinco. Abaixo a Fig.08 mostra o processo de decapagem passo a passo.

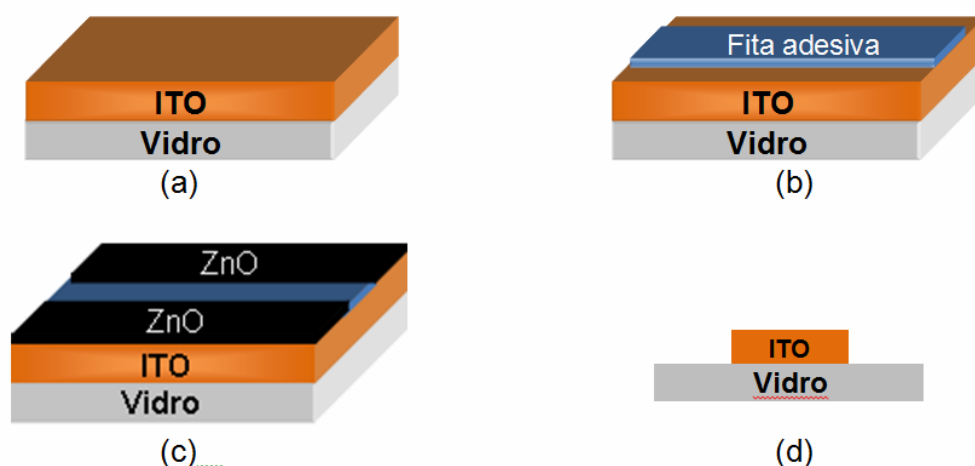


Figura 8: Representação esquemática do processo de decapagem do ITO.

Após a decapagem os filmes foram limpos adequadamente para a retirada de impurezas orgânicas e inorgânicas. O processo de limpeza foi efetuado da seguinte maneira: os filmes foram colocados em diferentes soluções em agitação ultrassônica durante 10 minutos. Em cada lavagem, cada solução continha, detergente, acetona e álcool isopropílico, respectivamente. Entre cada processo de limpeza os filmes eram enxaguados com água Milli-Q.

Após o processo de limpeza, as amostras foram secas à temperatura ambiente e logo em seguida foram realizadas as eletrodeposições dos filmes de TiO_2 .

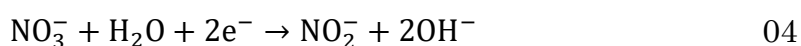
Eletrodeposição dos Filmes de TiO_2

Os filmes foram eletrodepositados em diferentes potenciais: -0,95 V; -1,0 V; -1,1 V e -1,2 V. Para a preparação da solução foram utilizados os seguintes elementos químicos: oxissulfato de titânio (TiOSO_4), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), nitrato de potássio (KNO_3) e água (H_2O) Milli-Q.

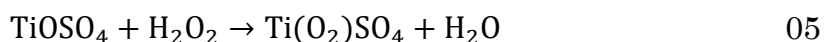
Foi utilizado no preparo da solução 0,2 M de TiOSO_4 , 0,03 M de H_2O_2 e 0,1 M de KNO_3 . Antes da eletrodeposição, a solução foi colocada em um banho contendo gelo e mantida à temperatura de aproximadamente 10 °C. Este

procedimento aumenta a viscosidade da solução retardando o processo de precipitação, o que segundo Karuppuchamy melhora a qualidade dos filmes depositados (21).

Com a aplicação de potencial entre os eletrodos o KNO_3 , presente na solução, é reduzido gerando íons precursores OH^- . Além de serem necessários para que haja uma corrente, a presença de íons OH^- aumentam o pH da solução próximo ao eletrodo e é fundamental na formação do complexo peróxido de titânio (Eq.06). A reação de redução do KNO_3 ocorre de acordo com a reação (Eq.04) (19):



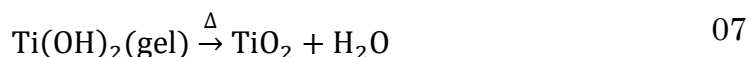
Ao adicionar inicialmente o TiOSO_4 na solução aquosa de H_2O_2 foi obtida uma solução de cor laranja (21). Após certo tempo de agitação, a solução muda da coloração laranja para avermelhada. Isso ocorre em decorrência do aumento do pH (de 1 para aproximadamente 2) da solução (Eq.05).



Os filmes resultantes depositados sobre o ITO possuem a forma de gel e o processo químico envolvido na deposição é descrito pela Eq.06, em que o produto formado é conhecido como complexo peróxido de titânio (19).



Os filmes obtidos encontram-se no estado amorfo (gel) e a cristalização na fase cristalográfica anatase ocorreu após tratamento térmico a uma temperatura de 600 °C durante 4 h. No processo, foi utilizada uma rampa de subida de 3 °C/min e na descida a inércia térmica com forno desligado. O TiO_2 cristalino é obtido com o tratamento térmico. O processo pode ser observado na Eq.07 segundo



Preparação dos dispositivos fotovoltaicos

Sobre os filmes de TiO_2 eletrodepositados em diferentes potenciais, foi depositado a camada ativa de P3HT (30 mg/mL) utilizando diclorobenzeno como solvente. A deposição foi realizada por spin coating utilizando uma frequência de 3000 rpm e o tempo de 1 min.. Após a deposição o dispositivo foi aquecido a 90 °C por 10 minutos. Em seguida uma camada metálica de alumínio foi depositada sobre a camada ativa utilizando o método de evaporação térmica. Todo o processo de deposição da camada ativa ocorreu em uma glovebox da Inertec cuja função é manter uma atmosfera de nitrogênio controlada e livre de oxigênio e água. A deposição da camada metálica foi realizada pelo método de evaporação térmica em uma câmara a vácuo localizada dentro da glovebox. O esquema do dispositivo resultante e o diagrama de bandas do dispositivo são mostrados na Fig. 09.

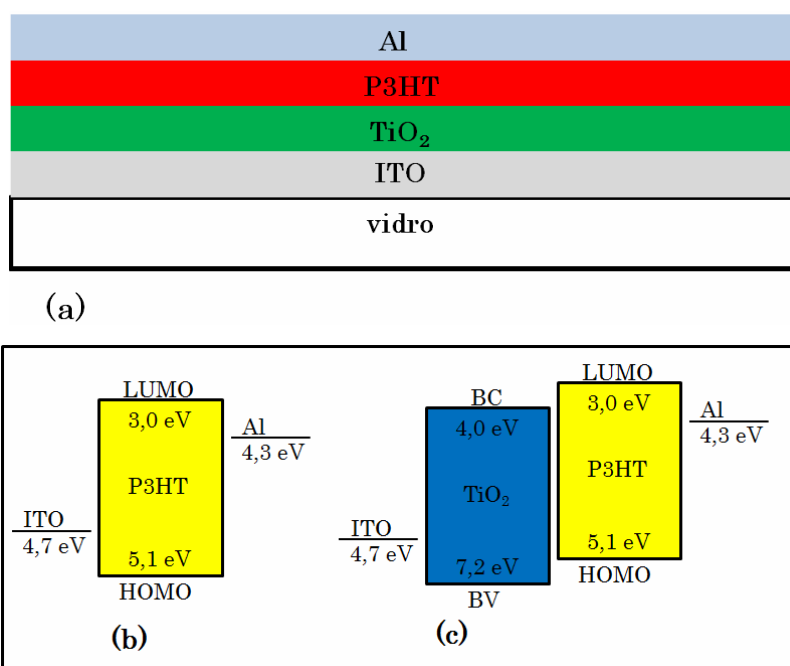


Figura 09: (a)Arquitetura do dispositivo fotovoltaico e diagrama de bandas do dispositivo sem (b) e com camada de TiO_2 (c), com indicação dos níveis de energia.

Caracterização das Amostras

Difração de Raios – X

A aplicação da técnica de difração de raios-X permite analisar de forma não destrutiva a estrutura cristalina de um material.

A difração é gerada pela interação entre os raios-X e os planos cristalográficos da amostra. O fenômeno da difração de raios-X foi utilizado com o intuito de caracterizar a estrutura cristalina do material. Com tal caracterização pode-se observar, por exemplo, a fase cristalográfica na qual o filme de TiO_2 se encontra e o tamanho médio dos cristalitos.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Departamento de Física e Química da UNESP, Campus de Ilha Solteira (DFQ), utilizando o equipamento marca-modelo DRX–SHIMADZU XRD-6000.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é utilizado para a obtenção de informações morfológicas dos materiais analisados. Neste trabalho, o MEV foi usado para mapear a morfologia do TiO_2 , conforme a variação da temperatura no tratamento térmico dos filmes. As micrografias foram realizadas no Departamento de Física e Química da UNESP, Campus de Ilha Solteira (DFQ), utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca ZEISS, modelo EVO LS15, com feixe de elétron de 10 a 20 kV.

Microscopia Confocal

O microscópio confocal de fluorescência de varredura por laser ou apenas microscópio confocal é um equipamento que utiliza a fluorescência para a formação de imagens. Neste trabalho, essa técnica foi utilizada para excitar

a amostra através de um laser e medir a emissão de fótons gerados. Essa medida foi utilizada para avaliar a eficiência do TiO_2 na dissociação de éxcitons gerados na camada ativa P3HT. A microscopia confocal nas amostras foi realizada no Instituto de Física de São Carlos – IFSC, utilizando o Microscópio Confocal de Fluorescência de Varredura Laser (LSCM), modelo LSM 780, marca Zeiss (Fig.10).

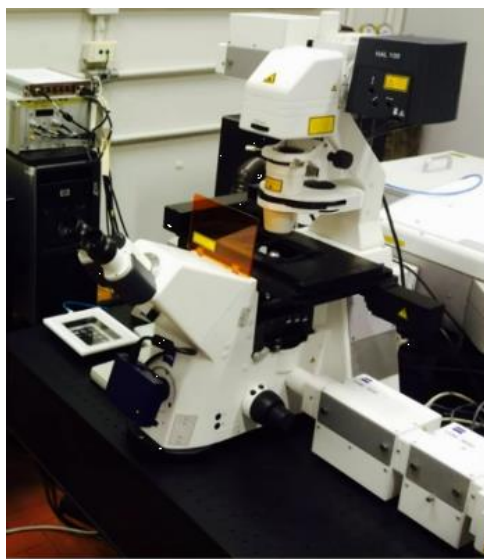


Figura 10: Microscopia Confocal de Fluorescência de Varredura Laser (LSCM) – Zeiss (Jena, Alemanha) LSM 780.

Caracterização das Células Fotovoltaicas

Todas as caracterizações das células fotovoltaicas foram realizadas no Grupo de Polímeros – Instituto de Física – USP – São Carlos.

Os espectros de absorção foram obtidos usando um espectrofotômetro UV-Vis da marca Hitashi, modelo U-2900. Já a irradiância foi utilizado uma lâmpada de xenônio calibrada com o auxílio de um medidor de potência Ophir. A escolha deste tipo de fonte é por ter o espectro de emissão semelhante ao solar. Para a medida da irradiância espectral foi utilizado um fotodetector de silício calibrado da Hamamatsu.

As medidas de corrente versus tensão (J-V) foram realizadas utilizando um eletrômetro da marca Keithley, modelo 2400. O eletrômetro foi conectado

a um computador por meio de uma placa GPIB-USB-HS da National Instruments. Todas as medidas foram realizadas com as amostras dentro de um criostato a vácuo e à temperatura ambiente.

A medida de IPCE foi realizada utilizando uma lâmpada de xenônio e um monocromador da Oriel. O porta-amostra foi colocado na posição do fotodiodo e se mediu a fotocorrente com um eletrômetro da marca Kithley, modelo 2400.

Resultados e Discussão

Difração de raios-X

Os resultados obtidos com a difração de raios-X para os filmes de TiO_2 depositados em diferentes potenciais são mostrados na Fig.11. Em todos os difratogramas podem-se observar os picos característicos referentes ao ITO. Todos os filmes foram tratados termicamente utilizando o mesmo procedimento a uma temperatura de 600 °C. A rampa de subida utilizada foi de 3 °C/min e a permanência na temperatura de 600 °C foi de 4 h.

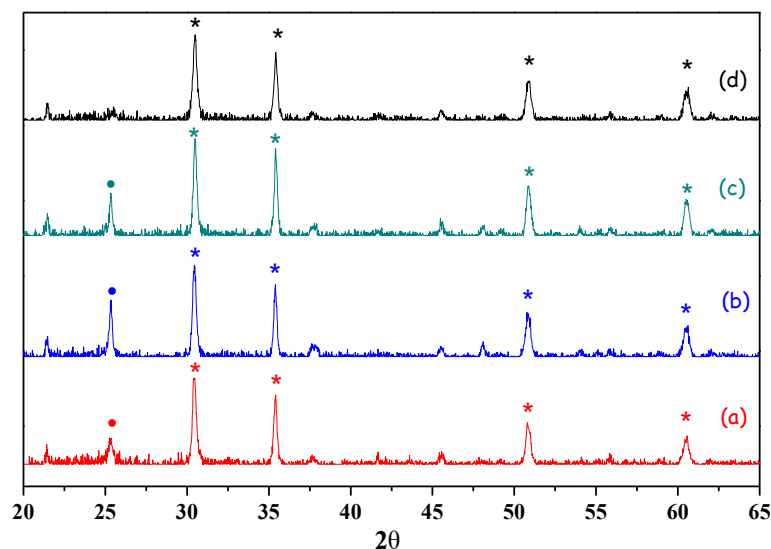


Figura 11: Difratograma dos filmes eletrodepositados em diferentes potenciais: (a) -0,95 V; (b) -1,0 V; (c) -1,1 V e (d) -1,2 V tratados a 600 °C, onde (*) picos referentes ao ITO e (●) pico referente à fase anatase ($2\theta=25,304^\circ$).

No difratograma podemos observar que o filme eletrodepositado no potencial de -0,95 V possui uma fase anatase. Esta fase é identificada pelo

pico de difração $2\theta=25,304^\circ$, e quando comparada com os mesmos picos encontrados nos potenciais -1,0 e -1,1 V observa-se que a mesma possui intensidade menor. Essa diferença está relacionada com a menor espessura do filme obtido neste potencial. Nos potenciais de -1,0 e -1,1 V um dos picos referente à fase anatase ($2\theta=25,304^\circ$) fica evidente, mostrando uma maior cristalinidade do filme e possivelmente maior espessura. Já em -1,2 V é possível apenas detectar um resquício da fase anatase, é mais evidente os picos característicos do ITO.

Como demonstrado pelos resultados obtidos com a difração de raios-X, o potencial de deposição é um fator importante na formação da estrutura dos filmes de TiO_2 . Como veremos a seguir o potencial de deposição também influencia a morfologia dos filmes.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos filmes é discutida a partir deste tópico, tendo como base as imagens obtidas pelo MEV. O objetivo aqui é observar qual o efeito do potencial de eletrodeposição na morfologia dos filmes.

A Fig.12 mostra as imagens obtidas do filme eletrodepositado no potencial de -0,95 V, sem tratamento térmico (Fig.12a) e após o tratamento térmico a 600 °C (Fig.12b).

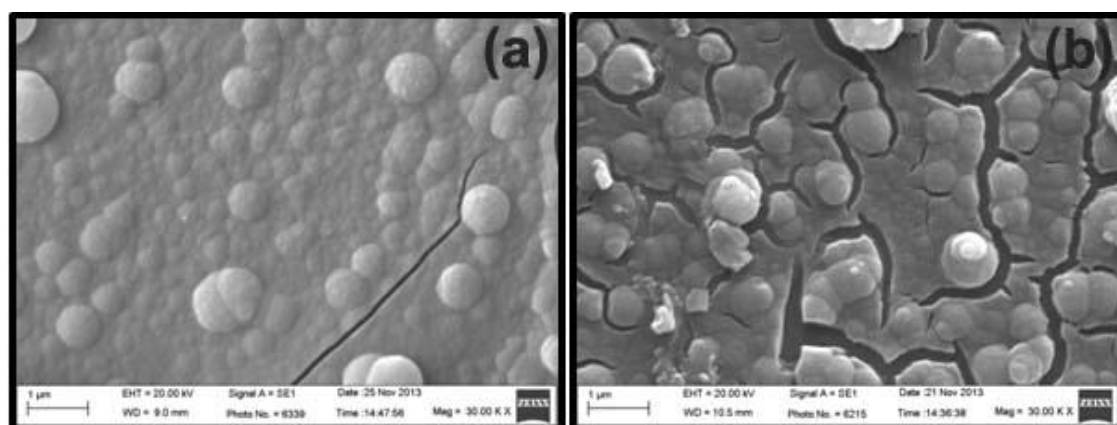


Figura 12: Imagens de MEV dos filmes eletrodepositados a um potencial de -0,95 V, sem tratamento térmico (a) e tratada a 600 °C (b).

Observamos na Fig.12a que a formação do filme amorfo é contínua com formação granular espaçada. Após o tratamento térmico, Fig. 12b, ocorre aumento na formação dos grãos e o surgimento de rachaduras no filme.

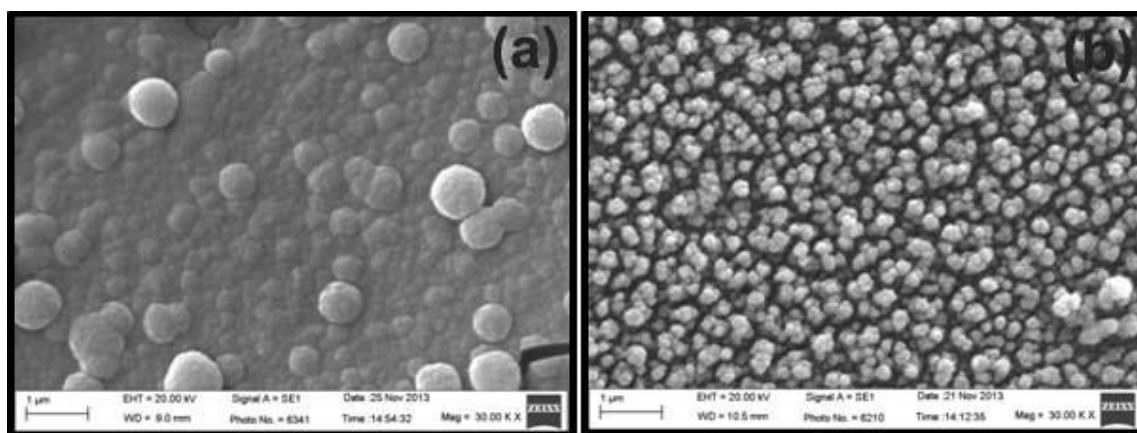


Figura 13: Imagens de MEV dos filmes eletrodepositados no potencial de -1,0 V, sem tratamento térmico (a) e tratada a 600°C (b).

A Fig.13 mostra o filme depositado no potencial de -1,0 V. Temos na Fig.13a o filme sem tratamento térmico, amorfo, e na Fig.13b após o tratamento térmico a 600 °C.

Observamos na Fig.13a, assim como observado na Fig.12a, um filme contínuo e com a presença de nódulos. Após o tratamento térmico, é Fig.13b é observado apenas a formação de aglomerados granulares. Já para a amostra eletrodepositada no potencial de -1,1 V, as imagens obtidas para os filmes sem (Fig.14a) e com tratamento térmico (Fig.14b), apresentam ambos

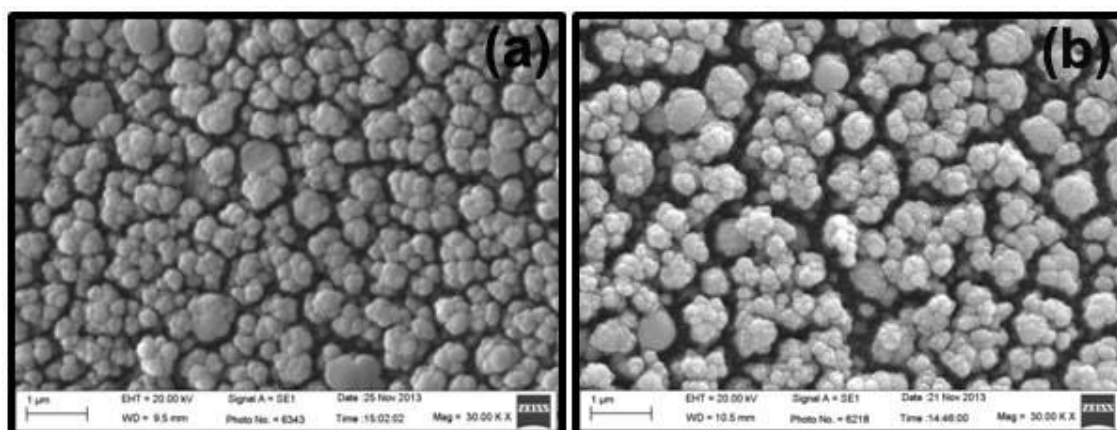


Figura 14: Imagens de MEV dos filmes eletrodepositados a um potencial de -1,1 V, sem tratamento térmico (a) e tratada a 600 °C (b).

aglomerados granulares. Comparando as imagens das Fig.13b e 14b, podemos observar que a amostra eletrodepositada no potencial de -1,0 V apresenta grãos menores com distribuição homogênea.

Podemos observar nas Fig.15a e 15b que o filme obtido no potencial de -1,2 V não apresenta a formação de aglomerados, nem antes ou mesmo após o tratamento térmico. A ausência da formação da fase anatase e a presença apenas do ITO, mostrada na Fig.11d, pode ser um indicativo da redução acentuada na espessura do filme em potenciais maiores que -1,1 V.

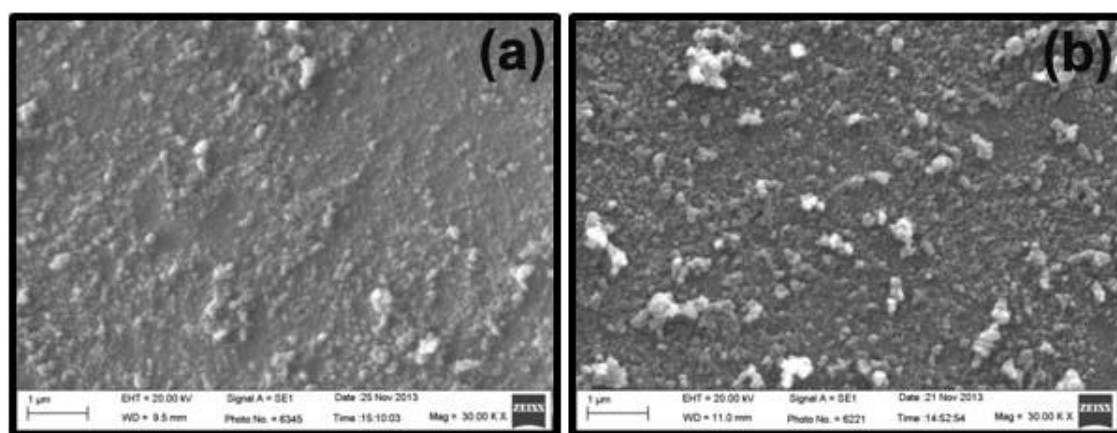


Figura 15: Imagens de MEV dos filmes eletrodepositados a um potencial de -1,2 V, sem tratamento térmico (a) e tratada a 600 °C (b).

Microscopia Confocal

Nosso objetivo inicial era provar que os filmes de TiO_2 podem ser usados como acepor de elétrons em células fotovoltaicas. Para isso usamos uma camada de prova de P3HT com aproximadamente 10 nm de espessura, preparada por spin-coating. O P3HT foi excitado com laser de 405 nm e o mapa de fluorescência mostrado na Fig. 16 mostra uma região de interface entre o TiO_2 e o vidro (de acordo com o esquema mostrado na Fig.10). Neste estudo foi utilizado o filme de TiO_2 eletrodepositado no potencial de -1,0 V.

A intensidade da emissão radiativa de um semicondutor orgânico é diretamente proporcional à taxa de geração de éxciton, portanto, embora a fotoluminescência não seja uma medida direta da taxa geração de éxciton, uma consequência direta de sua quantidade pode ser analisada através da

taxa de recombinação radiativa, neste caso à fotoluminescência. Na Fig.16 pode-se ver que existe uma clara diferença na intensidade de emissão entre as regiões 1 e 2 que contém e não, respectivamente, o filme de TiO_2 .

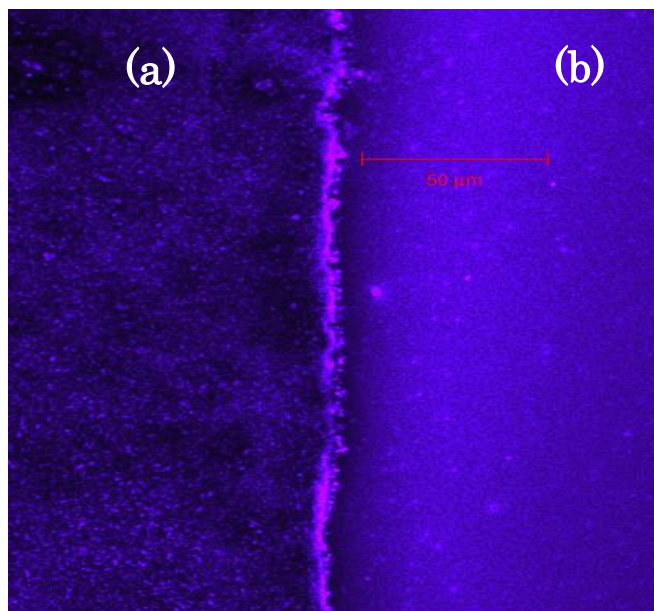


Figura 16: Imagem gerada através da microscopia confocal para o filme de P3HT depositado sobre o filme de TiO_2 interface (a), e para o filme de P3HT depositado sobre o vidro (b).

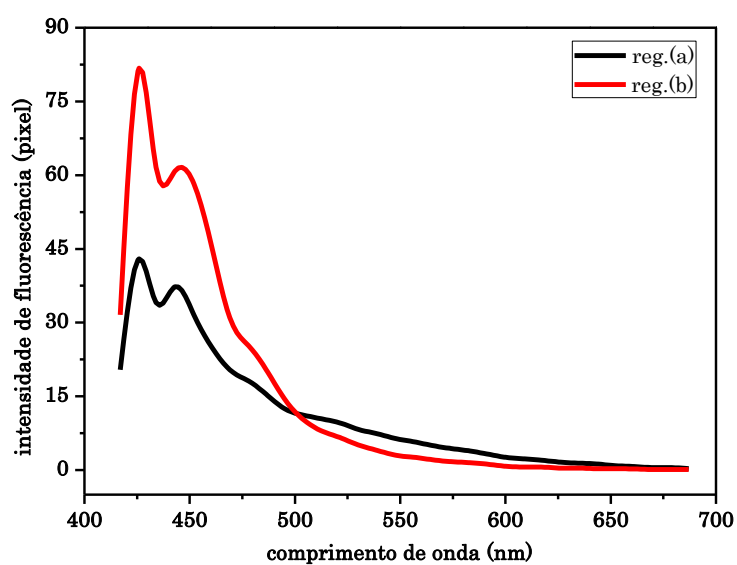


Figura 17: Resultado da intensidade da fluorescência para o filme de P3HT depositado sobre o filme de TiO_2 interface (a), e para o filme de P3HT depositado sobre o vidro (b).

Esta diferença fica evidente ao observar a amplitude da fotoluminescência nas duas regiões distintas. Como podemos observar na Fig.17, há uma diferença de 2 vezes na intensidade pico-a-pico da emissão do P3HT em 427 nm, indicando que a superfície do TiO_2 está efetivamente atuando como acceptor.

Eficiência do Dispositivo Fotovoltaico

No processo de caracterização das células fotovoltaicas foi utilizado radiação monocromática com variação da energia dos fótons de 1,9 a 3,1 eV. Este intervalo de energia tem como objetivo excitar apenas a camada ativa da célula fotovoltaica não havendo, portanto, contribuição do acceptor de elétrons que possui uma energia de ativação de aproximadamente 3,2 eV (fase anatase do TiO_2). No processo de excitação da camada ativa (P3HT), que ocorre na região visível do espectro eletromagnético (1,7 a 3,1 eV), há a geração de éxcitons singletos e geração direta de polarons. Portanto o processo de produção de cargas fotogeradas no dispositivo pode ser um processo intrínseco resultado da geração de polarons ou extrínseco, resultado da dissociação de éxciton nas interfaces polímero/eletrodo. O processo intrínseco ocorre no volume do dispositivo motivado pela penetração da luz. Neste processo ocorre a geração de portadores positivos e negativos que são drenados pelos eletrodos.

As eficiências dos dispositivos fotovoltaicos obtidos com a eletrodeposição TiO_2 em diferentes potenciais são mostrados a seguir. A Fig.18 mostra as curvas $J(V)$ dos dispositivos e a Tab.01 apresenta os resultados obtidos. Pode ser observada a influência da morfologia dos filmes de TiO_2 na eficiência das células fotovoltaicas. A célula obtida com filmes de TiO_2 eletrodepositado com o potencial de -0,95 V apresentou uma eficiência de 0,31 %. Com pode ser observado na Fig.11a o filme de TiO_2 apresentada uma cristalinidade menor, e quando observado na Fig.12b, apresenta a menor área superficial de contato com a camada ativa. Estas características morfológicas e estruturais podem ser o motivo da reduzida eficiência. No entanto quando o

filme de TiO_2 é obtido com o potencial de 1,00 V, é observado a formação de aglomerados granulares (ver Fig.13b) após o tratamento térmico, o que favorece o aumento da superfície de contato entre a TiO_2 e a camada ativa. Com o aumento do potencial também é observado o aumento da cristalinidade do filme de TiO_2 na fase anatase (ver Fig. 11b). Como pode ser observado na Tab.01 esta célula apresentou a maior eficiência quando comparadas as demais. Com o aumento do potencial, -1,10 V, se verifica, após tratamento térmico, filmes com morfologia granular, no entanto, quando comparado com o filme obtido a -1,00 V, observa-se um aumento médio nos grãos e, portanto uma redução da área de contato com a camada ativa. Também pode ser observado na Fig.11c uma redução da cristalinidade. Estas características são o motivo pela qual houve uma redução da eficiência do dispositivo.

A dependência da eficiência das células fotovoltaicas com as características morfológicas e estruturais fica evidente nos filmes de TiO_2 obtidos com o potencial de -1,20 V. O filme não apresenta, após tratamento térmico, a formação de aglomerados (ver Fig.15a) e como mostrado na Fig.11d, a formação da fase anatase. Estas características levaram esta célula a apresentar a menor eficiência como pode ser visto na Tab.01.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que filmes eletrodepositados de TiO_2 podem ser utilizados como aceptores de elétrons em células fotovoltaicas híbridas. No entanto como pode ser visto na Tab.01 as eficiências obtidas são muito baixas quando comparadas as células convencionais de silício, que podem atingir eficiência da ordem de 20 % e mesmo de células de P3HT/PCBM que podem atingir eficiência da ordem de 5 %. No entanto muito pode ser feito para melhorar a eficiência das células híbridas de TiO_2 /P3HT como por exemplo melhorar o processo de recombinação superficial e a vida útil dos elétrons fotogerados, reduzir a resistência do receptor de elétrons para melhorar a eficiência de transferência de elétrons com a camada ativa. Neste caso é necessário um estudo sistemático da estequiometria do TiO_2 onde a oxigênio é de grande importância. Como visto a área superficial também é

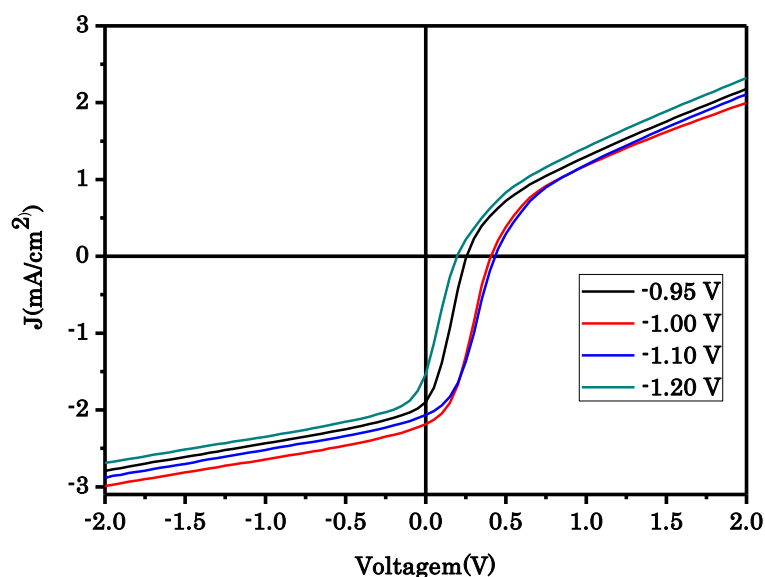


Figura 18: Curvas J(V) com iluminação para os dispositivos obtidos com os filmes de TiO_2 eletrodepositados nos potenciais -0,95; -1,00; -1,10 e -1,20 V.

Tabela 01: Resultados obtidos com os dispositivos iluminado.

Amostra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF(%)	I_0 (mW/cm ²)	η (%)
-0,95 V	4,19	0,26	28,48	100	0,31
-1,00 V	4,53	0,45	37,26	100	0,76
-1,10 V	4,45	0,38	39,57	100	0,67
-1,20 V	3,38	0,18	24,87	100	0,15

crucial na eficiência da célula fotovoltaica. Este aumento da área superficial pode ser obtido com a “eletrodeposição através dos moldes coloidais: litografia por nanoesferas”. A utilização da litografia de nanoesferas aliada à eletrodeposição consiste na formação de uma monocamada ordenada de esferas coloidais e na deposição subsequente de materiais nos interstícios entre as esferas. Após a retirada seletiva da máscara de esferas, obtém-se uma rede porosa ordenada sobre o substrato, onde o espaçamento e o tamanho dos poros são determinados pela espessura do depósito e pelo tamanho das esferas utilizadas na litografia. A Fig.19 mostra um esquema representativo de produção de redes porosas e a Fig.20 a micrografias de redes porosas de NiFe (a), Co (b) e TiO_2 (c).

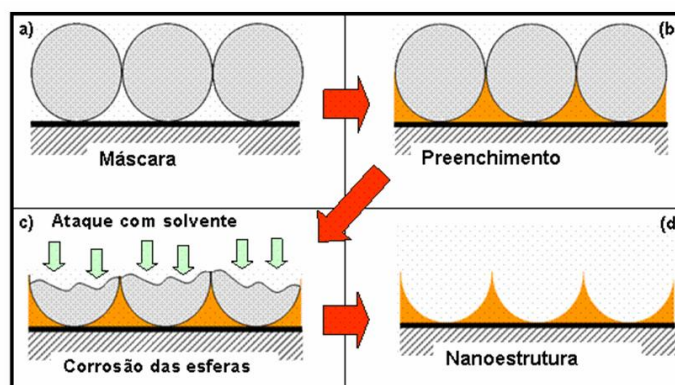


Figura 19: Esquema representativo da utilização da litografia de nanoesferas.

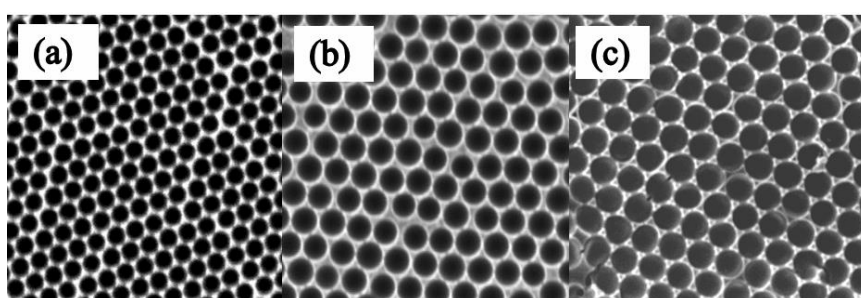


Figura 20: Micrografias de redes porosas de NiFe (a), Co (b) e TiO_2 (c).

Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que os filmes de TiO_2 eletrodepositados em diferentes potenciais apresentam diferentes características morfológicas. O filme eletrodepositado no potencial de $-0,95\text{V}$, sem tratamento térmico foi contínuo com a presença de nódulo, no entanto quando tratado termicamente aparece rachaduras e o aparecimento da fase anatase. Já nas amostras obtidas a $-1,0$ e $-1,1$ V as amostras sem e com tratamento térmico apresentam maior densidade de aglomerados granulares. Entretanto quando comparados com o filme depositado a $-0,95$ V a fase anatase, que surge após o tratamento térmico, é mais evidente. Quando comparamos o filme obtido no potencial de $-1,2\text{V}$ com os demais não se observou a formação de aglomerados mesmo após o tratamento térmico. Também não foi observada a formação significativa da fase cristalina anatase.

ou qualquer outra. Este resultado pode ser um indicativo da redução acentuada na espessura do filme com o aumento do potencial.

Com relação à utilização do filme de TiO_2 eletrodepositado como aceptor de elétrons em células fotovoltaicas híbridas foi possível observar uma clara diferença na intensidade de emissão do filme de P3HT entre as regiões 1 e 2 (Fig.16) que contém e não, respectivamente, o filme de TiO_2 . A amplitude da fotoluminescência nas duas regiões distintas (ver Fig. 17) é evidência de que o filme de TiO_2 está efetivamente atuando como aceptor de elétrons no processo de dissociação do éxciton. Este fato foi confirmado pela medida da eficiência das células fotovoltaicas. O filme de TiO_2 obtido com o potencial de eletrodeposição de 1,00 V foi o que apresentou a maior eficiência, entorno de 0,76 %. Este resultado, mesmo de baixo rendimento, viabiliza uma maior atenção neste tipo de células fotovoltaicas.

Referências Bibliográficas

1. <http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2006/11/17/materia.2006-11-17.4293533896/view>. [Online]
2. E.B, Pereira. A Energia que vem do Sol. *Ciência Hoje*. pp. 24-35.
3. Meteonorm. <http://www.meteonorm.com/pages/endownloads/maps.php>>. [Online]
4. SPANGGAARD, Holger e KREBS, Frederik C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2004, Vol. 83, pp. 125-146.
5. Burroughes, J.H., et al. LIGHT-EMITTING-DIODES BASED ON CONJUGATED POLYMERS. *Nature*. 1990, Vol. 347, pp. 539-541.
6. Friend, R.H., et al. Electronic processes of conjugated polymers in semiconductor device structures. *Synthetic Metals*. 1997, Vol. 84, pp. 463-470.
7. Greenham, N.C., et al. EFFICIENT LIGHT-EMITTING-DIODES BASED ON POLYMERS WITH HIGH ELECTRON-AFFINITIES. *Nature*. 1993, Vol. 365, pp. 628-630.
8. CLARKE, Tracey M. e DURRANT, James R. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *American Chemical Society*. 2009, Vol. 110, pp. 6736-6767.
9. CHENG, Yen-ju, YANG, Sheng-hsiung e HSU, Chain-shu. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *American Chemical Society*. 2009.
10. Shirakawa, H., et al. SYNTHESIS OF ELECTRICALLY CONDUCTING ORGANIC POLYMERS - HALOGEN DERIVATIVES OF POLYACETYLENE, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*. 1977, pp. 578-580.
11. DIEBOLD, Ulrike. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. 2003, pp. 53-229.
12. HAGFELD, Anders e GRATZEL, Michael. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev., Sweden*. 1995, pp. 49-68.
13. OHAMA, Yoshihiko e VAN GEMERT, Dionys. *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*. s.l. : New York: Springer, 2011. p. 48.
14. HANAOR, Dorian A. H. e SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal Of Materials Science*. 2011, pp. 855-874.

15. A., BELTRAN, L., GRACIA e J, ANDRES. Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs. *J Phys Chem B*. 2006, pp. 417-423.
16. DAUDE, N. e GOUT, C. & JOUANIN, C. Electronic band structure of titanium dioxide. *Physical Review B*. 1977.
17. KANDIEL, Tarek A. et al. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. *Photochemical e Photobiological Sciences*. 2012, pp. 602-609.
18. PONTE, Haroldo de Araújo. *Fundamentos da eletrodeposição: Introdução*. s.l. : Curitiba: Ufpr, 2011.
19. KARUPPUCHAMY, S. et al. Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. *Solid State Ionics*. 2002, pp. 19-27.
20. NATARAJAN, C. e NOGAMI, G. Cathodic Electrodeposition of Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films. *Journal Of The Electrochemical Society*. 1996, Vol. 143, pp. 1547-1550.
21. *Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells*. Karuppuchamy, S. et al. 2002, Solid State Ionics, Vol. 151, pp. 19-27.