

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação

**Título: Aplicação de Titanatos de Alcalinos Terrosos em
Células Solares de Estado Sólido**

Tatiane Strelow Lilge

Pelotas, 14 de março de 2017

Tatiane Strelow Lilje

Título: Aplicação de Titanatos de Alcalinos Terrosos em Células Solares de Estado Sólido

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 21 de fevereiro de 2017

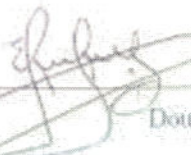
Banca examinadora:

Mário Lucio Moreira (Orientador)



Doutor em Ciências
UFPel

Elsou Longo



Doutor em Físico-Química
UFSCar

Rubens Camaratta



Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais
UFPel

Maurício Jeomar Piotrowski



Doutor em Física
UFPel

Tatiane Strelow Lilge

**Aplicação de Titanatos de Alcalinos Terrosos em Células
Solares de Estado Sólido**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Mario Lucio Moreira

Coorientador: Pedro Lovato Gomes Jardim

Pelotas, 14 de março de 2017

*“O melhor presente Deus me deu,
a vida me ensinou a lutar pelo que é meu”.*

CHARLIE BROWN JR.

AGRADECIMENTOS

Me lembro muito bem do dia que meu orientador me propôs esse tema de trabalho, aceitamos com a consciência que seria um desafio. Sou muito grata ao professor Mario Lucio Moreira (sem acentos), por todo o conhecimento que me fez despertar. Foram mais de quatro anos traduzidos em experiências na parte teórica e experimental. Agradeço também pelo meu crescimento pessoal, pois é um amigo que me estendeu a mão por várias vezes. Obrigada!

Agradeço aos membros da minha banca avaliadora, pelo tempo e disposição em aceitar avaliar meu trabalho e qualificá-lo para uma versão final.

Sem palavras pra agradecer à minha família: pais, irmãos, cunhadas e o pequeno da casa. Impossível agradecê-los sem me emocionar. Tudo que pude viver nesse tempo de aprendizado foi por causa deles e por eles.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física, pelo espaço físico, corpo docente e suporte, essenciais para o aprimoramento da minha carreira profissional.

Agradeço em especial aos alunos, professores, funcionários e coordenadores dos laboratórios nos quais foram realizadas as caracterizações e metodologias desse trabalho. Espero não esquecer nenhum, porque nos foram abertas muitas portas nesse período: Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica/UFSCar, Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul/FURG, Instituto de Física da USP-São Carlos, Laboratório de Laser e Óptica do IF/UFRGS, Engenharia de Materiais/UFPel, Laboratório de Supercondutividade DF/UFPel, Laboratório Central de Microscopia e Microanálise/PUCRS e o laboratório coordenado pelo Professor Adriano Friedrich Feil da Física/PUCRS, Professor Luis Fernando Marchesi/UTFPR.

Obrigada aos meus colegas do grupo de Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica, em especial, ao grupo de fotovoltaicos, pelas tardes de reunião, troca de ideias e pelo

companheirismo.

Agradeço ao meu time perovskitas, o imbatível: Vanessa, Paula, Cris e Suelen. Esse time de amigas que estavam prontas pra me ajudar no laboratório, seminários, conversas e claro, os passes pro gol no futebol.

Um salve aos meus times de futebol, que depois de dias corridos faziam a alegria dos meus finais de semana, onde a amizade sempre prevaleceu fora das quadras durante os campeonatos. Vai Netas, Total Flex, Corrientes, Hawai.

RESUMO

LILGE, Tatiane Strelow, **Aplicação de Titanatos de Alcalinos Terrosos em Células Solares de Estado Sólido** 14 de março de 2017, 110p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 14 de março de 2017.

Comumente, as células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) são caracterizadas por três componentes básicos: um eletrodo, constituído por uma camada de algum óxido semicondutor associado a um corante; um eletrólito, que desempenha a função de oxirredução no sistema; e um contra eletrodo, geralmente platina, que atua como agente catalítico. A investigação individual de cada um desses componentes é tema de diversos trabalhos, uma vez que os resultados comprovam acréscimo ou decréscimo nos valores obtidos de corrente de curto-circuito e potencial de circuito aberto. Esses parâmetros são imprescindíveis para estimar o cálculo da eficiência de conversão da energia solar em energia elétrica. A classe dos materiais tipo perovskitas tem ganhado espaço em estudos envolvendo as células solares sensibilizadas por corante ao serem usadas como eletrodo nesse tipo de dispositivo. Logo, o objetivo deste trabalho foi construir células solares, do tipo DSSCs, explorando a composição do eletrodo com óxidos perovskitas e a necessidade da sua sensibilização por corante. Como ponto de partida, foram sintetizados pós de Titanato de Bário e Titanato de Cálcio por meio do método de hidrotermalização assistida por micro-ondas, no qual foi avaliado a influência de dois diferentes precursores de Titânio. De acordo com as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas, foram preparadas soluções com as partículas de Titanato de Bário, sintetizado com isopropóxido de Titânio. Dentre essas propriedades, destaca-se a baixa taxa de recombinação do par elétron-buraco, evidenciado pelo espectro de emissão fotoluminescente. As soluções foram depositadas por meio da técnica *doctor blade* em substratos de FTO (óxido de estanho dopado com flúor), que se trata de um substrato condutivo com uma fina camada de SnO_2/F . Foram confeccionadas cinco células solares, nas quais dois eletrodos receberam sensibilização por um corante de rutênio N-3. A complementação dos componentes, dois eletrólitos com cátions (Li e K), e concentrações diferentes foram testados para atuar no processo de oxirredução das espécies, e o contra eletrodo foi preparado com uma camada de platina depositada pelo método de decomposição térmica.

Palavras Chave: Titanato de alcalinos terrosos, células solares sensibilizadas por corante, síntese hidrotérmica

ABSTRACT

LILGE, Tatiane Strelow, **Application of earth alkaline titanates in solid state solar cells** 14 de março de 2017, 110p. Dissertation (Mester Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 14 de março de 2017.

Commonly, dye-sensitized solar cells (DSSCs) are characterized by three basic components: an electrode, consisting of a layer of some semiconductor oxide associated with a dye; an electrolyte, which performs the function of oxidation in the system; and a counter electrode, usually platinum, which acts as a catalytic agent. The individual investigation of each of these components is the subject of several studies, since the results show an increase or decrease in the obtained values of short circuit current and open circuit potential. These parameters are essential for estimating the calculation of the conversion efficiency of solar energy into electric energy. The class of perovskite-like materials has gained ground in studies involving dye-sensitized solar cells when used as an electrode in this type of device. Therefore, the aim of this work was to construct DSSCs solar cells by exploring the electrode composition with perovskite oxides and the need for their dye sensitization. As a starting point, Barium Titanate and Calcium Titanate powders were synthesized through the microwave assisted hydrothermalization method, in which the influence of two different Titanium precursors was evaluated. According to the structural, morphological and optical properties, solutions were prepared with the particles of Barium Titanate, synthesized with Titanium isopropoxide. Among these properties, stands out the low recombination rate of the electron-hole pair, evidenced by the photoluminescent emission spectrum. The solutions were deposited by using the *doctor blade* technique on FTO (Fluorine-doped tin oxide) substrates, which is a conductive substrate with a thin layer of SnO_2/F . Five solar cells were made, in which two electrodes were sensitized by a ruthenium N-3 dye. The components complementation, two electrolytes with cations (Li and K), and different concentrations were tested to work in the process of oxidation of the species, and the counter electrode was prepared with a layer of platinum deposited by the thermal decomposition method.

Key-words: Titanate of alkaline earth , dye-sensitized solar cells, hydrothermal synthesis

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 23 |
| 1.1 Motivação | 23 |
| 1.2 Objetivos | 24 |
| 1.3 Introdução | 25 |
| 1.3.1 Células Solares | 25 |
| 1.3.2 Células Solares Sensibilizadas por Corante - DSSCs | 28 |
| 1.3.3 Titanatos de Alcalinos Terrosos | 31 |
| 1.3.4 Método de obtenção das perovskitas | 33 |
| 1.3.5 Propriedades ópticas (luminescência) de perovskitas aplicáveis à células fotovoltaicas | 35 |
| 1.3.6 Componentes das Células DSSCs | 36 |
| 2 METODOLOGIA DOS PÓS | 39 |
| 2.1 Obtenção dos pós | 39 |
| 2.1.1 Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas | 39 |
| 2.1.2 Caracterização dos pós | 41 |
| 3 RESULTADOS DOS PÓS | 45 |
| 3.1 Caracterização dos pós | 45 |
| 3.1.1 Caracterização Estrutural | 45 |
| 3.1.2 Morfologia | 49 |
| 3.1.3 Propriedades Ópticas | 53 |
| 4 METODOLOGIA DOS ELETRODOS | 61 |
| 4.1 Obtenção dos eletrodos | 61 |
| 4.1.1 Deposição por <i>Dip Coating</i> | 62 |
| 4.1.2 Deposição por <i>Doctor Blade</i> | 64 |
| 4.1.3 Caracterização dos eletrodos | 65 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 5 | RESULTADOS DOS ELETRODOS | 67 |
| 5.1 | Caracterização dos filmes | 67 |
| 5.1.1 | Caracterização estrutural | 67 |
| 5.1.2 | Morfologia | 67 |
| 5.1.3 | Espectroscopia de Absorção de Luz UV-Visível | 70 |
| 6 | METODOLOGIA CÉLULAS DSSCs - eletrólito KI | 73 |
| 6.1 | Preparação e montagem das células solares | 73 |
| 6.2 | Medição da curva J-V | 77 |
| 7 | RESULTADOS CÉLULAS DSSCs - eletrólito KI | 81 |
| 7.1 | Resultados dos componentes das células | 81 |
| 7.2 | Resultados da medição da curva J-V | 86 |
| 8 | METODOLOGIA CÉLULAS DSSCs - eletrólito LiI | 89 |
| 8.1 | Preparação e montagem das células solares | 89 |
| 9 | RESULTADOS CÉLULAS DSSCs - eletrólito LiI | 91 |
| 9.1 | Resultados da medição da curva J-V | 91 |
| 10 | CONCLUSÕES | 95 |
| A | Anexo 1 | 97 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 99 |

LISTA DE FIGURAS

| | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| 1.1 Mapa global da irradiação solar horizontal. | 25 |
| 1.2 Panorama da pesquisa relacionada com a eficiência em células solares, desde o ano de 1975 até os dias atuais. | 27 |
| 1.3 Esquema ilustrativo de uma célula típica DSSC de Graetzel, a qual é constituída pelo eletrodo de partículas de TiO_2 sensibilizadas por moléculas de corante, um eletrólito formado por um par redox e um contra eletrodo de platina. | 28 |
| 1.4 Esquema ilustrativo do processo de transferência de carga de uma célula típica DSSC. | 29 |
| 1.5 Esboço dos componentes da célula de perovskitas desenvolvida pelo grupo de Liu M. | 30 |
| 1.6 Imagem transversal de microscopia eletrônica de varredura da célula de perovskitas desenvolvida pelo grupo de Liu M. | 30 |
| 1.7 Desenho esquemático da estrutura ortorrômbica do Titanato de Cálcio. | 32 |
| 1.8 Desenho esquemático da estrutura do Titanato de Bário. | 32 |
| 1.9 Quadro comparativo dos parâmetros necessários para os métodos de estado sólido, precipitação, sol-gel e hidrotérmico. | 34 |
| 1.10 Modelo ilustrativo do arranjo dos possíveis estados intermediários presentes entre a banda de condução e a banda de valência. | 36 |
| 2.1 Forno micro-ondas adaptado para síntese hidrotérmica. | 40 |
| 2.2 Esquema representativo da síntese de CTO ou BTO. | 41 |
| 3.1 Difratoograma de raios X da amostra de Titanato de Bário preparado com isopropóxido de Titânio. | 46 |
| 3.2 Difratoograma de raios X da amostra de Titanato de Bário preparado com oxissulfato de Titânio. | 46 |
| 3.3 Difratoograma de raios X da amostra de Titanato de Cálcio preparado com isopropóxido de Titânio. | 47 |
| 3.4 Difratoograma de raios X da amostra de Titanato de Cálcio preparado com oxissulfato de Titânio. | 47 |
| 3.5 Modos vibracionais Raman da amostra de Titanato de Bário, linha preta e vermelha, preparados com isopropóxido e oxissulfato de titânio, respectivamente. | 48 |
| 3.6 Modos vibracionais Raman da amostra de Titanato de Cálcio, linha verde e azul, preparados com isopropóxido e oxissulfato de titânio, respectivamente. | 49 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.7 | Imagem de alta resolução de Titanato de Bário sintetizado com isopropóxido de titânio por meio da microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG). | 50 |
| 3.8 | Imagem de microscopia eletrônica de varredura de Titanato de Bário sintetizado com oxissulfato de titânio. | 50 |
| 3.9 | Mapeamento da composição química da amostra de Titanato de Bário sintetizado com isopropóxido de titânio. | 51 |
| 3.10 | Imagem de microscopia eletrônica de varredura de Titanato de Cálcio sintetizado com isopropóxido de titânio. | 52 |
| 3.11 | Imagem de alta resolução de Titanato de Cálcio sintetizado com oxissulfato de titânio por meio da microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG). | 52 |
| 3.12 | Espectro de absorção da amostra de Titanato de Bário preparado com isopropóxido de titânio. | 54 |
| 3.13 | Espectro de absorção da amostra de Titanato de Bário preparado com oxissulfato de titânio. | 54 |
| 3.14 | Espectro de emissão fotoluminescente da amostra de Titanato de Bário, linha preta e vermelha, preparados com isopropóxido e oxissulfato de titânio, respectivamente. | 55 |
| 3.15 | Espectro de absorção da amostra de Titanato de Cálcio preparado com isopropóxido de titânio. | 56 |
| 3.16 | Espectro de absorção da amostra de Titanato de Cálcio preparado com oxissulfato de titânio. | 56 |
| 3.17 | Espectro de emissão fotoluminescente da amostra de Titanato de Cálcio, linha verde e azul, preparados com isopropóxido e oxissulfato de titânio, respectivamente. | 57 |
| 3.18 | Comparação entre os espectros de emissão fotoluminescente da amostra de Titanato de Bário e Titanato de Cálcio. | 58 |
| 4.1 | Área delimitada em 1 cm ² no substrato de FTO, fixada com uma fita scotch®. | 61 |
| 4.2 | Equipamento de <i>Dip Coating</i> utilizado na deposição dos filmes de Titanato de Bário. | 62 |
| 4.3 | Filmes de Titanato de Bário, variando o número de camada depositadas. . . . | 63 |
| 4.4 | Agitação da solução de Titanato de Bário. | 64 |
| 4.5 | Camada de titanato de bário depositada sob o substrato de FTO, com uma área delimitada de 1 cm ² | 65 |
| 5.1 | Difratograma de raios X do filme de Titanato de Bário depositado sob o substrato de FTO por meio da técnica de <i>doctor blade</i> | 68 |
| 5.2 | Difratograma de raios X do substrato de FTO. | 68 |

| | | |
|-----|---|----|
| 5.3 | Imagem de alta resolução do eletrodo de Titanato de Bário por meio da microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG). | 69 |
| 5.4 | Imagem de alta resolução do substrato de FTO por meio da microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG). | 69 |
| 5.5 | Espectro de Absorção de Luz UV-Visível do eletrodo de Titanato de Bário depositado pela técnica <i>doctor blade</i> | 70 |
| 6.1 | Dissolução do corante N-3 em etanol. | 73 |
| 6.2 | Preparo da solução precursora de platina empregando o método de Pechini. | 74 |
| 6.3 | Gráfico ilustrativo do tratamento térmico empregado na decomposição da platina. | 75 |
| 6.4 | Esquema de montagem da célula solar. | 76 |
| 6.5 | Duas células solares de Titanato de Bário montadas com o eletrólito de iodeto/triodeto de potássio e contra eletrodo de platina. | 77 |
| 6.6 | Curva ideal da densidade de corrente vs tensão aplicada. | 78 |
| 6.7 | Caixa escura pertencente ao aparato experimental do simulador solar, onde a célula a ser medida é fixada na área em destaque e irradiada pela fonte luminosa. | 79 |
| 7.1 | Comparação entre dois eletrodos de Titanato de Bário, no qual o eletrodo da esquerda recebeu a sensibilização do corante N-3 e o eletrodo da direita está apenas com a camada de Titanato de Bário. | 81 |
| 7.2 | Camada de platina depositada sob o substrato de FTO por meio da decomposição térmica. | 82 |
| 7.3 | Difratograma de raios X da camada de platina depositada sob o substrato de FTO, tratada termicamente a 500°C, por meio do método de deposição térmica. | 83 |
| 7.4 | Imagem de alta resolução (magnificação de 2000x) da camada de platina, depositada sob o substrato de FTO por meio da decomposição térmica. | 83 |
| 7.5 | EDS da camada de platina depositada sob o substrato de FTO, tratada termicamente a 500°C, por meio do método de deposição térmica. | 85 |
| 7.6 | Curva J-V da célula solar de titanato de bário sensibilizada com corante de rutênio N-3 e a indicação dos parâmetros elétricos utilizados no cálculo da eficiência de conversão de energia. | 87 |
| 9.1 | Gráfico referente à diferença de potencial aplicada na célula solar de BTO sem platina em um determinado intervalo de tempo. | 92 |
| 9.2 | Curva J-V da célula solar de Titanato de Bário sem sensibilização e a indicação dos parâmetros elétricos utilizados no cálculo da eficiência de conversão de energia. | 93 |

LISTA DE TABELAS

| | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| 2.1 Reagentes usados para a síntese dos compostos BTO e CTO. | 39 |
| 4.1 Espessura dos filmes de Titanato de Bário depositados por meio do <i>Dip Coating</i> | 63 |
| 7.1 Parâmetros elétricos das células solares preparadas com o eletrólito de KI. | 87 |
| A.1 Reagentes utilizados para os componentes das células solares. | 97 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABO_3 - Estequiometria de compostos perovskitas
AM - Massa de Ar
Ba - Bário
band gap - Região proibida localizada entre a banda de valência e a banda de condução
BTO - Titanato de Bário
Ca - Cálcio
CCAF - Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica
CEME-Sul - Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul
CTO - Titanato de Cálcio
DRX - Difração de Raios X
DSSC - Célula Solar Sensibilizada por Corante
EDS - Energia Dispersiva de Raios X
eV - Abreviação para unidade de energia expressa em eletron volt
FF - Fator de Forma
FTO - Óxido de Estanho dopado com Flúor
FT-Raman - Fourier Transform-Raman
FURG - Fundação Universitária de Rio Grande
ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*
ISO - Isopropóxido de Titânio
 J_{sc} - Densidade de Corrente de Curto Circuito
JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
KI - Iodeto/triodeto de Potássio
LabCEMM - Laboratório Central de Microscopia e Microanálise
LIEC - Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
LiI - Iodeto/triodeto de Lítio
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
OXI - Oxissulfato de Titânio
PNE - Plano Nacional de Energia
Pt - Platina
PUC - Pontifícia Universidade Católica
Ti - Titânio
 TiO_2 - Dióxido de Titânio
u. a. - Unidades Arbitrárias
UFPel - Universidade Federal de Pelotas
UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFSCar - Universidade Federal de São Carlos
UV - Ultravioleta
 V_{oc} - Potencial de Circuito Aberto
 η - Eficiência de Conversão de Energia

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A captação de radiação solar e sua conversão em energia elétrica tem sido alvo de estudos em diversas áreas do conhecimento, no que tange buscar melhorias na eficiência e desempenho de dispositivos fotovoltaicos. Logo, se torna promissor o estudo de materiais aplicáveis à células solares. Tem-se conhecimento de que o elemento silício, apesar de ser o mais usado em células solares comerciais, demanda longos processos de fabricação e é preciso uma quantidade maior de junções, o que acarreta mais custos na produção final do dispositivo.

A classe de materiais do tipo perovskitas tem ganhado espaço em trabalhos envolvendo células solares do tipo DSSC adaptadas. Alguns testes com titanatos de alcalinos terrosos já foram realizados. No entanto, a metodologia empregada na obtenção dos pós ainda é pouco valorizada. Considerando que as características e propriedades dos materiais podem ser modificadas dependendo dos parâmetros utilizados na sua síntese, planejou-se um estudo focado na influência da fonte de Titânio e a utilização do método de hidrotermalização assistida por micro-ondas como rota de síntese. Nem todos os compostos do tipo perovskitas despertam interesse na área de células solares, logo, a escolha dos Titanatos de alcalinos terrosos se deve pelo fato de serem semicondutores com características similares ao dióxido de titânio, óxido amplamente empregado como eletrodo em células DSSCs.

Busca-se aprimorar o conhecimento referente às etapas envolvidas no processo de construção das células solares e avaliar o desempenho das metodologias empregadas na obtenção dos componentes fotovoltaicos, dando ênfase na obtenção do eletrodo.

1.2 Objetivos

O objetivo geral deste estudo é a aplicação de titanatos de alcalinos terrosos como eletrodos em células solares do tipo DSSC. Deste modo, alguns objetivos específicos são traçados, como:

- Síntese de compostos de Titanato de Bário e Titanato de Cálcio por meio do método de hidrotermalização assistida por micro-ondas, utilizando dois diferentes precursores de Titânio e adotando como parâmetros: baixas temperaturas e tempos de síntese curtos;
- Análise da influência do precursor de Titânio nas amostras, através de caracterizações estruturais, morfológicas e ópticas;
- Escolha do composto com as características mais promissoras para dispositivos fotovoltaicos e depositá-lo nos substratos de filme condutivo;
- Investigação bibliográfica sobre os componentes das células solares com o intuito de selecionar o eletrólito, corante e contra eletrodo à ser empregado;
- Construção das células solares e obtenção dos valores de densidade de corrente de curto circuito e potencial de circuito aberto para estimativa da eficiência das células.

1.3 Introdução

1.3.1 Células Solares

Com o crescente interesse da comunidade científica na busca de soluções para minimizar impactos ambientais e suprir a demanda energética mundial, destacam-se estudos direcionados a geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis. Atualmente, dispositivos como células solares são largamente utilizadas como absorvedor de fótons da radiação solar, ao empregar o princípio do efeito fotovoltaico.

No panorama nacional, de acordo com o Ministério de Minas e Energias, neste último ano, o número de instalações solares no Brasil triplicaram e como estimativa do plano nacional de energia - PNE 2050, o qual é elaborado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), em 2050, 18% dos domicílios contarão com geração fotovoltaica [1].

Esta perspectiva amplia o interesse da pesquisa relacionada aos fatores que influenciam o

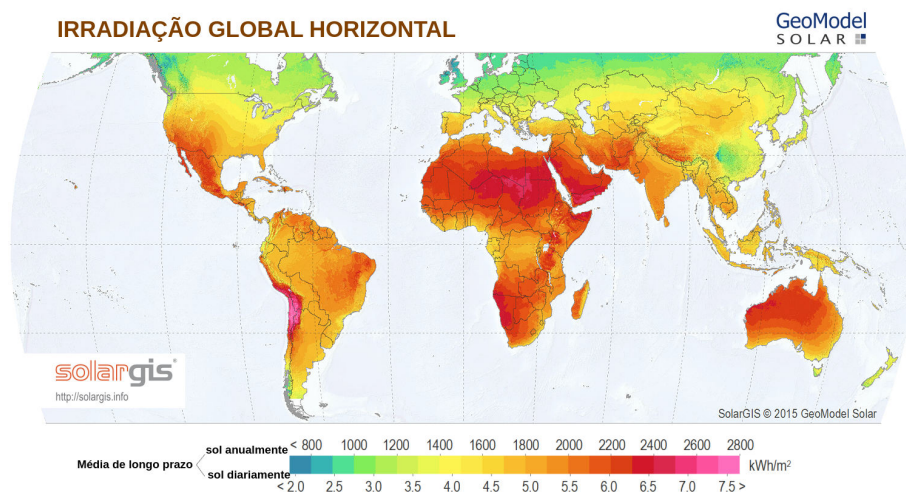


Figura 1.1 - Mapa global da irradiação solar horizontal.

Fonte: Adaptada de [2].

processo de conversão de energia, desde os componentes dos painéis solares até condições geográficas. Alguns fatores influenciam na quantidade de fótons incidentes, os quais variam em função da orientação da Terra e condições climáticas. A luz proveniente do sol atravessa a atmosfera até chegar a nós. O comprimento de percurso (d) efetuado por essa luz através da atmosfera depende da altura (h) do astro no momento de observação. O comprimento é mínimo quando coincide com a espessura da própria atmosfera (H). Em astronomia, usa-se o nome de massa de ar (T), $T=d/H$. Pela aproximação plano-paralela:

$\cos(\phi) = H/d$, como $T=d/H$, temos: $T = 1/\cos(\phi)$, com ϕ sendo a distância angular [3]. As medidas dos parâmetros elétricos em dispositivos fotovoltaicos partem de um espectro solar padrão, *AM 1,5G*, com $\phi = 42^\circ$. Este espectro é normalizado com a quantidade de irradiação recebida por unidade de área em função do tempo, com a irradiação sendo $1000W/m^2$. A figura (1.1), mostra um mapa global de irradiação solar horizontal [2], no qual destaca-se a posição geográfica do Brasil com altos índices de irradiação em comparação com países europeus, por exemplo. Se a radiação solar que incide sobre o planeta fosse aproveitada em 1% de uma área total irradiada, mesmo com rendimento de conversão de energia de 1%, a energia elétrica convertida a partir da energia solar seria suficiente para atender a demanda energética mundial [4].

Outro fator positivo que destaca-se é a redução dos custos de geração de energia fotovoltaica, derivado do desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos materiais nos dispositivos solares, elevando a potencialidade de aplicação da energia solar, tornando-se competitivo com outras fontes de energia. Esse avanço da pesquisa em laboratórios projetam a aplicação de diferentes compostos nos dispositivos solares [5], como mostrado na figura (1.2).

Comercialmente, células solares de materiais semicondutores (como o silício) são os mais utilizados em painéis fotovoltaicos [6]. Até se alcançar os padrões atuais de células solares, o histórico remete à 1946, ano no qual foi patenteada a primeira célula solar de silício, com a patente sob o nome de “*Dispositivo elétrico sensível à luz*” [7], de autoria de Russell S. Ohl. O objetivo e justificativa da patente sugere a invenção de um dispositivo elétrico, a partir de um método aperfeiçoado de fabricação ao se utilizar um pó de silício metálico de alto grau de pureza. Essas células compõem a primeira geração, e basicamente operam com junções do tipo p-n que consiste em uma junção de semicondutores do tipo p (quando os portadores de carga positiva são majoritários) e do tipo n (quando os portadores de carga negativa são majoritários). Como fator complicador, salienta-se os processos envolvidos na obtenção do silício cristalino devido ao grau de pureza exigido [8].

A segunda geração é composta pela tecnologia de filmes finos [9, 10], utilizando principalmente compostos como CdTe (Telureno de Cádmio), GaAs (Arseneto de Gálio), Cu(In,Ga)Se₂ (células CIGS - Cobre/Índio/Gálio/Selênio) e mesmo células de silício em estrutura amorfa ou policristalina. Mesmo com custos de produção reduzido quando comparado com a obtenção de silício cristalino, a eficiência de conversão de energia, como pode ser visto na figura (1.2), também é mais baixa, em torno de 7%.

Diferentemente dessas duas gerações de célula que são produzidas por meio de uma junção p-n, típica de diodos, as células solares da terceira geração são compostas por células nanocristalinas e fotoeletroquímicas [11]. Na terceira geração das células, estudos científicos apontam as células solares sensibilizadas por corante, conhecidas como *DSSC* (*Dye-Sensitized Solar Cell*), como candidata a baixar custos de produção das células e

Pesquisa das melhores eficiências em células

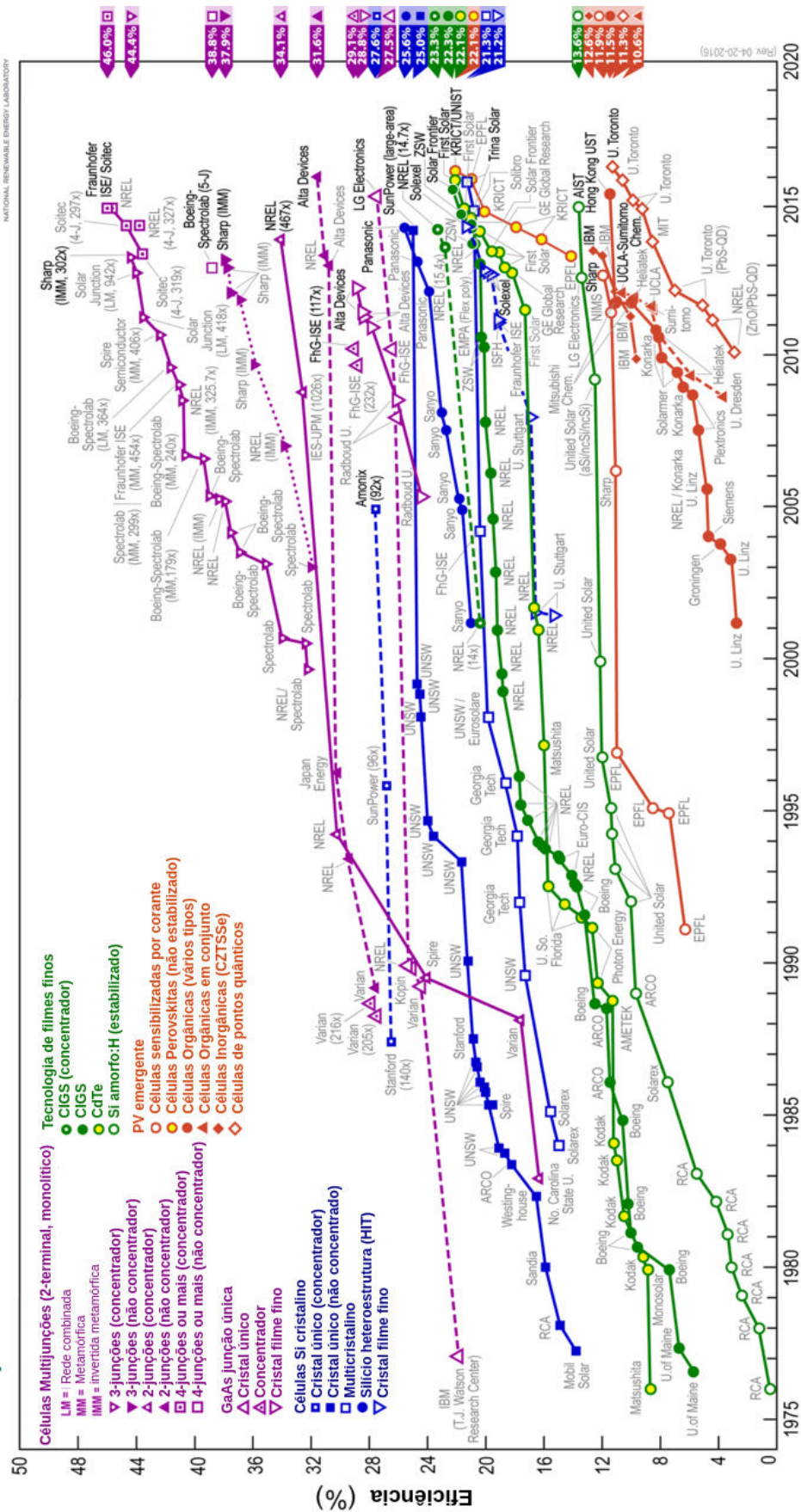


Figura 1.2 - Panorama da pesquisa relacionada com a eficiência em células solares, desde o ano de 1975 até os dias atuais.

Fonte: Adaptada de [5].

aumentar a eficiência de conversão de energia. Esses dispositivos são constituídos por um eletrodo composto por um óxido semiconductor associada a um corante, um eletrólito e um contra eletrodo.

Dessa maneira, uma série de estudos abordam diferentes parâmetros variáveis nos componentes das *DSSCs*, com o intuito de melhorar o desempenho desse dispositivo [12–17]. Conseqüentemente, cada componente da célula pode se tornar objeto de estudo individualmente, visto que, cada um deles é determinante para a melhoria das propriedades fotovoltaicas. Neste tipo de célula, os resultados mais promissores são relatados ao se utilizar eletrodos feitos com filmes de TiO_2 poroso, com o estudo pioneiro realizado por O'Regan e Graetzel [18], figura (1.3).

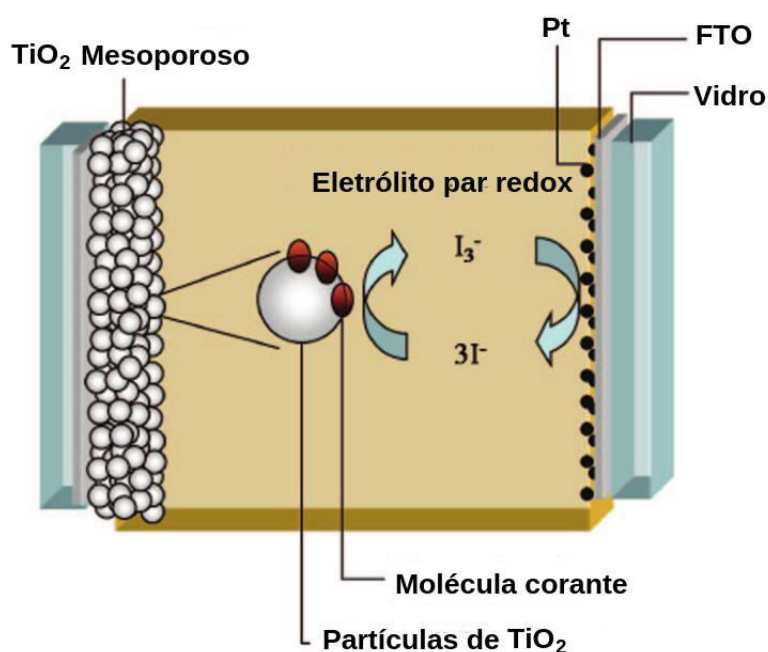


Figura 1.3 - Esquema ilustrativo de uma célula típica DSSC de Graetzel, a qual é constituída pelo eletrodo de partículas de TiO_2 sensibilizadas por moléculas de corante, um eletrólito formado por um par redox e um contra eletrodo de platina.

Fonte: Adaptada de [3].

1.3.2 Células Solares Sensibilizadas por Corante - DSSCs

O esquema que representa o funcionamento das células DSSCs está disposto na figura (1.4) [19]. Neste tipo de dispositivo, a excitação acontece por meio da radiação solar sobre o corante, geralmente um complexo de rutênio, o qual absorve a quantidade de energia

específica relativa ao fóton incidente e suficiente para injetar um elétron (e^-) na banda de condução do eletrodo. O elétron que fora injetado na banda de condução flui no circuito, alcançando o contra eletrodo. O corante sensibilizado passa a apresentar um estado oxidado (S^+/S^*), que volta à ser regenerado (S^+/S) pela doação de elétrons a partir do eletrólito, que contém um sistema par redox [20]. Esse eletrólito é geralmente formado por um par iodeto/triodeto, onde o triodeto é reduzido no contra eletrodo, regenerando o iodeto (A/A^+), completando o ciclo com a migração dos elétrons para o corante [21]. Portanto, as DSSCs separam a coleta de luz e o transporte de portadores de carga. A voltagem gerada (V_{out}) sob a iluminação corresponde à diferença entre o nível de Fermi do elétron do óxido e o potencial redox do eletrólito.

Desde o trabalho pioneiro de Graetzel até os dias atuais, este tipo de células é objeto

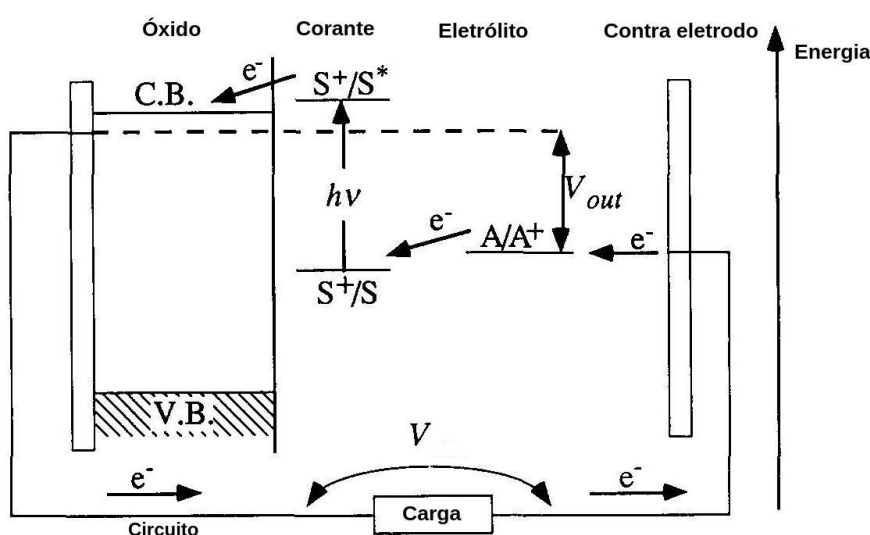


Figura 1.4 - Esquema ilustrativo do processo de transferência de carga de uma célula típica DSSC.

Fonte: Adaptada de [19].

frequente de estudos experimentais e teóricos, utilizando eletrodo de TiO_2 , analisando os resultados sob a influência dos demais componentes da célula. Com este propósito, outros tipos de óxidos vêm sendo testados na substituição do TiO_2 , como eletrodos de ZnO e perovskitas semicondutoras [22–25], por conta de suas propriedades intrínsecas, como absorção de luz na região visível e alta geração de fotocorrente (da ordem de $21,5 \text{ mAcm}^{-2}$) [26–31].

Perovskitas como trialeto organometálicos $[(CH_3NH_3)PbX_3]$, onde $X = I, Br$ ou Cl], foram investigados pelo grupo de Liu M. [32], no qual as células possuem uma configuração como mostra a figura (1.5), onde a perovskita é prensada entre eletrodos do tipo p e n,

lembrando a junção convencional das células comerciais de silício.

Atingindo eficiência de 15,4%, o trabalho demonstra a potencialidade de perovskitas

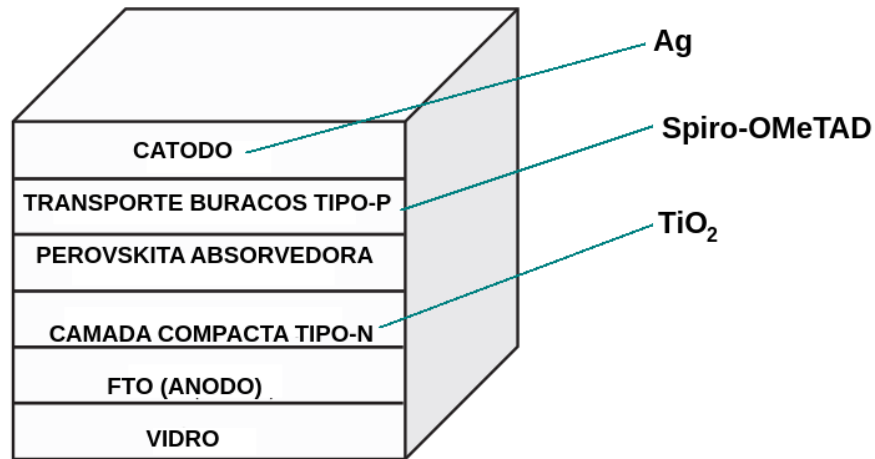


Figura 1.5 - Esboço dos componentes da célula de perovskitas desenvolvida pelo grupo de Liu M.

Fonte: Adaptada de [32].

absorvedoras de radiação, que podem obter eficiências altas, como sugere os próprios autores, mesmo em dispositivos não muito sofisticados, como mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura da figura (1.6). Esta variante das células DSSCs dispensam

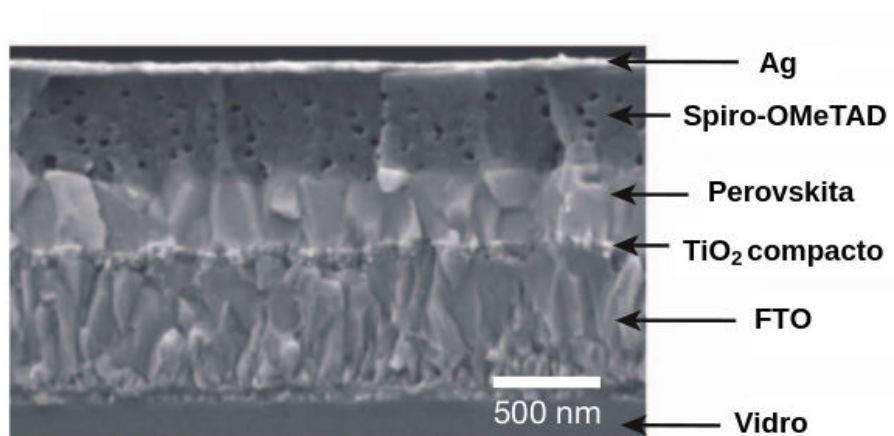


Figura 1.6 - Imagem transversal de microscopia eletrônica de varredura da célula de perovskitas desenvolvida pelo grupo de Liu M.

Fonte: Adaptada de [32].

o uso de soluções líquidas, uma vez que as desvantagens em se usar corantes é o risco de vazamento, degradação do corante ou até mesmo evaporação devido a temperatura de operação da célula, prejudicando sua eficiência e funcionamento.

Buscando novas alternativas à substituição do TiO_2 sensibilizado, perovskitas semicondutoras como titanatos de alcalinos terrosos podem se tornar cerâmicas com propriedades interessantes para aplicação como eletrodos das células solares [25]. Com a estequiometria $ATiO_3$, Bário e Cálcio são nossas apostas como cátions A para serem investigados. As particularidades de cada composto são apresentadas a seguir.

1.3.3 Titanatos de Alcalinos Terrosos

O Titanato de Cálcio ($CaTiO_3$ ou CTO) foi descoberto em 1839, na Rússia, por um mineralogista, que batizou o mineral em homenagem ao Ministro de Minas da Rússia, L.A. Perovski. Posteriormente esse termo perovskita foi adotado para nomear a ampla família de materiais do tipo ABO_3 , o qual inclui o Titanato de Bário e o Titanato de Cálcio [33]. CTO é uma perovskita semicondutora que apresenta um *gap* de energia em torno de 3,6 eV, o qual é ligeiramente maior que o *band gap* do Titanato de Bário.

Este composto pode apresentar estrutura ortorrômbica, cúbica, monoclinica ou tetragonal, dependendo das condições de cristalização [34]. A fase ortorrômbica pertencente ao grupo $Pbmn$ é a mais encontrada para esse composto, ilustrada na figura (1.7), na qual esse tipo de estrutura apresenta os parâmetros de rede (a, b e c) diferentes. Logo, a estrutura do cristal e a sua transição de fase tem despertado interesse em uma série de trabalhos científicos [35–37]. Dentre suas diversas aplicações, destacam-se em materiais cerâmicos eletrônicos e implante ósseo [35, 38, 39].

O Titanato de Bário ($BaTiO_3$ ou BTO) é uma perovskita com aplicações em termistores, transformadores de fase e capacitores cerâmicos de multicamada [41–45]. Ainda a eletrocerâmica BTO, aliada ao controle da sua morfologia, pode ser aplicável em dispositivo de armazenamento de carga [46].

A estrutura cúbica, de grupo espacial $Pm3m$, é mais estável para o BTO e caracteriza-se com íons de Bário nos vértices do cubo, Titânio no centro da célula e Oxigênio nas faces centrais, ilustrado na figura (1.8). No entanto, a temperaturas inferiores de T_c , ocorre distorções na simetria cúbica, passando de uma fase paraelétrica para uma fase ferroelétrica tetragonal [47–49]. A ferroeletricidade do BTO foi descoberta em 1945, por Wul e Goldman [50], e desde então essa propriedade tem sido extensivamente estudada, principalmente devido a sua dependência com a fase estrutural. A fase tetragonal, pode ser relacionada como um alongamento do cubo ao longo da direção [001] [51].

O caráter semicondutor dessa perovskita é devido ao seu *band gap* de aproximadamente 3,2-3,5 eV [52]. Um dos desafios para se trabalhar com este tipo de composto é controlar o

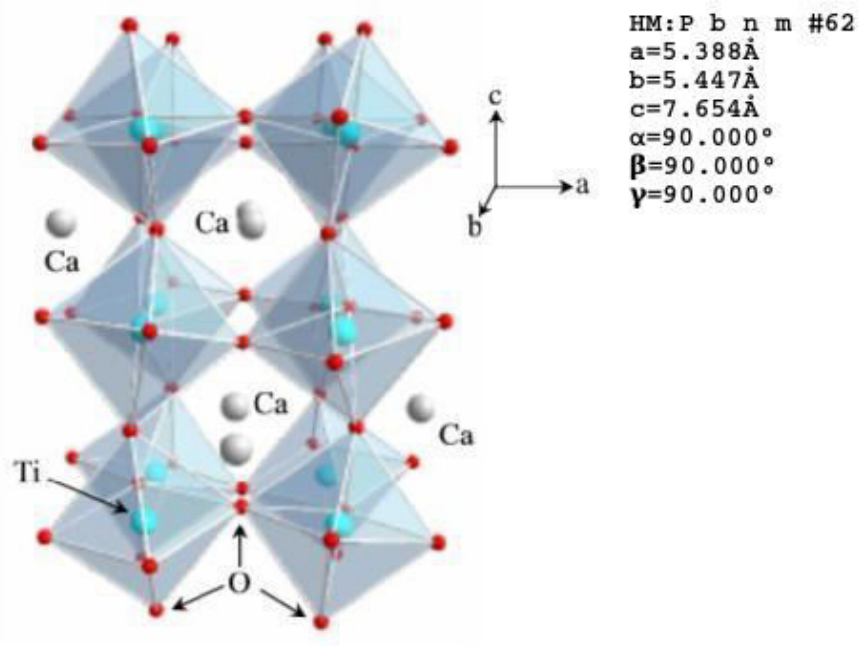


Figura 1.7 - Desenho esquemático da estrutura ortorrômbica do Titanato de Cálcio.

Fonte: Adaptada de [40].

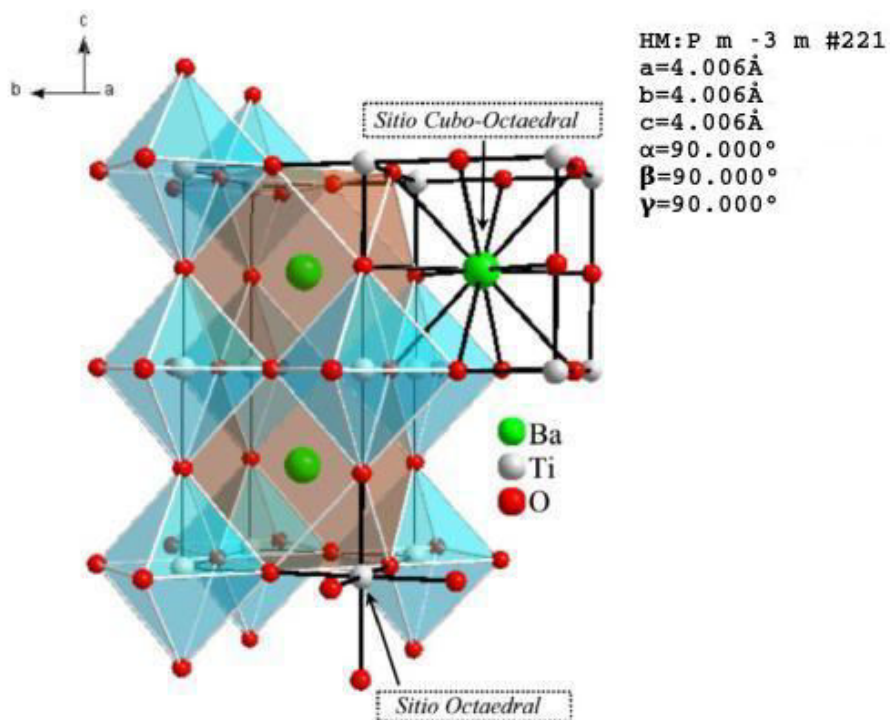


Figura 1.8 - Desenho esquemático da estrutura do Titanato de Bário.

Fonte: Adaptada de [40].

tamanho e forma do grão, pois suas partículas são de ordem nanométrica. Por outro lado, o caráter nanométrico deste composto pode favorecer a geração de corrente em células do tipo DSSCs, uma vez que indica uma área superficial elevada, facilitando a adsorção das moléculas de corante na superfície.

Semicondutores são caracterizados pela capacidade de promover elétrons da banda de valência para a banda de condução quando submetidos a presença de um agente externo que pode ser: dopagens, foto-excitação, excitação térmica. Se esse agente externo superar a banda proibida (*band gap*) entre a banda de valência e a banda de condução, pode haver o movimento de cargas, caracterizando um fluxo de corrente. Como veremos nos próximos tópicos, o método de obtenção dos compostos sólidos pode influenciar na promoção de elétrons de um nível de mais baixa energia para um superior, ao gerar distorções na estrutura do cristal, levando ao surgimento de estados intermediários entre a banda de valência e a banda de condução, facilitando essa promoção de elétrons.

1.3.4 Método de obtenção das perovskitas

Para a obtenção de determinadas fases de cristalização e morfologias diferenciadas, os compostos acima mencionados podem ser sintetizados por diferentes métodos, tais como: reação de estado sólido, precipitação, combustão, precursores poliméricos, hidrotérmico, entre outros [53]. De acordo com o estudo realizado por Volanti [54], podemos visualizar na figura (1.9), que o método hidrotérmico, que ocorre em solução, se sobressai quando comparado com as demais rotas de síntese. Quando comparado com métodos como o estado sólido e precipitação, os métodos por meio de sol-gel e hidrotérmico são mais eficazes para o controle de composição. Em relação ao grau de pureza, todas as técnicas presentes no quadro não diferem significativamente. Como pontos mais relevantes do uso de rotas hidrotérmicas para a obtenção dos compostos refere-se à minimização de etapas como os processos de calcinação e moagem, parâmetros exigidos nos métodos de estado sólido, sol-gel e precipitação.

O método hidrotérmico como o próprio nome sugere refere-se à combinação de água e calor. O crescimento das amostras basicamente consiste em um sistema fechado, sem que haja interação com o meio externo, hipoteticamente adiabático, onde as reações ocorrem em meio aquoso. O termo hidrotermal é restrito para as soluções que utilizam a água como solvente. Pode ser considerado uma subclassificação do processo solvotérmico, que é usado para designar processos de síntese que ocorrem na presença de solventes, podendo ser aquoso ou não aquoso. A variante da pressão interna pode ser influenciada pela temperatura da reação, pela quantidade de solução no recipiente, e pelo tipo de solvente empregado. Posterior a escolha do solvente é imprescindível adotar cátions de elementos químicos, por exemplo, um sal, de acordo com a solubilidade naquele solvente, para que

| Parâmetro | Estado sólido | Precipitação | Sol-gel | Hidrotérmico |
|--------------------------|----------------|--------------|-----------|-----------------|
| Custo | Baixo/Moderado | Moderado | Alto | Moderado |
| Controle da composição | Pobre | Bom | Excelente | Bom / Excelente |
| Controle de morfologia | Pobre | Moderada | Moderado | Bom |
| Reatividade dos produtos | Pobre | Boa | Boa | Boa |
| Pureza (%) | <99,5 | >99,5 | >99,9 | >99,5 |
| Etapa de calcinação | Sim | Sim | Sim | Não |
| Etapa de moagem | Sim | Sim | Sim | Não |

Figura 1.9 - Quadro comparativo dos parâmetros necessários para os métodos de estado sólido, precipitação, sol-gel e hidrotérmico.

Fonte: Extraída de [54]

ocorra a dissolução desses cátions na solução. Esse sal, comumente é baseado em algum elemento como carbonatos, nitratos, cloretos, entre outros, solúveis em vários tipos de solventes. Dependendo do composto que pretende-se obter é preciso acrescentar na solução um agente mineralizador, que auxiliará na formação do composto em questão.

No método hidrotérmico, a solução é introduzida em um recipiente apropriado, normalmente Teflon que fica armazenado no interior de um reator (autoclave) de aço inox. Durante o tratamento térmico, esse aparato é aquecido por um forno tubular externo e é monitorado por um medidor de pressão e temperatura. As taxas de aquecimento normalmente são maiores que as usadas no método dos precursores poliméricos. Entretanto, o patamar é da ordem de 120°C a 200°C. O tempo usado no tratamento térmico pode variar de horas a semanas [55].

Nesta direção, quando as soluções são submetidas à irradiação na faixa da micro-ondas, caracterizando o método de hidrotermalização assistida por micro-ondas (HAM), têm-se obtido mono ou policristais com tempos de síntese curtos [56–61].

No método de hidrotermalização assistida por micro-ondas, a etapa de preparo e dissolução permanece inalterado. Porém, na nucleação e crescimento das amostras, essa solução é submetida à irradiação de micro-ondas, oscilante com uma frequência na ordem de 2,45

GHz. A mistura reacional é disposta em uma célula reacional, semelhante a usada no método convencional, diferenciando o aparato externo, composto por um forno micro-ondas, adaptado para a síntese e pelos controladores conectados ao forno [54]. A radiação na faixa das micro-ondas é emitida pela válvula magnetron e interage diretamente com o meio em solução. O recipiente da célula reacional, além de inibir a troca de calor com o meio, deve ser transparente à radiação da micro-ondas. É conhecido que as micro-ondas são uma radiação eletromagnética composta por uma componente elétrica e uma componente magnética. Durante a emissão dessa radiação, o dipolo elétrico da água (solvente em questão), tenta se alinhar com o campo elétrico gerado, resultando em uma força que fará com que as partículas em solução tenham mobilidade iônica. A temperatura programada durante a síntese perturbará o sistema, na tentativa de desalinhar o dipolo da água, ocasionando mais vibração nas moléculas de água, logo, oferecendo mais energia na forma de calor para o sistema. O patamar durante a nucleação e crescimento das amostras pode ter temperaturas a partir de 90°C e tempos de síntese de poucos minutos. Além das várias vantagens desse método, as propriedades ópticas de materiais do tipo perovskitas podem ser potencializadas quando sintetizadas por esse método.

1.3.5 Propriedades ópticas (luminescência) de perovskitas aplicáveis à células fotovoltaicas

Uma técnica muito utilizada para investigar fenômenos ópticos é a espectroscopia de fotoluminescência, na qual ocorre uma incidência de radiação em um certo comprimento de onda, e havendo energia suficiente, um elétron alocado na banda de valência do material absorve o fóton incidente e passa a ocupar um estado de maior energia. Uma resposta fotoluminescente ocorrerá se houver uma recombinação do par elétron-buraco. Neste processo, a emissão de fótons é observada referente ao decaimento radiativo de um elétron de um estado de energia excitado para um estado de menor energia. A interpretação do espectro fotoluminescente se dá pela região do comprimento de onda do fóton resultante e a taxa de recombinação do par elétron-buraco dada pela intensidade de emissão.

A energia do fóton emitido (luminescência) de compostos perovskitas vem sendo discutido com relação à presença de estados intermediários localizados entre a banda de valência e a banda de condução, como ilustra a figura (1.10), no qual esse modelo é um variante do modelo de banda larga [62, 63] e sugere que esses estados intermediários podem favorecer a fotocorrente em dispositivos fotovoltaicos.

De acordo com o modelo de banda larga, pode haver estados intermediários dentro do gap, que se localizam próximos a base da banda de condução [64]. Ao ser fornecida uma certa energia $h\nu$, um elétron que pode estar aprisionado no estado intermediário (*trapped*) pode ser promovido para a banda de condução, caso tenha recebido energia suficiente, ou

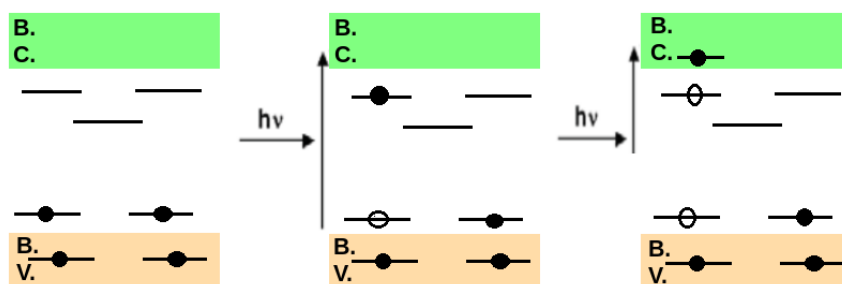


Figura 1.10 - Modelo ilustrativo do arranjo dos possíveis estados intermediários presentes entre a banda de condução e a banda de valência.

ainda, essa energia recebida pelo elétron pode ser convertida em energia cinética, fazendo com que esse par de elétron-buraco se mova dentro do estado intermediário. Como esse par elétron-buraco (*exciton*) possuiu um tempo de vida, caso não seja fornecida uma dada energia específica, o *exciton* é rompido e o elétron decai para um estado de menor energia, ocasionando uma emissão luminescente. Esses estados aprisionados no *gap* do material, que possivelmente estão relacionados com desordens na estrutura do composto, podem extinguir ou minimizar o uso de corante nas células DSSCs ao favorecer a absorção do fóton incidente da radiação solar.

Até o momento foi discutido temas referentes ao eletrodo, que no nosso trabalho será composto por um dos óxidos perovskitas mencionados anteriormente. Na próxima subseção e durante as metodologias de trabalho serão apresentados os demais componentes que constituem as células solares do tipo DSSC.

1.3.6 Componentes das Células DSSCs

Como já mencionado, eletrodos preparados a partir de TiO_2 constituem a maioria das células do tipo DSSCs [3]. Em virtude de se tratar de um óxido estável e apresentar um *band gap* na ordem de $3,2\text{ eV}$ (fase anatase). As nanopartículas de TiO_2 possuem uma grande área superficial e baixa taxa de recombinação do par elétron-buraco, característica importante para a aplicação como eletrodo. Portanto, a escolha dos demais óxidos em substituição do TiO_2 devem seguir uma linha de requisitos semelhante.

Outra etapa importante na confecção do eletrodo está relacionado com a deposição do óxido, sob substratos adequados. Os substratos mais utilizados em células solares são óxidos transparentes condutivos. Nesta classe, destacam-se o SnO_2 dopado com flúor, também conhecido como FTO (*fluorine tin oxide*) [65,66] e substratos à base de índio, ITO (*indium tin oxide*) [67]. O FTO é um semiconductor usado para formar um contato semitransparente com a camada seguinte nos dispositivos como as DSSCs [68]. Uma das

vantagens para a utilização de substratos do tipo FTO é o baixo custo. Porém, melhores resultados de eficiência são relatados para células, nas quais empregam-se substratos de ITO, com valor de aquisição expressivamente mais elevado.

A deposição em camadas dos óxidos nos substratos acima mencionados, por meio de filmes finos, permite o controle da espessura dependendo do tipo de técnica empregada [69, 70]. A possibilidade de ajustar parâmetros durante a obtenção dos filmes finos permite obter materiais com diferentes propriedades topográficas relativo ao número de partículas, número de deposições, suspensão da solução e propriedades ópticas relacionadas com a espessura e absorção do material, também relativa ao tamanho de partículas [71].

Diversas técnicas de deposição podem ser empregadas para a elaboração dos filmes nos substratos. Entre essas, a técnica de *doctor blade* é uma das mais utilizadas em células solares, por se tratar de uma técnica simples e por garantir espessuras desejáveis para o eletrodo. A técnica se baseia no espalhamento da solução do composto sob o substrato. O filme é então formado na superfície do substrato depois de passar pelo processo de evaporação e a fixação após o tratamento térmico. No entanto, apesar de ser uma técnica de baixo custo, a manipulação pode prejudicar a reprodutibilidade das camadas depositadas. [72].

Uma técnica que garante a reprodutibilidade dos filmes, bem como o controle de parâmetros de deposição é o *Dip Coating*, que significa revestimento por imersão. O equipamento permite manipular a velocidade de mergulho e saída do substrato da solução e tempo de imersão [73].

Outro fator importante na deposição é o tipo de técnica utilizada e a viscosidade da solução precursora. As duas técnicas citadas acima serão utilizadas para a deposição da camada do óxido perovskita como eletrodo e para interpretar até qual ponto, o controle de espessura é relevante para a preparação dos eletrodos.

Em células DSSCs, os eletrodos estão associados aos corantes que são utilizados como fotosensibilizadores. O corante se torna responsável por absorver o fóton proveniente da radiação solar e injetá-lo na banda de condução do óxido semiconductor. Algumas características são primordiais para a escolha do corante a ser utilizado [3]:

- O espectro de absorção do fotosensibilizador deve abranger grande parte do espectro visível e uma parte próxima ao do infravermelho;
- Possuir grupos de ancoragem para facilitar a ligação sobre a superfície do semiconductor;
- Deve ser fotoestável e possuir estabilidade eletroquímica e térmica;
- Para a regeneração do corante, o seu nível de estado oxidado deve ser mais positivo que o potencial redox do eletrólito;

- Não deve haver agregação na superfície;
- Para a injeção de elétrons, o nível de energia excitado do corante deve estar acima da banda de condução do semicondutor.

Uma série de complexos orgânicos vem sendo utilizados como corante, no qual complexos de rutênio, como N-719 ou N-3 são os mais utilizados nesses dispositivos [74–77]. Além destes complexos orgânicos, a extração de pigmentos por meio de produtos naturais é amplamente estudado para uso como corante [78]. O principal desafio em células DSSCs é eliminar o uso de corante, devido aos fatores discutidos anteriormente.

Os mesmos parâmetros utilizados na deposição do eletrodo, servem de base para a deposição do contra eletrodo sobre o outro substrato de FTO/ITO. Outra forma de deposição do contra eletrodo pode ser realizada por meio de rotas físicas, como decomposição térmica, eletrodeposição, deposição a vapor e *sputtering* [79, 80]. A utilização de uma dessas técnicas permite o controle da espessura da camada do agente catalítico (contra eletrodo). Entre os compostos empregados nessa função, a platina é expressivamente a mais utilizada, porém, alguns trabalhos relatam o uso de carbono ou CoS eletrodepositado como agente redutor do triodeto [81, 82].

Com o eletrodo sensibilizado por corante e o contra eletrodo depositado, selados por meio de uma resina, o último componente a ser inserido nas células DSSCs é o eletrólito, o qual é composto por um par redox, geralmente iodeto/triodeto, na solução líquida. Nos últimos estudos sobre células, essa solução recebe alguns aditivos, do tipo piridina, resultando uma melhora no desempenho dos parâmetros elétricos das células [3]. Ao se escolher o eletrólito a ser empregado, deve-se ficar atento em qual cátion (Li, K, Na, Rb, Cs) formador do triodeto e solvente deve ser utilizado na solução [80, 83]. De modo geral, essa escolha deve obedecer as características de ser um eletrólito quimicamente estável, de baixa viscosidade e ser compatível com o material selante, a fim de minimizar perda de líquido por evaporação ou vazamentos. A fotodegradação é um problema ao se utilizar eletrólitos líquidos. Estudos com alguns eletrólitos sólidos inorgânicos, na função de condução do tipo-p, como CuI e CuSCN também são reportados na literatura [84, 85].

Durante a descrição da metodologia e dos resultados alcançados, serão justificadas as escolhas para cada um dos componentes que constituem as células solares. De maneira geral, as células solares são avaliadas quanto ao seu rendimento em converter a energia solar em energia elétrica. O cálculo dessa eficiência é possível por meio da obtenção de alguns parâmetros elétricos, como a densidade de corrente de curto circuito e o potencial de circuito aberto. No capítulo 6 são apresentados cada um destes parâmetros e a relação com a eficiência de conversão de energia.

2 METODOLOGIA DOS PÓS

Para facilitar a compreensão dos passos envolvidos na construção das células solares, esse capítulo foi subdividido em duas etapas distintas. Começando pelo detalhamento experimental dos parâmetros empregados no método de obtenção dos pós, prosseguido pelas caracterizações de curto a longo alcance, assim como, revelando as especificidades estruturais, morfológicas e ópticas de cada composto.

2.1 Obtenção dos pós

O método escolhido para a nucleação e crescimento das perovskitas foi o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, majoritariamente utilizado por nosso grupo de pesquisa CCAF. Para uma avaliação mais exploratória, as duas perovskitas de alcalinos terrosos foram preparadas com dois diferentes precursores de Titânio: Isopropóxido e Oxisulfato de Titânio.

2.1.1 Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas

A síntese dos pós de Titanato de Bário e Titanato de Cálcio foram preparadas com as mesmas concentrações de reagentes, utilizando como parâmetro variável a influência do tipo de precursor de Titânio. Os parâmetros de preparação das amostras seguiram o trabalho desenvolvido por Moreira [40], no qual obteve-se os mesmos compostos, empregando baixos tempos de síntese, bem como baixas temperaturas. Vale ressaltar que nesse trabalho de Moreira, não foi avaliado o uso do precursor de titânio, o qual desempenha um papel fundamental na nucleação dos compostos e, assim, conseqüentemente, sobre suas propriedades estruturais e eletrônicas. A lista completa dos reagentes e suas descrições estão expostas na tabela (2.1). O procedimento a seguir descreve o modo de obtenção do

| Reagentes | Fórmula | Fornecedores | Pureza |
|-------------------------|---------------------|---------------|---------|
| Isopropóxido de Titânio | $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ | Sigma Aldrich | 97% |
| Oxisulfato de Titânio | $TiOSO_4$ | Sigma Aldrich | 99,99 % |
| Cloreto de Bário | $BaCl_2.8H_2O$ | Sigma Aldrich | 99 % |
| Cloreto de Cálcio | $CaCl_2.2H_2O$ | Sigma Aldrich | 99 % |
| Hidróxido de Potássio | KOH | Synth | 85 % |

Tabela 2.1 - Reagentes usados para a síntese dos compostos BTO e CTO.

Titanato de Bário, que é similar ao do Titanato de Cálcio, substituindo cloreto de bário pelo cloreto de cálcio. Os pós de BTO foram sintetizados usando 0,01 mol $BaCl_2.8H_2O$ com 0,01 mol do precursor de titânio ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ ou $TiOSO_4$) adicionados em 50

ml de água destilada, usada como solvente. Para favorecer a formação de BTO e alcançar o pH desejável, foi acrescentado um mineralizador por meio de uma solução de 50 ml de KOH a 6M [61]. Essa solução foi mantida sob constante agitação magnética e sob fluxo de N_2 , para minimizar a formação de fases secundárias, como carbonatos. Após homogeneizada a solução, a nucleação e crescimento das amostras foi realizada em um forno de micro-ondas, marca *Panasonic*[®], modelo MN-S46B, com frequência de 2,450 GHz e potência máxima de 800 W, o qual foi adaptado para a síntese [54], como mostra a figura (2.1). Em todas as sínteses, foi estipulado o tempo de patamar de 20 minutos, em uma taxa de aquecimento de 5 minutos até atingir 140°C. Ao término deste processo, o produto resultante dessa solução foi centrifugada com água destilada, com a finalidade de neutralizar o pH da solução. A última lavagem da amostra foi realizada com álcool isopropílico e em seguida reservada a 80°C em uma estufa por aproximadamente 12 horas. A figura (2.2) esquematiza em blocos, as etapas envolvidas na síntese de ambos os compostos.

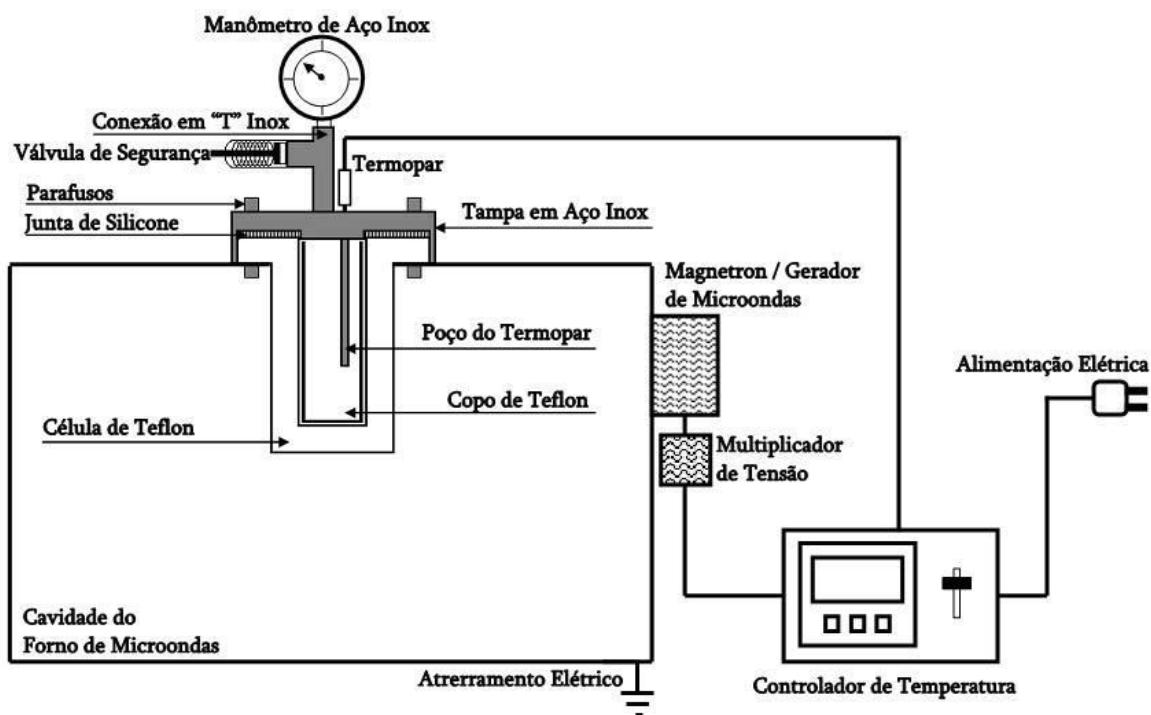


Figura 2.1 - Forno micro-ondas adaptado para síntese hidrotérmica.

Fonte: Extraída de 54.

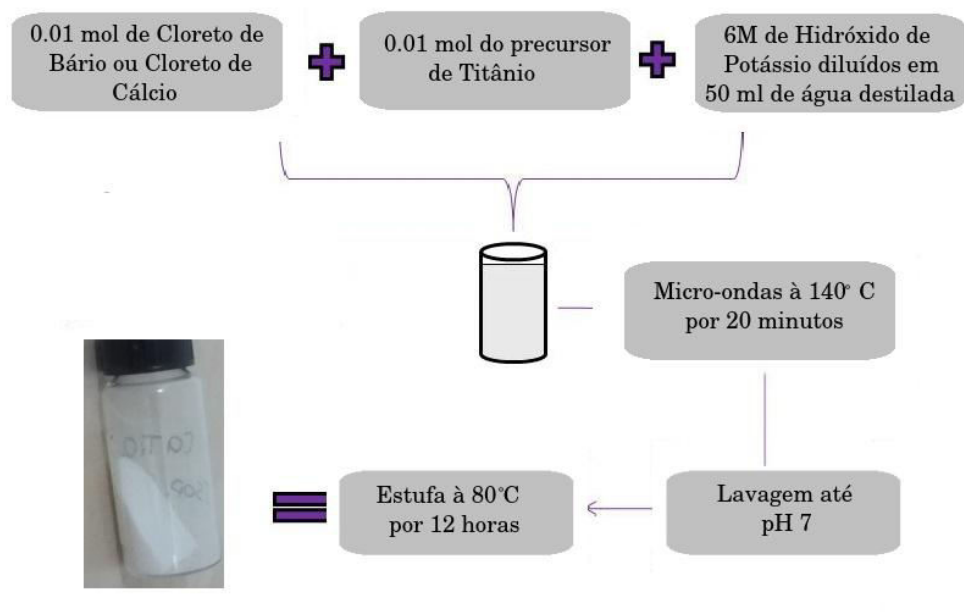


Figura 2.2 - Esquema representativo da síntese de CTO ou BTO.

2.1.2 Caracterização dos pós

Difração de Raios X (DRX)

A identificação das fases e do grau de cristalinidade das amostras sintetizadas foi realizada por meio da Difração de Raios X (DRX), que é uma técnica com análise de longo alcance. Usualmente, esta é a primeira caracterização a ser realizada, dada a importância da determinação da fase cristalina formada para todos os demais resultados. Esta caracterização é realizada por meio de um difratômetro, onde um feixe de raios X incide sob a amostra em um ângulo θ . Ao coletar os dados, tem-se picos de difração para todos os ângulos 2θ que satisfazem a equação de Bragg [86], equação (2.1).

$$n\lambda = 2d\sin(\theta), \quad (2.1)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X que incidem na amostra, θ é o ângulo de difração varrido, d é o espaçamento interplanar e n é um múltiplo inteiro de λ . Depois de gerado o difratograma da intensidade da radiação versus o ângulo de espalhamento, realiza-se uma busca em um banco de dados cristalográficos com a finalidade de se obter a identificação da fase correspondente. Essas análises foram realizadas no LIEC/UFSCar, com um difratômetro Rigaku de eixo rotatório modelo Dmax/2500PC, utilizando um passo de $0,02^\circ$ com contagem de 2s por passo, varrendo 2θ de 5 a 75° .

Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman revela informações sobre o comportamento da estrutura cristalina local, corroborando com as fases obtidas pelos padrões de difração de raios X. O espectro Raman apresenta modos vibracionais, cujas distâncias ao pico de espalhamento inelástico correspondem às frequências dos modos normais de vibração de cada ligação entre os elementos que compõem o material [87]. Assim, quaisquer modificações sobre estas ligações resultará em deslocamentos dos modos de vibração esperados para o composto. Os modos vibracionais foram obtidos usando um espectrômetro tipo FT-Raman (*Fourier Transform-Raman*) Bruker modelo RFS100S com laser de Nd:YAG de comprimento de onda 1064 nm. Essa análise também foi realizada no LIEC/UFSCar.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O segundo passo é avaliar a morfologia dos compostos, processos de auto-organização (*self-assembly*), tamanho e distribuição das partículas. Esse procedimento é realizado por meio de um microscópio eletrônico de varredura com feixe de elétrons, a partir do qual são geradas imagens bidimensionais. As imagens foram efetuadas no CEME-Sul/FURG, com um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-6610LV. A resolução destas imagens depende do preparo, estabilidade do feixe e, principalmente, do tamanho de partícula, em virtude do tipo de equipamento utilizado.

Portanto, além da utilização desta técnica, foram obtidas imagens de maior resolução através da microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG) disponível no LIEC/UFSCar. O mapeamento da dispersão de tamanho e composição química das partículas foi analisada por meio de um sistema EDS (*Energy Dispersive System*) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Espectroscopia de Absorção de Luz UV-Visível

Como a finalidade é obter células solares, a Espectroscopia de Absorção de Luz é uma das caracterizações mais importantes, pois abrange os comprimentos de onda desde 200 nm até 800 nm, o que equivale a região ultravioleta e visível. Através desta técnica, é possível calcular o valor do *band gap* óptico, que está associado com a absorbância do material e a energia dos fótons (que é expressa pela relação $E = hc/\lambda$). Por meio desta técnica, é possível estimar a presença de estados intermediários no *band gap*, provenientes das mudanças estruturais. Esta medida foi realizada no LIEC/UFSCar, em um espectrofotômetro Cary 5G Varian, por refletância difusa, por meio de uma esfera integradora com os padrões *Labsphere* devidamente calibrados.

Espectroscopia de Fotoluminescência

Esta análise é uma ferramenta interessante para a avaliação do composto a ser empregado como eletrodo. A resposta de absorção e emissão de luz após a fotoexcitação fornece informações sobre a taxa de recombinação de elétrons e o grau de ordenamento estrutural que pode favorecer o bom desempenho dos dispositivos fotovoltaicos. O processo de luminescência indica a taxa em que o elétron fotoexcitado permanece excitado antes de decair para a banda de valência. Quanto menor a intensidade fotoluminescente, menor a taxa de recombinação de elétrons com curto tempo de vida [40]. Logo, uma fotoluminescência baixa indicaria uma maior estabilização do par elétron-buraco separados.

Os compostos foram analisados no Instituto de Física da Universidade de São Paulo/São Carlos, utilizando um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um *lock-in* SR-530.

3 RESULTADOS DOS PÓS

3.1 Caracterização dos pós

3.1.1 Caracterização Estrutural

As figuras (3.1) e (3.2) apresentam os padrões de difração da amostra de Titanato de Bário, de acordo com o precursor de titânio empregado na solução. Para a amostra preparada com isopropóxido de titânio, a figura (3.1) identifica picos correspondentes à fase de acordo com a ficha 31-0174, caracterizada por uma estrutura cúbica, com parâmetro de rede de 4,031Å. O pico mais intenso corresponde a $2\theta = 31,36^\circ$, de acordo com o plano (110). Uma fase adicional foi indexada como sendo carbonato de bário, cujos picos característicos estão apontados com as setas indicadas na figura. Em virtude dessa fase secundária, o procedimento de síntese fora otimizado, controlando o ambiente do laboratório e a razão molar Ba/Ti. De acordo com Eckert [88], se a concentração da fonte de Bário for maior que a de Titânio na solução precursora, a formação de carbonato de bário é beneficiada, em razão da presença do elemento carbono na composição dos reagentes utilizados ou mesmo na própria atmosfera do ambiente. Ainda com intuito de reduzir a formação de carbonato de bário foi inserido o fluxo de N_2 durante todo o processo de síntese. Após todo esse processo, constata-se uma diminuição significativa da fase secundária, como pode ser facilmente identificado pelo padrão de difração da amostra BTO-otimizado, no difratograma de raios X da figura (3.1).

Para a amostra de Titanato de Bário preparada com Oxissulfato de Titânio, na figura (3.2) observa-se uma expressiva formação de Sulfato de Bário (BSO) como fase principal, indexada com a ficha 24-1035, referente à uma estrutura ortorrômbica, de grupo espacial Pbnm (62). Além dessa fase, picos com menos intensidade também são verificados para a fase de Titanato de Bário, como sendo da ficha 31-0174, com estrutura cúbica, já prevista na amostra anterior.

Para a amostra de Titanato de Cálcio preparado com Isopropóxido de Titânio, a figura (3.3) revelou picos de difração de baixa intensidade, condizente com uma fase ortorrômbica de acordo com a ficha 42-0423, de grupo espacial Pnma (62). O pico de maior intensidade corresponde ao plano (121). Uma estrutura ortorrômbica também foi identificada para Titanato de Cálcio, formado com Oxissulfato de Titânio. Porém, com picos de difração mais intensos e parâmetros de rede com valores diferentes da amostra anterior, figura (3.4). A ficha 22-0153 foi indexada para esse composto, apresentando um pico característico em $2\theta = 33^\circ$. Uma pequena quantidade de carbonato de cálcio foi identificada em $2\theta = 28^\circ$. Apenas baseado nas difrações ainda não é possível determinar qual dos compostos é o melhor candidato a eletrodo para células solares DSSC adaptadas. Assim, uma análise mais profunda de ordem local se faz necessária, por meio da espectroscopia Raman. Os

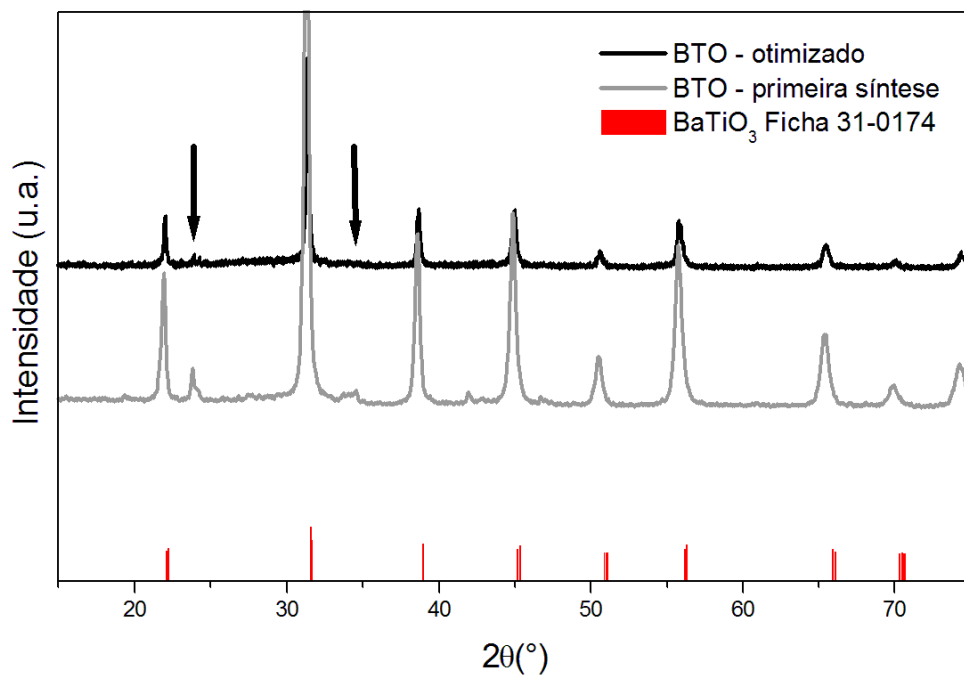


Figura 3.1 - Difratoograma de raios X da amostra de Titanato de Bário preparado com isopropóxido de Titânio.

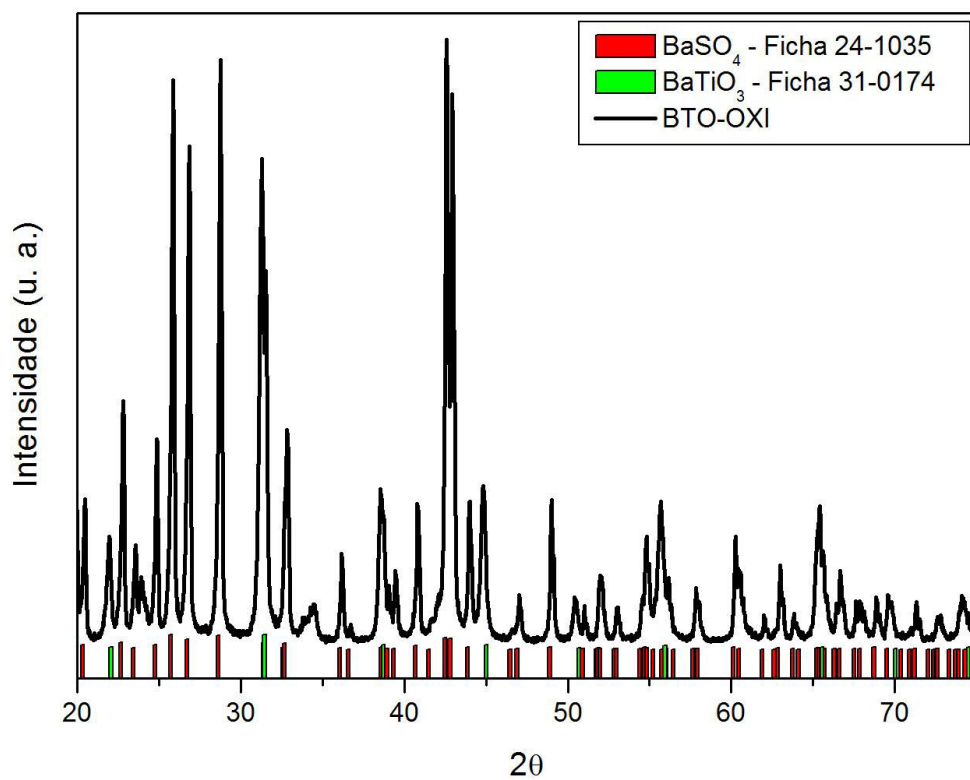


Figura 3.2 - Difratoograma de raios X da amostra de Titanato de Bário preparado com oxissulfato de Titânio.

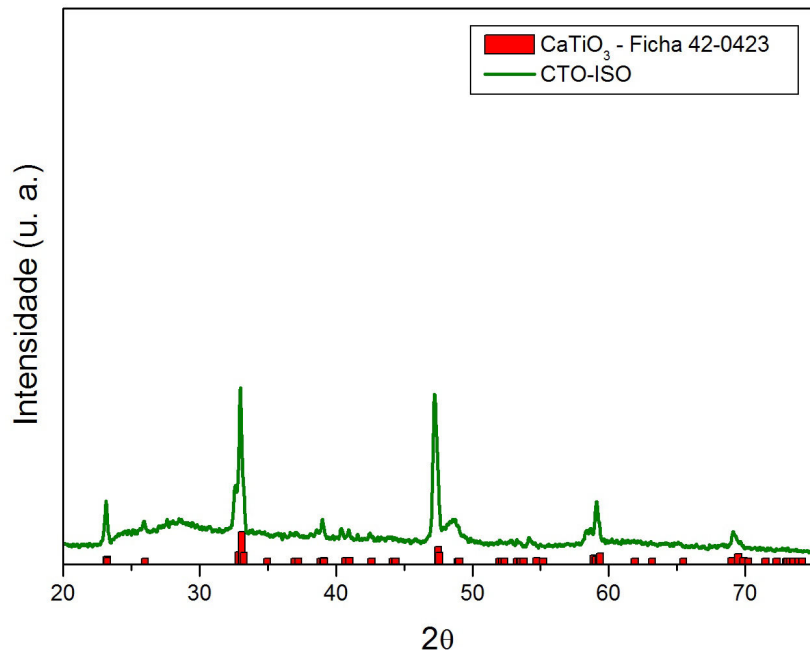


Figura 3.3 - Difratoograma de raios X da amostra de Titanato de Cálcio preparado com isopropóxido de Titânio.

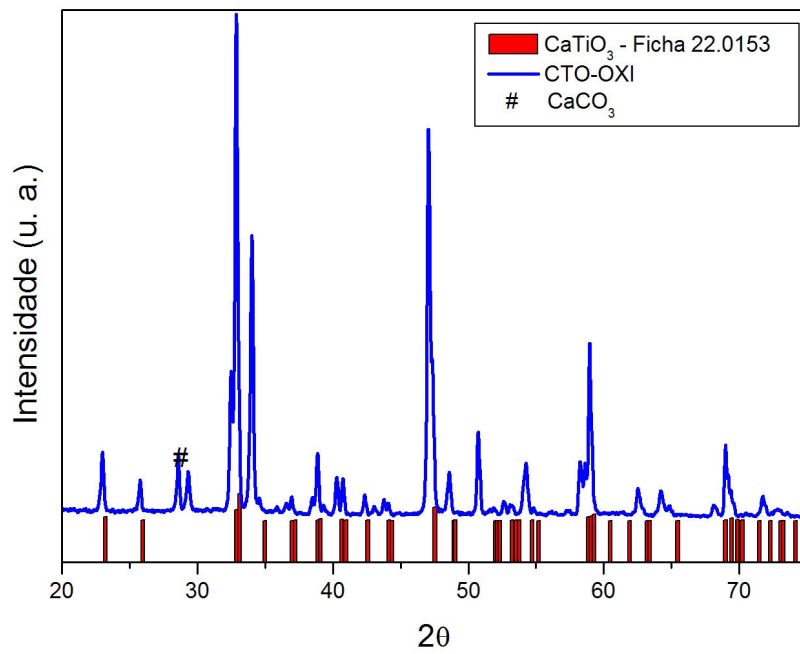


Figura 3.4 - Difratoograma de raios X da amostra de Titanato de Cálcio preparado com oxissulfato de Titânio.

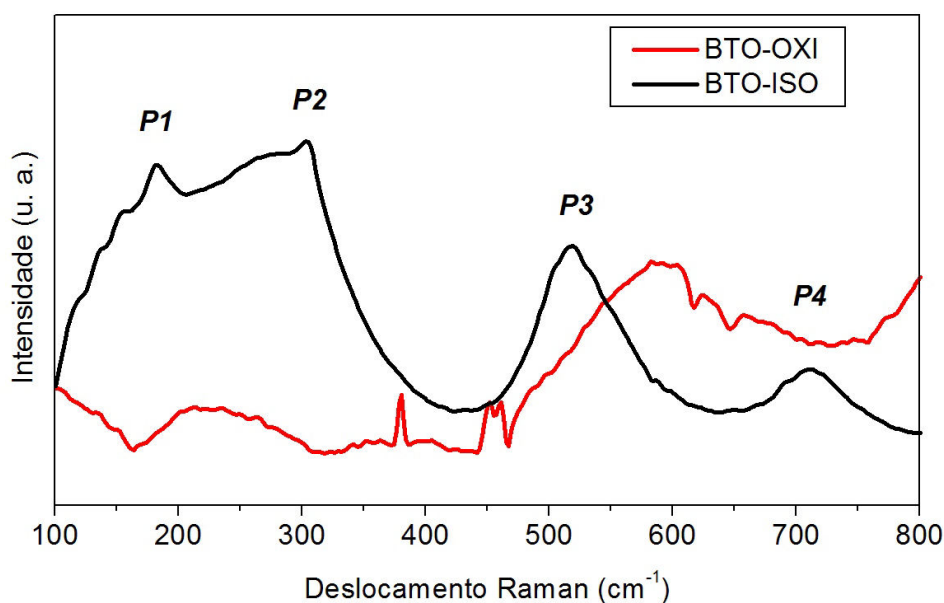


Figura 3.5 - Modos vibracionais Raman da amostra de Titanato de Bário, linha preta e vermelha, preparados com isopropóxido e oxissulfato de titânio, respectivamente.

modos vibracionais obtidos a partir da espectroscopia Raman permitem analisar as fases evidenciadas pelos padrões de difração, por meio de uma investigação mais minuciosa, de curto alcance. A linha preta da figura (3.5) mostra modos Raman ativos em 184, 304, 514 e 716 cm^{-1} para a amostra de Titanato Bário preparado com isopropóxido de Titânio. Os modos previstos são típicos de uma estrutura tetragonal, como pode ser confirmado pelo trabalho de Moreira [40]. A explicação do surgimento de modos Raman ativos, de primeira ordem, em uma estrutura com simetria cúbica pode estar relacionado com a geração de vibrações provenientes de átomos posicionados de forma não equivalente no interior do cristal. Mesmo mantendo os parâmetros de rede de uma estrutura cúbica, essa desordem interna dos átomos pode ser a responsável pelo aparecimento de modos característicos de uma estrutura tetragonal.

A amostra preparada com oxissulfato, linha vermelha da figura (3.5) mostra modos que corroboram com os picos apresentados na difração de raios X, no qual predomina a fase de sulfato de bário, mascarando possíveis modos referentes ao titanato de bário.

Para as amostras de CTO, modos vibracionais típicos de uma estrutura ortorrômbica são apresentados na figura (3.6). A linha verde correspondente ao Titanato de Cálcio sintetizado com isopropóxido de titânio, e linha azul representando Titanato de Cálcio preparado com oxissulfato de titânio.

São detectados nove modos vibracionais no intervalo de 134-670 cm^{-1} , já previstos na literatura [89]. O modo P1 (134 cm^{-1}) corresponde a um modo Raman de segunda ordem

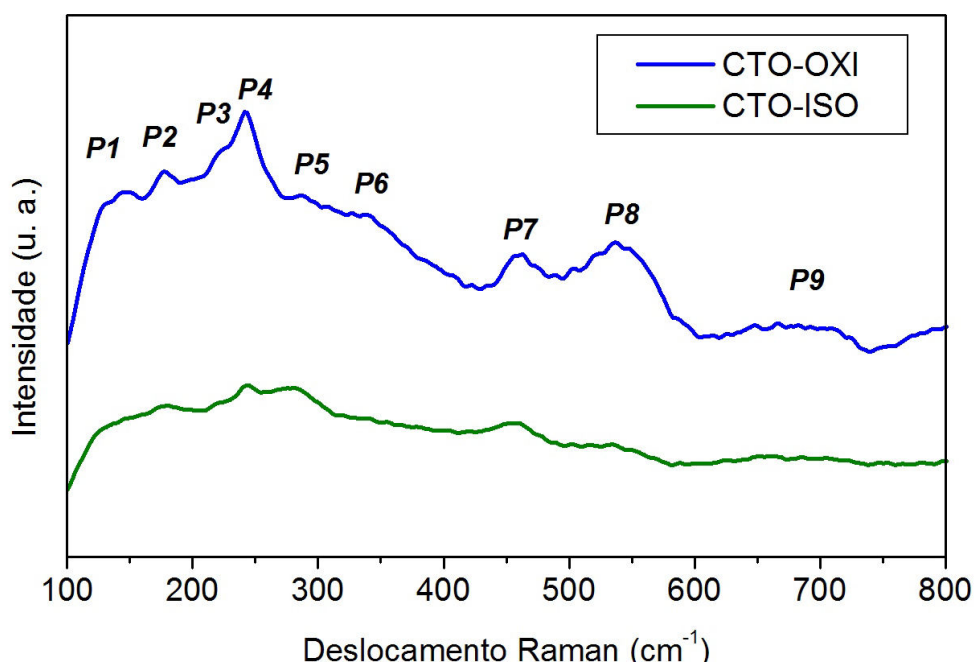


Figura 3.6 - Modos vibracionais Raman da amostra de Titanato de Cálcio, linha verde e azul, preparados com isopropóxido e oxissulfato de titânio, respectivamente.

ou perturbação de simetria de difícil interpretação devido a baixa frequência, e portanto, facilmente influenciada pelo ambiente cristalino. Os modos P2 até P6 (181 , 224 , 244 , 287 e 340 cm^{-1}) são relatados como ângulos de ligação O-Ti-O. O modo P7 (464 cm^{-1}) e P8 (539 cm^{-1}) estão relacionados com as ligações do octaedro $Ti - O_6$. O último modo, em 670 cm^{-1} refere-se ao modo de estiramento simétrico das ligações Ti-O, caracterizando a estrutura local típica do CTO ortorrômbico.

Assim, o Titanato de Bário sintetizado com isopropóxido de titânio parece ser um bom candidato à eletrodo, visto que possui defeitos estruturais revelados pela simetria cúbica e vibrações Raman de uma estrutura tetragonal. No entanto, o próximo passo refere-se a avaliação da morfologia dessas amostras.

3.1.2 Morfologia

A microscopia eletrônica de varredura por canhão de emissão de campo revela a distribuição de tamanho das partículas de Titanato de Bário sintetizado com isopropóxido de titânio. A figura (3.7) mostra imagens de nanopartículas auto-organizadas em forma de esferas, com diâmetro médio de 40 nm . Além destas partículas menores, os pós de BTO também apresentam aglomerados da ordem de 400 nm . Com o intuito de investigar a composição química destas partículas que variam de $40\text{-}400\text{ nm}$, foi realizado um mapeamento por EDS (Energia Dispersiva de Raios X), figura (3.9), no qual é possível analisar

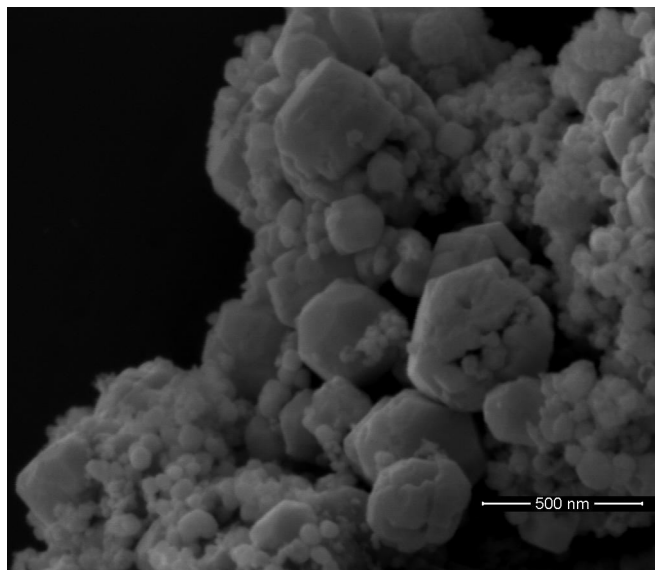


Figura 3.7 - Imagem de alta resolução de Titanato de Bário sintetizado com isopropóxido de titânio por meio da microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG).

a existência de bário e titânio em proporções muito próximas e bem distribuídas sobre todas as partículas, aglomeradas ou não.

A figura (3.8) mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de BTO preparado com oxissulfato de titânio, o qual está arranjado em aglomerados, sem um padrão definido. Entretanto, as esferas pequenas de ordem nanométrica correspondem a fase BTO, de acordo com os resultados apresentados nos padrões de DRX, com a formação do sulfato de bário, de modo que não são majoritárias.

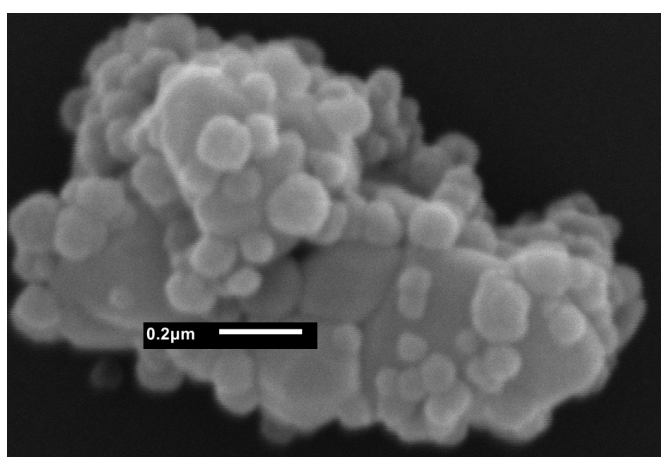


Figura 3.8 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura de Titanato de Bário sintetizado com oxissulfato de titânio.

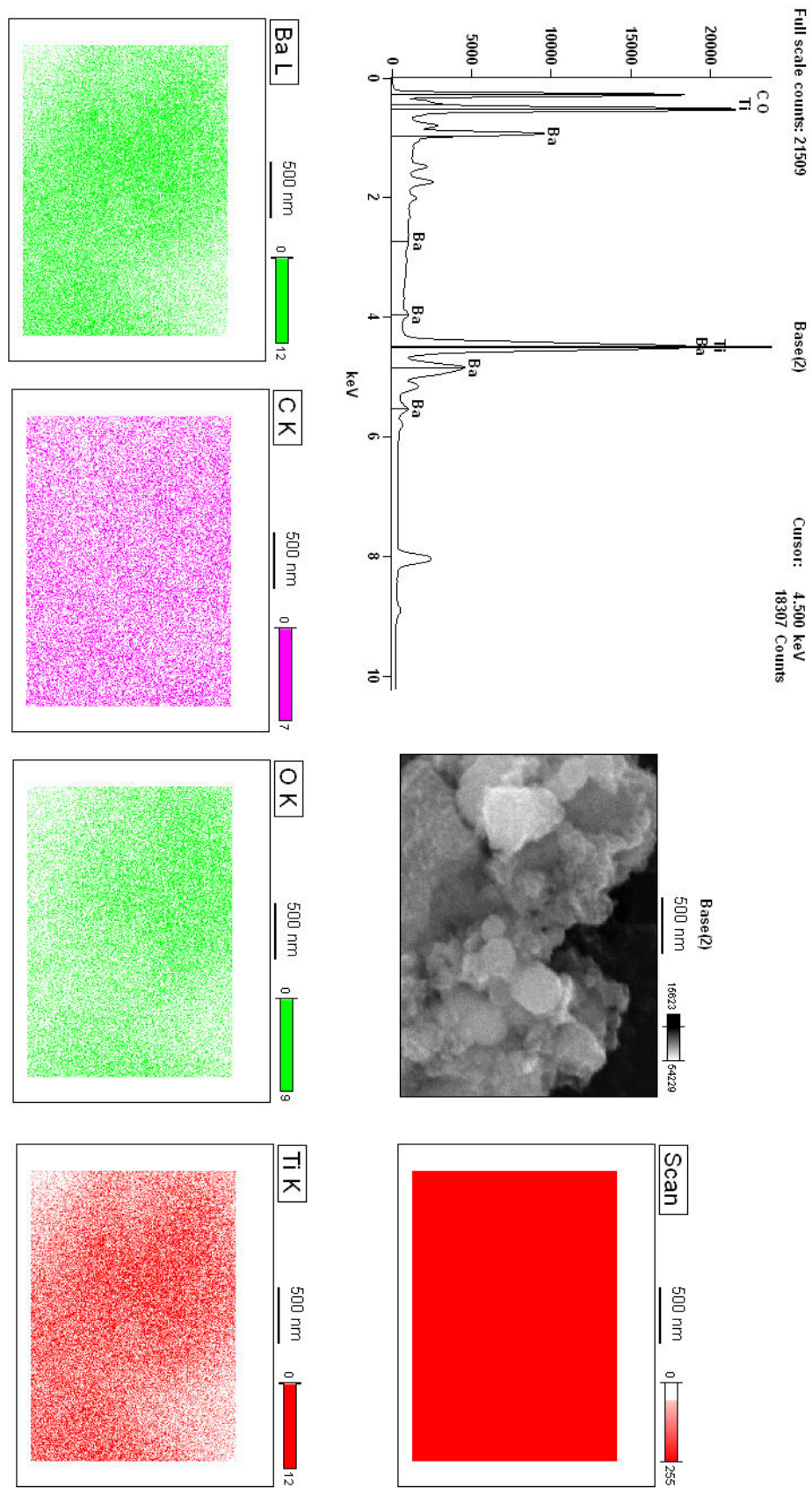


Figura 3.9 - Mapeamento da composição química da amostra de Titanato de Bário sintetizado com isopropóxido de titânio.

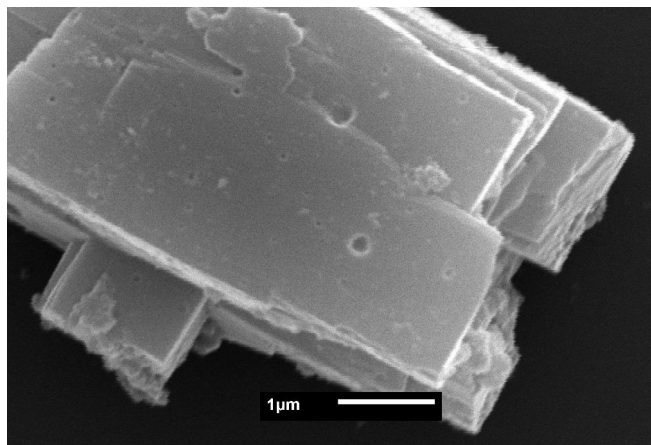


Figura 3.10 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura de Titanato de Cálcio sintetizado com isopropóxido de titânio.

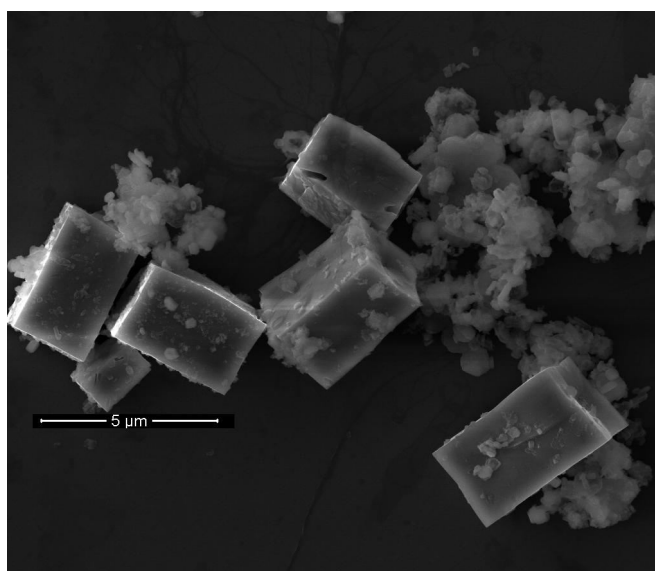


Figura 3.11 - Imagem de alta resolução de Titanato de Cálcio sintetizado com oxissulfato de titânio por meio da microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG).

Os pós de CTO preparados com isopropóxido de titânio são reportados na figura (3.10), por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura, na qual é observada a auto-organização de placas, de ordem micrométrica. Este mecanismo de formação do CTO em empilhamentos é previsto e discutido na literatura quando se utiliza esse tipo de precursor de titânio [89].

Para a amostra de CTO feito com oxissulfato de titânio, obteve-se imagens de alta resolução por meio da microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo. Na figura (3.11) é observado o tamanho micrométrico para essa amostra, porém diferentemente da amostra anterior, são formados micro-cubos sem haver empilhamentos. Essa

diferença de morfologia entre as amostras pode ser explicada pela influência do precursor de Titânio, uma vez que os demais parâmetros de síntese permaneceram inalterados.

As microscopias eletrônicas apresentadas indicam que o BTO obtido por hidrotermalização via micro-ondas possui maior área superficial e, portanto, no caso do uso de um agente sensibilizador, será mais ativo no processo de injeção do fotoelétron na banda de condução do eletrodo. Este resultado, associado aos espectros Raman e a difração de raios X, indica que o BTO é a melhor opção de eletrodo. Porém, uma confirmação final é fundamental já que a principal característica deste composto (eletrodo) deve ser sua absorção fotônica e sua baixa recombinação de elétrons-buracos. Tais parâmetros serão levados em conta nas próximas discussões.

3.1.3 Propriedades Ópticas

A espectroscopia de absorção de luz UV-Visível por meio de medidas de refletância difusa foi empregada para estimar o valor do *band gap* óptico de acordo com os parâmetros de síntese utilizados. As figuras (3.12), (3.13), (3.15) e (3.16) correspondem aos compostos de BTO e CTO sintetizados com isopropóxido e oxissulfato de Titânio, respectivamente. Para transformar a refletância medida em absorbância é utilizado o método de Wood e Tauc [90]. Ao se extrapolar a região linear da curva, o *gap* é calculado em uma média de transições (diretas e indiretas) permitidas dentro da faixa de absorção de 200-800 nm. Esta extrapolação permite levar em conta os estados intermediários, pois a declividade da curva faz com que todos os estados com baixa probabilidade de transições sejam levados em conta na extrapolação.

Os espectros de absorção apresentam os valores de *gap* para cada amostra. Um decréscimo no valor do *band gap* pode estar associado com defeitos na estrutura do cristal, decorrente dos parâmetros utilizados na cristalização dos compostos. Além disso, o sinal de absorbância não vai a zero e esta “calda” indica as transições entre estados com pequena separação em energia.

Nos gráficos das figuras (3.12) e (3.13), observa-se a absorbância do BTO-ISO e BTO-OXI, respectivamente, onde, notoriamente observa-se a redução do *band gap* do BTO-OXI, o qual sabemos ser composto em sua maior fração por sulfato de bário, justificando assim o valor reduzido para 2,9 eV. Por outro lado, o BTO-ISO apresenta o *band gap* típico do composto de Titanato de Bário, com 3,1 eV. Os espectros fotoluminescentes foram gerados usando um comprimento de onda de excitação de 350 nm. Pela figura (3.14) é possível observar a faixa de emissão luminescente da amostra de Titanato de Bário, com a linha preta e vermelha correspondendo à amostra sintetizada com isopropóxido e oxissulfato de Titânio, respectivamente.

A amostra de titanato de bário sintetizada com isopropóxido de Titânio apresenta uma

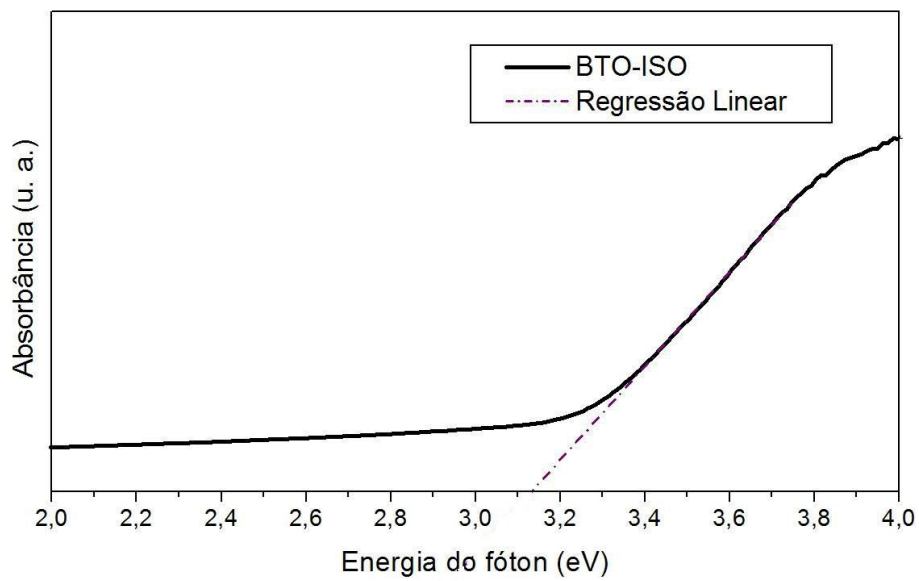


Figura 3.12 - Espectro de absorção da amostra de Titanato de Bário preparado com isopropóxido de titânio.

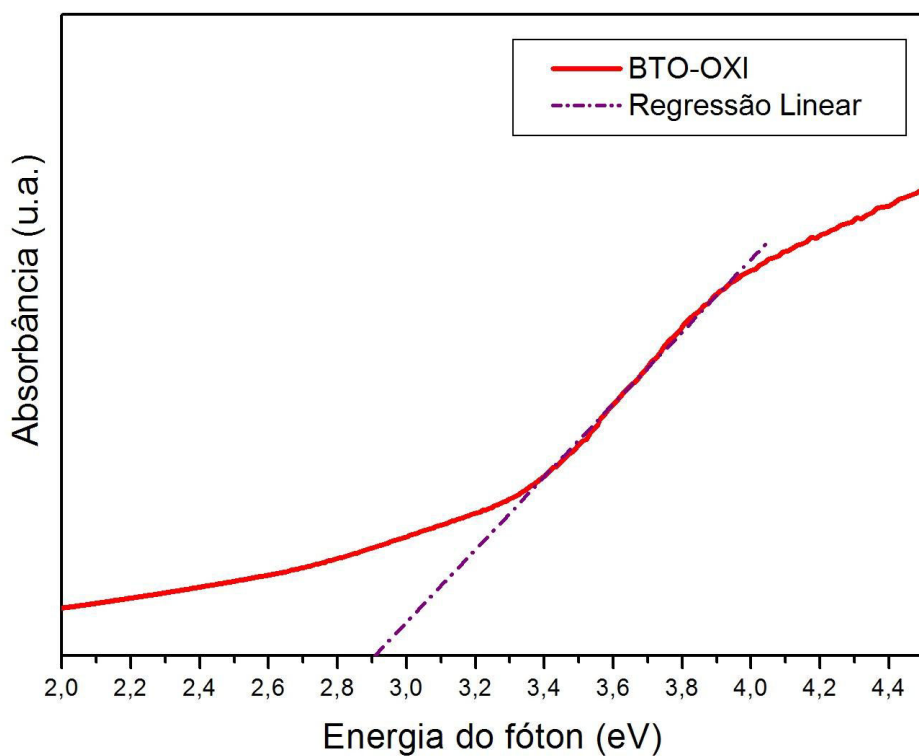


Figura 3.13 - Espectro de absorção da amostra de Titanato de Bário preparado com oxissulfato de titânio.

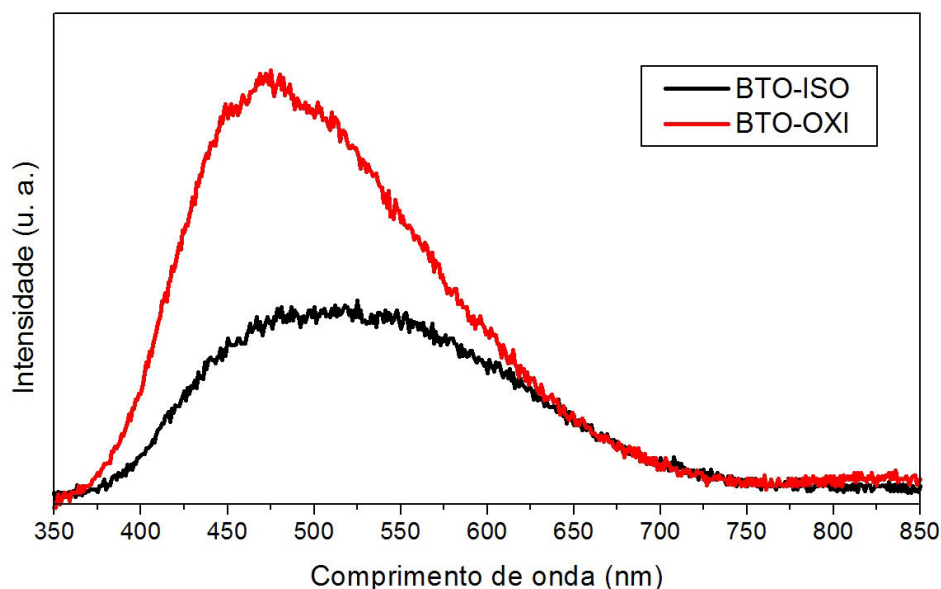


Figura 3.14 - Espectro de emissão fotoluminescente da amostra de Titanato de Bário, linha preta e vermelha, preparados com isopropóxido e oxissulfato de titânio, respectivamente.

banda larga que abrange o intervalo de comprimento de onda de intervalo de 400-600 nm, porém com uma resposta luminescente menos intensa que a amostra preparada com oxissulfato de Titânio. Para essa amostra é observado um deslocamento da emissão luminescente para comprimento de onda menor, com um pico máximo de emissão em 470 nm.

A mesma diminuição no valor do *band gap* é observado para o CTO-OXI, figura (3.16), em relação ao CTO-ISO, figura (3.15). Neste caso, a mudança de 3,4 eV para 3,2 eV não está associada à uma fase secundária, que gera uma absorbância adicional, e sim se deve à mudança de estrutura cristalina evidenciada pelas diferentes fichas cristalográficas. A figura (3.17) mostra as emissões luminescentes para a amostra de Titanato de Cálcio. O espectro evidencia diferenças na emissão decorrente do tipo de precursor de Titânio utilizado. Para ambas amostras pode se observar duas emissões típicas, já prevista na literatura para esse tipo de composto [61].

O CTO feito com isopropóxido de Titânio (linha verde) apresenta uma banda larga com o pico máximo de emissão em 525 nm, e uma segunda emissão com valor máximo em 775 nm. Estes valores encontrados estão em concordância com o trabalho de Mazzo e colaboradores [89], que utilizou a mesma fonte de titânio para esse composto. Vale ressaltar que esta amostra apresentou um primeiro pico de emissão, não referenciado na literatura, que necessita de uma melhor avaliação.

A amostra feita com oxissulfato de titânio (linha azul) apresenta uma primeira banda larga de emissão, que vai do intervalo de 400-600 nm, com um pico máximo em 480 nm,

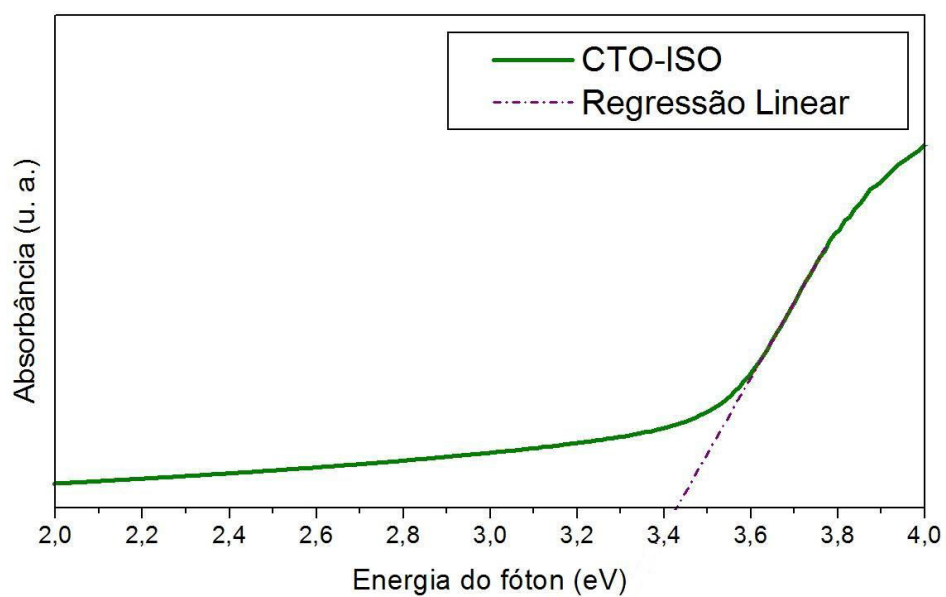


Figura 3.15 - Espectro de absorção da amostra de Titanato de Cálcio preparado com isopropóxido de titânio.

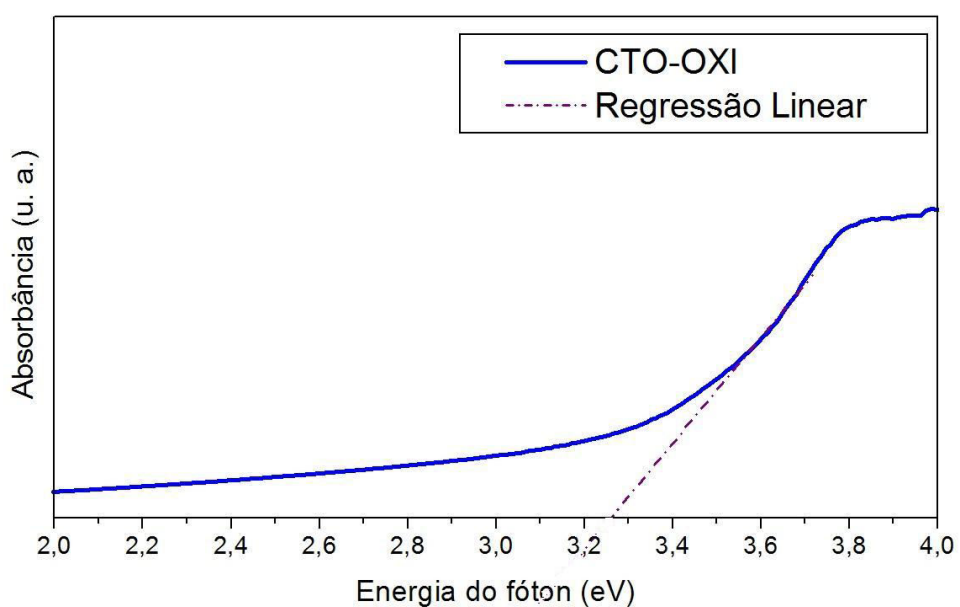


Figura 3.16 - Espectro de absorção da amostra de Titanato de Cálcio preparado com oxissulfato de titânio.

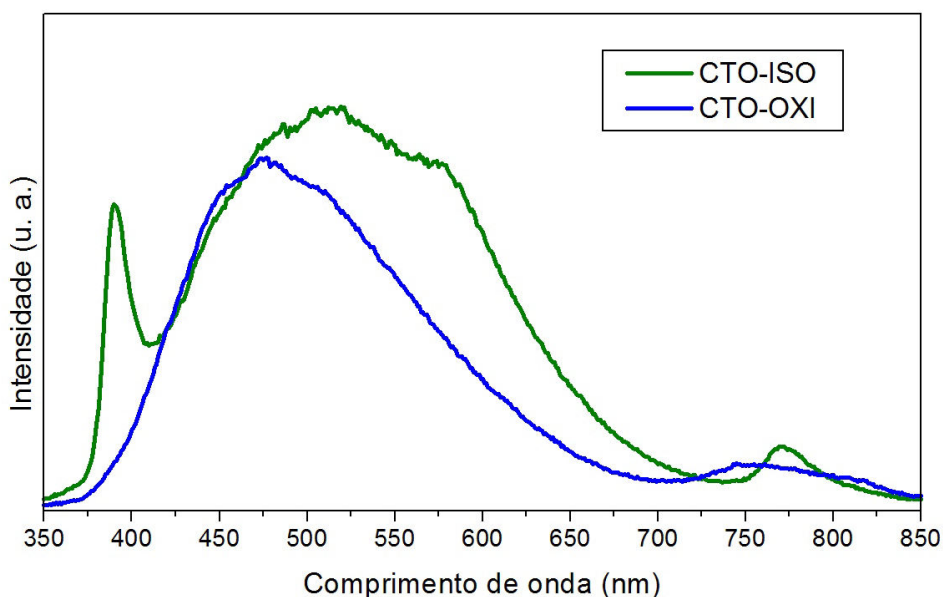


Figura 3.17 - Espectro de emissão fotoluminescente da amostra de Titanato de Cálcio, linha verde e azul, preparados com isopropóxido e oxissulfato de titânio, respectivamente.

condizente com a bibliografia. A segunda emissão corresponde à uma banda larga que compreende o intervalo de 720-800 nm.

Além desses deslocamentos da banda de emissão, também é observada uma diminuição da intensidade luminescente para a amostra de CTO feita com oxissulfato de titânio. Recorrendo às imagens de microscopia eletrônica de varredura, nas quais foi possível visualizar que essa amostra apresentou cubos micrométricos mais definidos, a interpretação para o decaimento da intensidade dessa primeira banda está comentada no trabalho desenvolvido por Moreira [40], o qual sugere que esse arranjo em nanoplacas em micro-cubos definidos gera uma redução no tipo de defeitos superficiais, e, como consequência, a redução da emissão luminescente.

Levando em conta a intensidade da emissão luminescente com a densidade de recombinação do par elétron-buraco, a figura (3.18) mostra a comparação da resposta luminescente entre as amostras de Titanato de Bário e Titanato de Cálcio. Por meio dessa comparação é possível constatar que a amostra de Titanato de Bário sintetizado com isopropóxido de Titânio possui a menor intensidade luminescente, o que indica uma taxa de recombinação do par elétron-buraco mais baixa. Como discutido na seção 1.3.5, uma emissão luminescente ocorre quando há um decaimento do elétron para um estado de menor energia. Quando o *exciton* não é rompido, esse processo pode indicar a permanência do elétron em um estado de maior energia, favorecendo a participação do elétron na fotocorrente, fator que acreditamos ser relevante para o desempenho das células solares.

Essa consideração, juntamente com os resultados discutidos até o momento, levam à es-

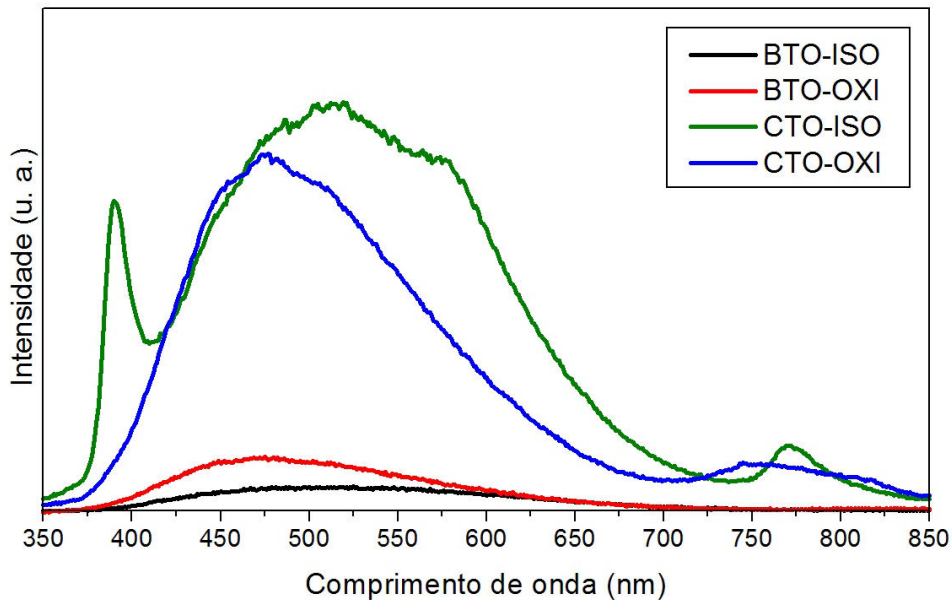


Figura 3.18 - Comparação entre os espectros de emissão fotoluminescente da amostra de Titanato de Bário e Titanato de Cálcio.

colha desse composto de BTO como óxido a ser testado como eletrodo nas células solares. O sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas como rota de obtenção do pó, assegura a formação de uma estrutura cúbica para esse composto. Porém, como observado pela espectroscopia Raman, modos vibracionais típicos de uma estrutura tetragonal são observados. Esses modos ativos podem estar relacionados com desordens na estrutura do BTO, favorecendo o aparecimento de estados intermediários entre a banda de valência e a banda de condução. Essa afirmação é discutida em trabalhos desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa que investigam modos vibracionais Raman ativos em estruturas de alto grau de simetria [91]. Outro fator importante para a escolha do composto a ser empregado como eletrodo parte do tamanho nanométrico das partículas de BTO, uma vez que partículas de ordem nanométrica garantem melhor adsorção da molécula de corante na superfície, devido a sua alta área superficial.

Portanto, com base nos resultados e discussões realizadas até este ponto, pode-se afirmar que o BTO sintetizado a partir do isopropóxido de titânio por hidrotermalização assistida por micro-ondas é o composto mais adequado para ser empregado como eletrodo de células fotovoltaicas.

A segunda etapa do trabalho consiste na preparação dos filmes de Titanato de Bário sintetizado com isopropóxido de titânio, depositado sobre um substrato condutor. Cada

etapa da deposição dos filmes, bem como a metodologia aplicada e os resultados da caracterização estão nos dois capítulos a seguir.

4 METODOLOGIA DOS ELETRODOS

4.1 Obtenção dos eletrodos

O composto a ser depositado como fotoeletrodo foi definido após a análise das caracterizações, item sob discussão no final da seção 3.1. De acordo com os resultados obtidos dos pós, optou-se pela preparação de eletrodos a partir do Titanato de Bário sintetizado com isopropóxido de Titânio.

O substrato escolhido para a deposição da perovskita semicondutora foi o FTO, o qual é constituído de uma lâmina de vidro recoberto com uma fina camada de óxido de estanho dopado com flúor (SnO_2/F), caracterizando a função condutiva desse substrato. Anterior à deposição, o substrato de FTO recebeu procedimentos de limpeza e delimitação da área de deposição em 1 cm^2 , devido ao controle de radiação por área, a fim de obter a densidade de corrente, da curva J-V. Segue abaixo, a descrição do passo a passo dos procedimentos:

- Lavagem do FTO com detergente neutro (Dinametec D27) por 10 minutos no banho de ultrassom;
- Lavagem do FTO com água destilada por 10 minutos no banho de ultrassom;
- Lavagem do FTO com álcool etílico por 10 minutos no banho de ultrassom;
- Secagem do FTO com jatos de ar comprimido;
- Delimitação da área de deposição em 1 cm^2 com o auxílio de uma fita scotch[®], como ilustra a figura (4.1).

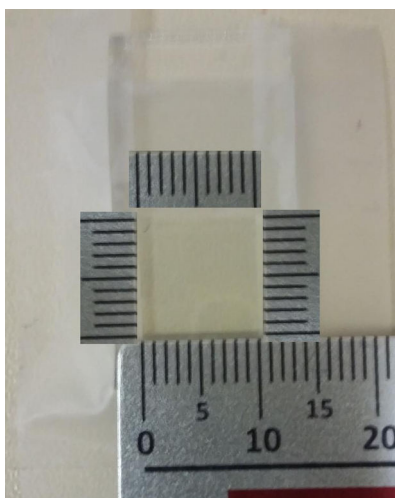


Figura 4.1 - Área delimitada em 1 cm^2 no substrato de FTO, fixada com uma fita scotch[®].

4.1.1 Deposição por *Dip Coating*

Os primeiros testes de deposição do Titanato de Bário sobre os substratos de FTO foram efetuados por meio da técnica de *Dip Coating*, que significa deposição por imersão.

O pó de Titanato de Bário obtido durante a síntese foi dispersado por duas horas no banho de ultrassom, utilizando o etanol como solvente. Ao término da dispersão, 150 μ l de Triton X-100 foram adicionados a esse conteúdo, mantido sob agitação magnética até atingir a viscosidade desejada da solução final, definida como ponto de fio. Neste caso, o Triton X-100 foi usado como espessante para aumentar a viscosidade da suspensão, facilitando uma deposição mais homogênea, devido a menor precipitação dos solutos (partículas de BTO-ISO).

Com a dimensão desejada, o substrato de FTO foi imerso na solução de BTO, por meio do



Figura 4.2 - Equipamento de *Dip Coating* utilizado na deposição dos filmes de Titanato de Bário.

método *Dip Coating*, figura (4.2), no qual mantiveram-se fixos os parâmetros de imersão, utilizando uma velocidade de mergulho e subida do substrato de 1 mm/s com o tempo de imersão de 10 s. Esses parâmetros foram selecionadas a partir de alguns testes realizados durante deposições preliminares, com taxas de mergulho de 1, 3 e 5 mm/s. Como parâmetro variável, optou-se analisar a quantidade de camadas depositadas, variando de 1 a 4 camadas, figura (4.1). A cada camada depositada, realizou-se um tratamento térmico, utilizando uma taxa de aquecimento e resfriamento lenta (2°C/min), com um patamar de

400°C por 1 hora.

Os filmes de Titanato de Bário foram caracterizados por meio de um elipsômetro óptico,



Figura 4.3 - Filmes de Titanato de Bário, variando o número de camada depositadas.

com o propósito de analisar a espessura das camadas dos filmes e contrapor com os parâmetros elétricos obtidos das células solares. Portanto, foram avaliados quatro filmes de Titanato de Bário, conforme a quantidade de camadas, bem como um substrato de FTO sem deposição, para ajuste teórico das curvas obtidas no elipsômetro. Essa caracterização foi realizado no laboratório de Laser e Óptica do IF/UFRGS.

De acordo com os resultados da elipsometria expostas na tabela (4.1), a espessura das camadas não diferiu significativamente, permanecendo na mesma escala nanométrica. Conseqüentemente, a deposição por *Dip Coating* demanda sucessivas camadas de Titanato

| Filme | Espessura | R^2 |
|-----------|--|----------|
| 1 camada | $94,126 \text{ nm} \pm 5,9547E10^{-4}$ | 0,890385 |
| 2 camadas | $93,745 \text{ nm} \pm 6,3193E10^{-4}$ | 0,876005 |
| 3 camadas | $99,078 \text{ nm} \pm 6,8181E10^{-4}$ | 0,870774 |
| 4 camadas | $99,115 \text{ nm} \pm 6,5526E10^{-4}$ | 0,876782 |

Tabela 4.1 - Espessura dos filmes de Titanato de Bário depositados por meio do *Dip Coating*.

de Bário até atingir uma espessura desejável para eletrodos relatados na literatura [92], na ordem de dezenas de microns. Além da justificativa da espessura das camadas, outro ponto levado em questão é a rápida precipitação das partículas de Titanato de Bário na solução a ser depositada pelo *Dip Coating*. Uma alternativa viável, porém, com controle de reprodutibilidade prejudicada, é a preparação dos eletrodos por meio de uma suspensão com maior viscosidade a ser depositada pelo método de *doctor blade* [93]. Vale ressaltar que uma suspensão muito viscosa não é indicada para o *Dip Coating*, pois leva a uma grande variação de espessura ao longo do filme.

4.1.2 Deposição por *Doctor Blade*

Com a área de deposição delimitada, a deposição da solução precursora por *doctor blade* consiste em depositar gotas dessa solução no espaço pretendido. Se necessário, usa-se um bastão, comumente de vidro, para uniformizar a deposição.

A preparação da solução pastosa contém partículas do pó sintetizado e aditivos, como surfactantes, usualmente utilizados para assegurar a adesão das partículas. A adição de algum solvente é requerida para a dispersão das partículas do óxido. Logo, o desenvolvimento da solução de Titanato de Bário obedeceu os seguintes passos:

Em um tubo falcon, colocou-se 0,15 g do pó de titanato de bário com 0,9 μl de etilenoglicol e 15 μl de Triton X-100. Esses dois últimos são surfactantes que agem como ligantes e influenciam na adesão da camada semicondutora como eletrodo. Por último, adicionou-se 0,3 ml de etanol. Esse conteúdo é submetido à uma agitação utilizando o equipamento vortex, figura (4.4) por aproximadamente 5 minutos. Por fim, a solução é dispersa em ultrassom por 30 minutos.

Anterior à deposição da camada de Titanato de Bário, os substratos de FTO foram

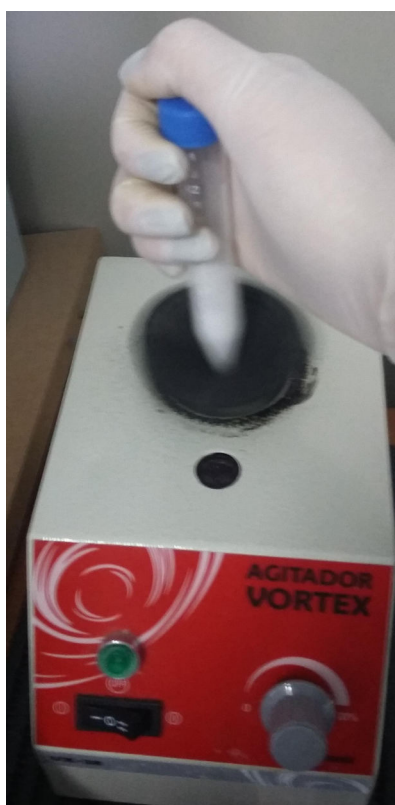


Figura 4.4 - Agitação da solução de Titanato de Bário.

submetidos ao mesmo procedimento de limpeza e delimitação de área, discutido na

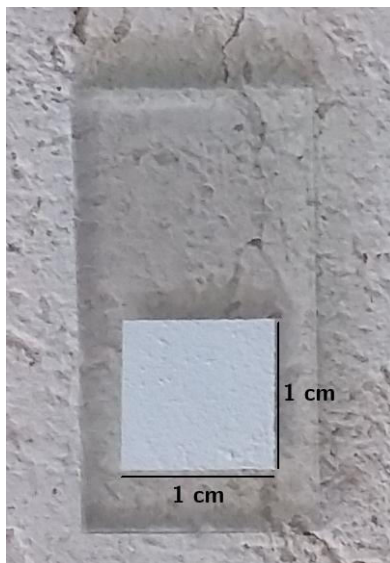


Figura 4.5 - Camada de titanato de bário depositada sob o substrato de FTO, com uma área delimitada de 1 cm².

subseção anterior.

A solução foi depositada no lado condutivo do substrato de FTO por meio da técnica de *doctor blade*, resultando em uma área ativa de 1 cm², como podemos visualizar na figura (4.5). O tratamento térmico se divide em duas rampas de aquecimento, com uma temperatura de 125°C por 6 minutos, com o intuito de eliminar o solvente utilizado na solução. A sinterização dessas partículas é concebida com a elevação da temperatura até 450°C, permanecendo nesse patamar por 30 minutos.

4.1.3 Caracterização dos eletrodos

Os eletrodos foram caracterizados através da difração de raios X, para analisar se ocorreu mudança na fase após o tratamento térmico. Essa caracterização foi realizada no CEME-Sul da FURG com um difratômetro de raios X da Bruker[®], D8 Advance. Além do eletrodo de Titanato de Bário, os padrões de difração de raios X também foram avaliados para o substrato de FTO. O valor do *gap* óptico foi estimado com a espectroscopia de absorção de luz UV-Visível, em um espectrofotômetro Cary[®] 5000, com medição por refletância difusa, realizado no Laboratório de Laser e Óptica do IF-UFRGS. Não foi possível obter a espessura da camada depositada por meio da Elipsometria Óptica, por se tratar de um filme muito poroso, que fornece diversos espalhamentos de luz, dificultando o ajuste teórico. Porém, a superfície da camada depositada foi analisada com imagens microscópicas de alta resolução obtidas com Microscópio Eletrônico de Varredura por emissão de campo, de modelo Inspect[®] F50, FEI, do LabCEMM da PUCRS.

5 RESULTADOS DOS ELETRODOS

5.1 Caracterização dos filmes

5.1.1 Caracterização estrutural

A figura (5.1) ilustra os padrões de difração de raios X (linha preta) do filme do Titanato de Bário depositado sob o substrato de FTO, por meio da técnica *doctor blade*. Os picos majoritários apresentados pelo filme estão associados com os planos cristalográficos da estrutura cúbica, indexada com a ficha 31-0174, coincidindo com o padrão apresentado para as partículas de Titanato de Bário preparado com isopropóxido de titânio. Os picos que não estão identificados pela ficha 31-0174 pertencem ao óxido de estanho (linha azul), constituinte do substrato condutivo escolhido para as células solares. Esse resultado indica que a cristalinidade e a fase estrutural permaneceram inalteradas após o tratamento térmico realizado nos filmes. Esse resultado já era previsto, uma vez que é conhecido da literatura que a conversão da fase cúbica para tetragonal em compostos de Titanato de Bário requerem tratamentos térmicos acima da temperatura de 1000°C [94]. Outro ponto importante é a indicação da eliminação do solvente e surfactantes empregados na preparação da pasta de Titanato de Bário.

A figura (5.2) apresenta os padrões referentes ao substrato de FTO, sem nenhum óxido depositado. Os picos correspondem ao óxido de estanho, de fase cassiterita, com estrutura tetragonal e grupo espacial $P4_2/mnm$ de acordo com a ficha cristalográfica 77-0447 [23]. O substrato utilizado para as células solares é constituído de uma fina camada de óxido de estanho dopado com flúor, porém, por se tratar de uma dopagem, com a técnica de difração de raios X não é possível visualizar a fração do flúor, a menos que fosse realizada alguma técnica de caracterização estrutural de curto alcance.

5.1.2 Morfologia

As figuras (5.3) e (5.4) são imagens de microscopia de alta resolução do filme de Titanato de Bário e do substrato de FTO, respectivamente. As imagens foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG), com uma tensão de operação de 20 kV. A figura (5.3) revela a superfície do filme de Titanato de Bário, com um recobrimento regular. Esse recobrimento se caracteriza com a organização de nanoesferas de Titanato de Bário formando aglomerados maiores. O caráter poroso dos eletrodos é justificado pela evaporação dos agentes utilizados na preparação da pasta, além de que o tamanho nanométrico das partículas de Titanato de Bário influenciam no aumento da área superficial, fator interessante para os eletrodos que irão ser sensibilizados com corante. Com o auxílio da imagem é possível visualizar que os surfactantes utilizados durante a

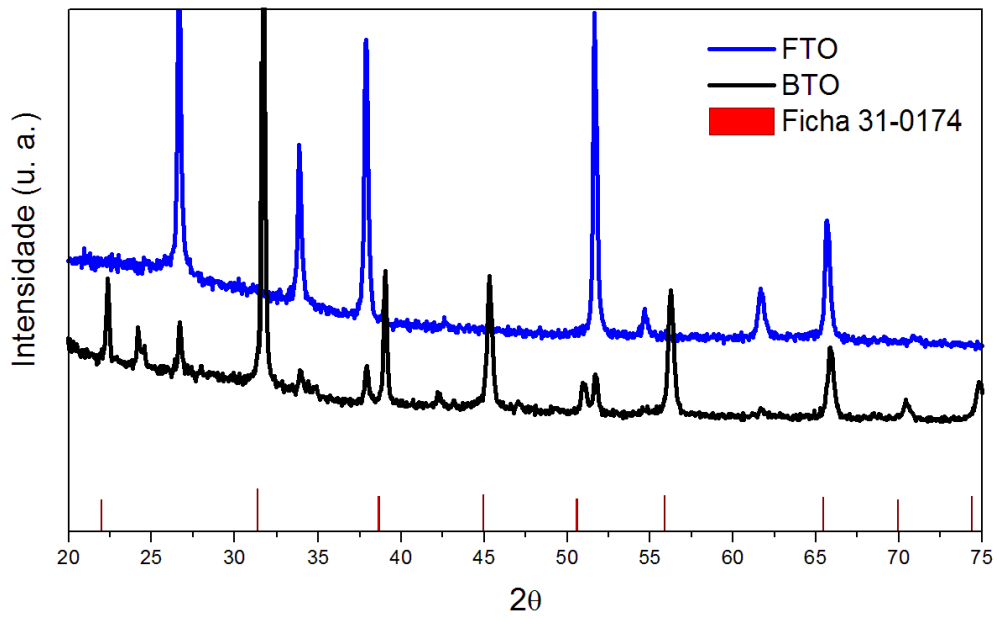


Figura 5.1 - Difratoograma de raios X do filme de Titanato de Bário depositado sob o substrato de FTO por meio da técnica de *doctor blade*.

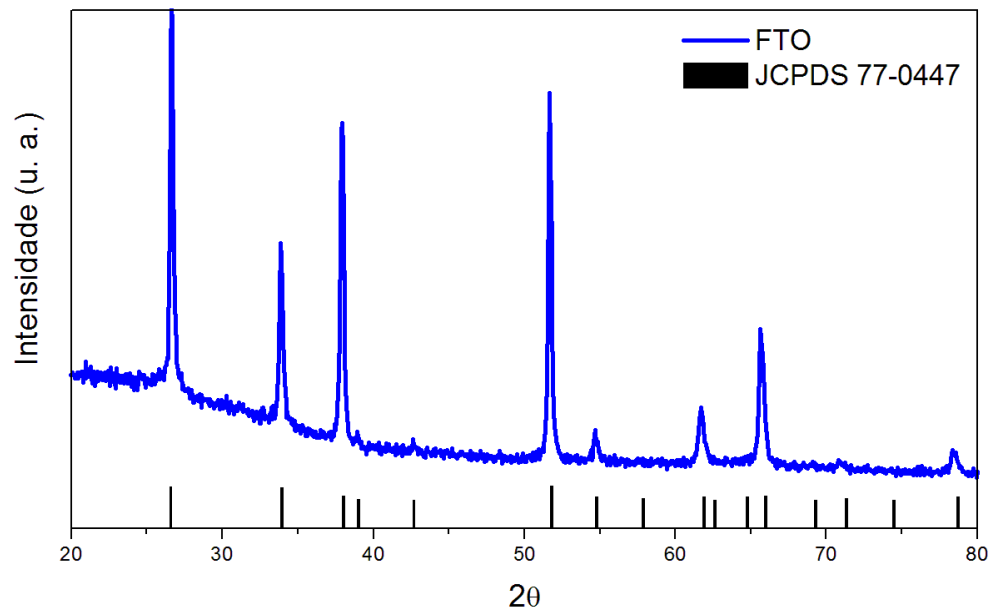


Figura 5.2 - Difratoograma de raios X do substrato de FTO.

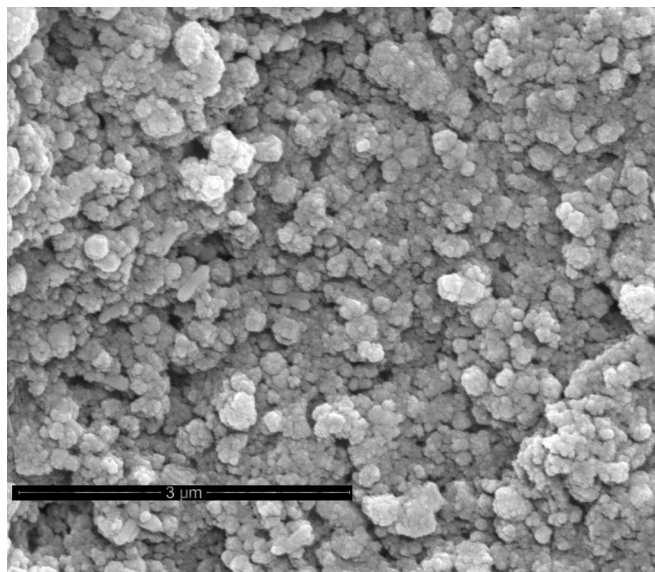


Figura 5.3 - Imagem de alta resolução do eletrodo de Titanato de Bário por meio da microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG).

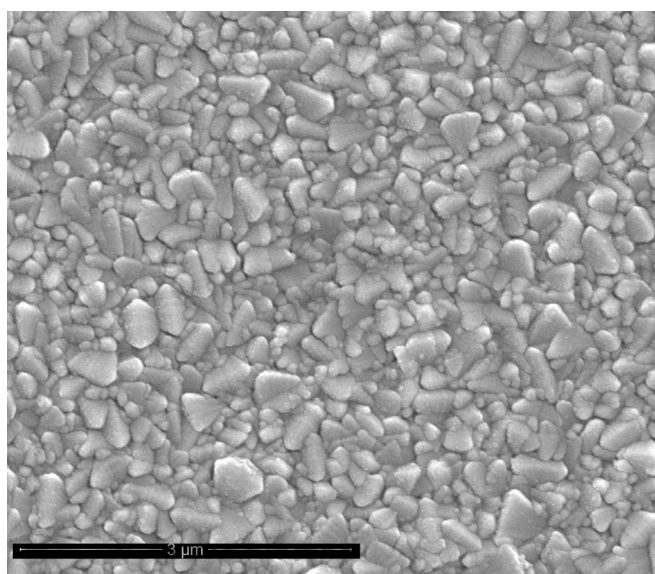


Figura 5.4 - Imagem de alta resolução do substrato de FTO por meio da microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG).

preparação da suspensão auxiliam na homogeneização do recobrimento.

A figura (5.4), referente a imagem microscópica do substrato de óxido de estanho dopado com flúor, mostra o recobrimento compacto dos grãos por toda a extensão do filme. Apesar dessa homogeneidade, os grãos de FTO não apresentam um tamanho e forma definida.

O filme de Titanato de Bário pode apresentar fissuras e não recobrir de forma homogênea o substrato condutivo, deixando o eletrólito líquido em contato direto com o FTO. Como

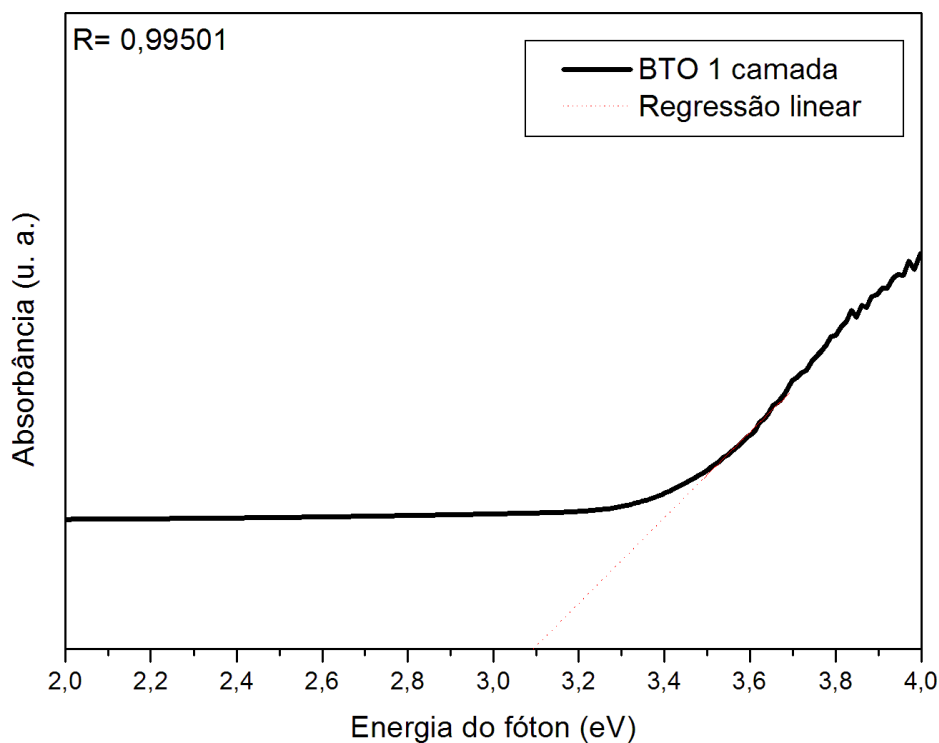


Figura 5.5 - Espectro de Absorção de Luz UV-Visível do eletrodo de Titanato de Bário depositado pela técnica *doctor blade*.

o FTO é um óxido com caráter condutor, possui acúmulo de cargas na sua superfície, que em contato com as espécies oxidadas do par redox pode favorecer a recombinação dos elétrons entre ambos [95]. Como o caráter resistivo imposto pelas barreiras de potencial formadas nos contornos de grão do FTO é quase inexistente, o processo de recombinação deve ocorrer entre o FTO e o eletrólito, já que os filmes são porosos. Para evitar este efeito, uma camada extremamente fina de um composto resistivo pode ser depositada entre o FTO e o eletrodo poroso de BTO. Este, porém, não foi ponto de interesse deste trabalho e segue como objeto de investigação futuro.

5.1.3 Espectroscopia de Absorção de Luz UV-Visível

A figura (5.5) mostra o espectro de absorção de luz UV-Visível do filme de Titanato de Bário, plotado com a linearização da regra de Wood e Tauc [90], a partir da medida da reflectância difusa. Comparando o valor do *gap* óptico do filme tratado termicamente à 450°C com o pó obtido após a síntese hidrotérmica, podemos visualizar que o valor do *gap* óptico permaneceu inalterado, se aproximando de 3,2 eV. Esse resultado é importante, uma vez que o tratamento térmico após a deposição do Titanato de Bário não influenciou

nas propriedades ópticas do composto.

6 METODOLOGIA CÉLULAS DSSCs - eletrólito KI

Neste capítulo estão descritas as etapas envolvidas na montagem de duas células solares, com o eletrólito composto por um par redox de iodeto/triodeto de potássio (KI). Ambas as células são constituídas por um contra eletrodo de platina. Uma das células foi sensibilizada por um complexo de rutênio (N-3) e a outra sem sensibilizante, com a finalidade de estimar qual a contribuição do corante N-3 em nossos eletrodos de Titanato de Bário.

6.1 Preparação e montagem das células solares

Sensibilização do eletrodo de BTO

A metodologia e a concentração de corante utilizada na sensibilização do eletrodo de BTO foi obtida através de uma busca bibliográfica sobre diferentes complexos de corantes [96,97].

De acordo com Hagfeldt [3], os complexos de Rutênio apresentam as melhores propriedades requisitadas para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, como: um amplo espectro de absorção de fótons, tempo de vida do estado excitado relativamente longo e boa estabilidade eletroquímica (ou seja, se uma diferença de potencial é aplicada no sistema, este corante não se degrada facilmente). Células solares utilizando complexos de rutênio, como N-3 e N-719 atingiram mais de 10% de eficiência na conversão de energia η [74–77].

De posse dessas informações, o corante escolhido para a sensibilização dos eletrodos foi



Figura 6.1 - Dissolução do corante N-3 em etanol.

o *cis*-(SCN)₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II), codificado como N-3. A solução sensibilizadora foi preparada empregando uma concentração de 0,3 M de corante de rutênio N-3 [98], dissolvido em uma quantidade de 25 ml de etanol, como mostra a figura (6.1).

Primeiramente, o eletrodo de BTO foi aquecido durante 30 minutos a uma temperatura de 70°C, para eliminar a umidade. Posteriormente, o eletrodo foi imerso na solução sensibilizadora por 24 horas, sob temperatura ambiente. Finalizada a sensibilização do eletrodo de BTO, o excesso de corante foi removido por meio de lavagem com etanol absoluto. A eliminação da umidade é necessária, pois a mesma prejudica a eficiência da célula fotovoltaica [80].

Contra-eletrodo

O agente responsável pela função catalítica nas células solares foi escolhido depois de um levantamento bibliográfico, pelo qual optou-se ao revestimento de platina como contra-eletrodo [3, 80]. Em um protótipo como as células solares, a interface entre os seus componentes é de extrema importância, no qual destacamos o trabalho desenvolvido por Hauch [80], que investigou a interface eletrólito/contra-eletrodo, realizando um estudo da reação de transferência de carga ao tomar como parâmetros variáveis o uso de diferentes solventes e cátions para o eletrólito e o método de deposição da platina. Com esta investigação, os autores concluíram que a espessura da camada de platina, aliada ao método de deposição, influencia na resistência de transferência de carga na interface com o eletrólito.

O método adotado para o revestimento da platina nos substratos condutivos de FTO foi

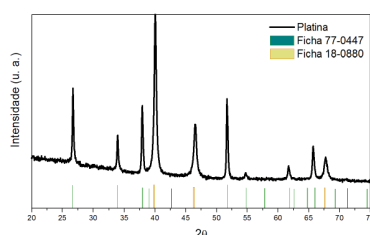


Figura 6.2 - Preparo da solução precursora de platina empregando o método de Pechini.

realizado por meio da decomposição térmica do precursor metálico. Esse método baseia-se na formação do metal pela decomposição de uma substância ao ser aquecida. O preparo da solução precursora de platina seguiu os passos desenvolvidos pelo trabalho de Pereira [99], adotando o método de Pechini [100]. Primeiramente foi realizada a dissolução do ácido cítrico no solvente etilenoglicol com agitação térmica a 60°C. Em seguida foi acrescentada

a hexocloroplatina nessa solução, obedecendo uma razão molar Pt:CA:EG (1:8:32) até atingir a homogeneização, como pode ser visto na figura (6.2).

Com a finalidade da inserção do eletrólito na montagem da célula, se fez necessário perfurar o substrato de FTO usado no contra-eletrodo [78]. Cabe ressaltar que os substratos de FTO foram previamente limpos, como procedimento discutido no capítulo anterior. Após a furação do substrato de FTO a platina foi depositada no lado condutivo do substrato através de suaves “pinceladas”.

O tratamento térmico dos contra-eletrodos é efetuado em um forno tubular (*Sanchis*) na ausência de fluxo de gás, iniciando a eliminação da umidade a uma temperatura de 130°C por 30 minutos. Com a finalidade de melhorar a aderência da platina, o substrato é exposto por mais 30 minutos a uma temperatura de 250°C. Posteriormente, elevando a temperatura até 500°C por 10 minutos, a aderência da platina e a eliminação de constituintes orgânicos é alcançada. O diagrama do tratamento térmico pode ser observado na figura (6.3). Repetindo esse procedimento por cinco ciclos de deposição, finaliza-se com uma taxa de resfriamento ao natural até atingir a temperatura ambiente. O êxito da de-

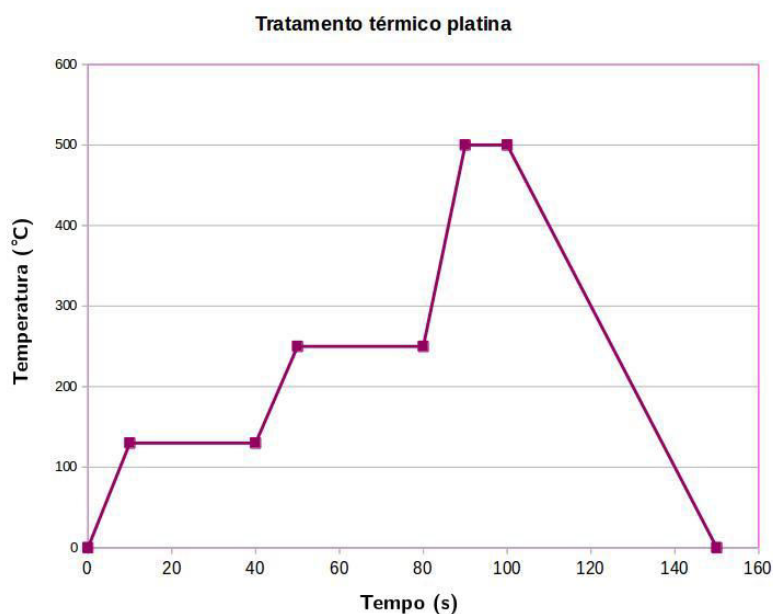


Figura 6.3 - Gráfico ilustrativo do tratamento térmico empregado na decomposição da platina.

composição térmica da platina foi averiguada por meio da difração de raios X, realizado no difratômetro da Bruker[®], modelo D8 Advance, do CEME-Sul da FURG. A adesão da platina no substrato de FTO foi analisada por meio de imagens de alta resolução obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS.

Eletrólito

Para estas duas células foi testado um eletrólito com um par iodeto/triodeto de potássio, que já fora utilizado em outro trabalho do nosso grupo de pesquisa CCAF [78].

A concentração desse par redox obedeceu uma razão molar de 9:1, seguindo a reação para transformação do triodeto, equação (6.1):



essa concentração é comumente utilizada em células do tipo DSSCs.

Como fonte de iodo foi utilizado o iodo ressublimado, que foi solubilizado em etilenoglicol. Em seguida o eletrólito foi preparado usando uma concentração de 1 M de iodeto de potássio para 0,1 M de iodo ressublimado [78]. Expressando em quantidades, foi utilizado um volume de 15 ml de etilenoglicol dissolvendo 380,715 mg de iodo ressublimado. Por último foi acrescentado 2,49 g de iodeto de potássio.

Por se tratar de um eletrólito líquido, este é o último componente a ser introduzido nas células solares. A inserção do eletrólito é realizado no orifício perfurado no substrato do contra eletrodo. O orifício possui 1 mm de diâmetro e o sistema adotado para a inserção do eletrólito segue o trabalho desenvolvido por Gularte [78].

Montagem das células

Até o momento foram apresentadas as preparações e escolhas dos componentes das células

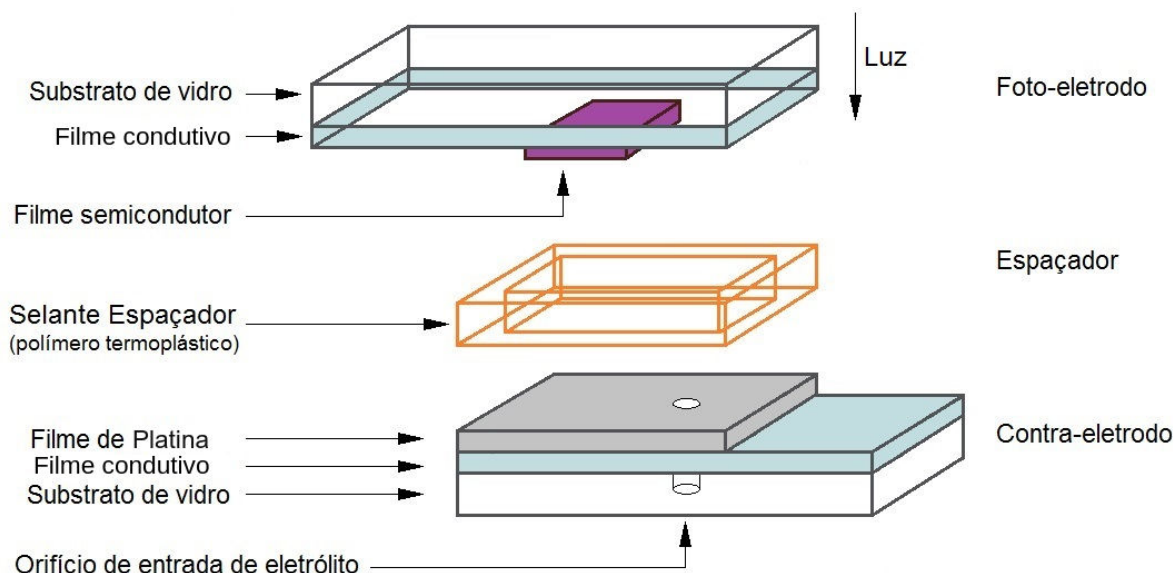


Figura 6.4 - Esquema de montagem da célula solar.

Fonte: adaptada de [78].



Figura 6.5 - Duas células solares de Titanato de Bário montadas com o eletrólito de iodeto/triodeto de potássio e contra eletrodo de platina.

DSSCs. O próximo passo se refere à montagem e selagem das células, como indica o esquema da figura (6.4).

Após a deposição do eletrodo de titanato de bário e do contra-eletrodo de platina, ambos são espaçados por uma distância de aproximadamente $50 \mu m$, através de uma lâmina de retroprojeter que atua como espaçador (essa etapa é importante para assegurar que não haja contato entre os substratos). Para facilitar a aplicação da cola epoxi nas bordas da célula, os substratos foram mantidos unidos com o auxílio de *binder clips* de 25 mm. Após a secagem da cola epoxi, a célula é preenchida com o eletrólito através do orifício do contra-eletrodo por meio de uma seringa com bico de silicone [78]. Após a inserção do eletrólito, o orifício é selado com cola à base de resina epóxi. O protótipo final das duas células solares descritas neste capítulo pode ser visualizado na figura (6.5).

6.2 Medição da curva J-V

As células solares são caracterizadas através da curva de densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada, também conhecida como curva J-V, como ilustra a figura (6.6).

Segundo condições padrões e norma internacional IEC 904-9, esses testes devem ser

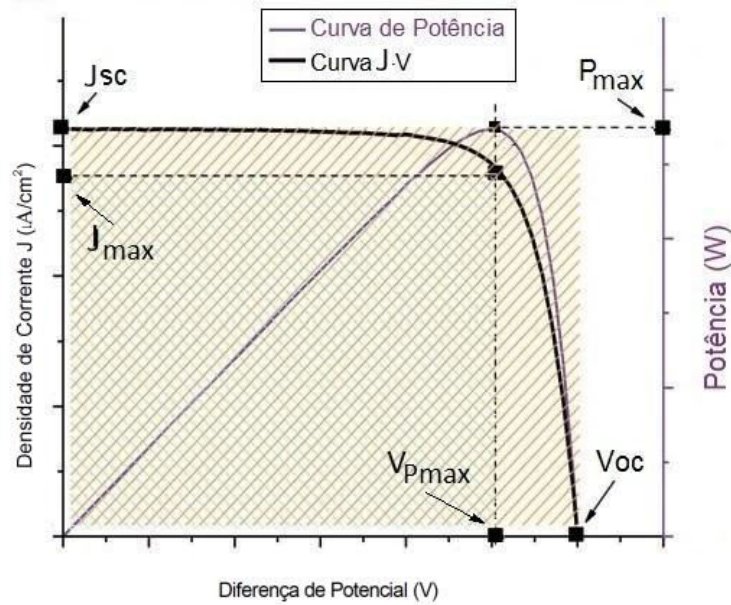


Figura 6.6 - Curva ideal da densidade de corrente vs tensão aplicada.

Fonte: Adaptada de [78].

feitos com irradiância incidente de 1000 mW/cm^2 , com espectro solar de AM 1,5G e sob uma temperatura constante de 25°C [101]. Por meio dessa curva J-V é possível estimar os parâmetros elétricos característicos das células solares, que são: densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}); potencial de circuito aberto (V_{oc}); fator de forma (FF); potência de luz incidente (P_{in}) e eficiência de conversão de energia (η).

A eficiência de uma célula solar fornece a capacidade de conversão de energia solar em energia elétrica a partir da relação [3]

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}}, \quad (6.2)$$

onde a densidade de corrente de curto circuito J_{sc} é a máxima corrente obtida quando o potencial nos terminais (ânodo e cátodo) for igual a zero. O potencial de circuito aberto V_{oc} é dado pelo potencial máximo que a célula pode produzir quando não há corrente elétrica no circuito. O fator de forma (FF) é a razão entre a potência elétrica máxima gerada ($P_{max} = J_{max} \cdot V_{max}$), ilustrada na figura (6.6) e dividido pelo produto do potencial de circuito aberto (V_{oc}) com a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}):

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} J_{sc}}. \quad (6.3)$$

O denominador da equação da eficiência (η) é a potência da irradiação solar incidente [$A(m^2)G(W/m^2)$].

As medidas de J_{sc} e V_{oc} para a obtenção dos parâmetros elétricos foram realizadas por meio de um simulador solar do laboratório da TecnoPUC da PUCRS. A célula a ser medida fica alocada (na área destacada em azul) no interior de uma caixa escura, como pode ser visto na figura (6.7). Essa célula recebe a irradiação de uma fonte luminosa que simula o espectro solar. Para isto é usado uma lâmpada Xenon Cermax[®].

Antes de começar a medição com as células solares é necessário calibrar o aparato

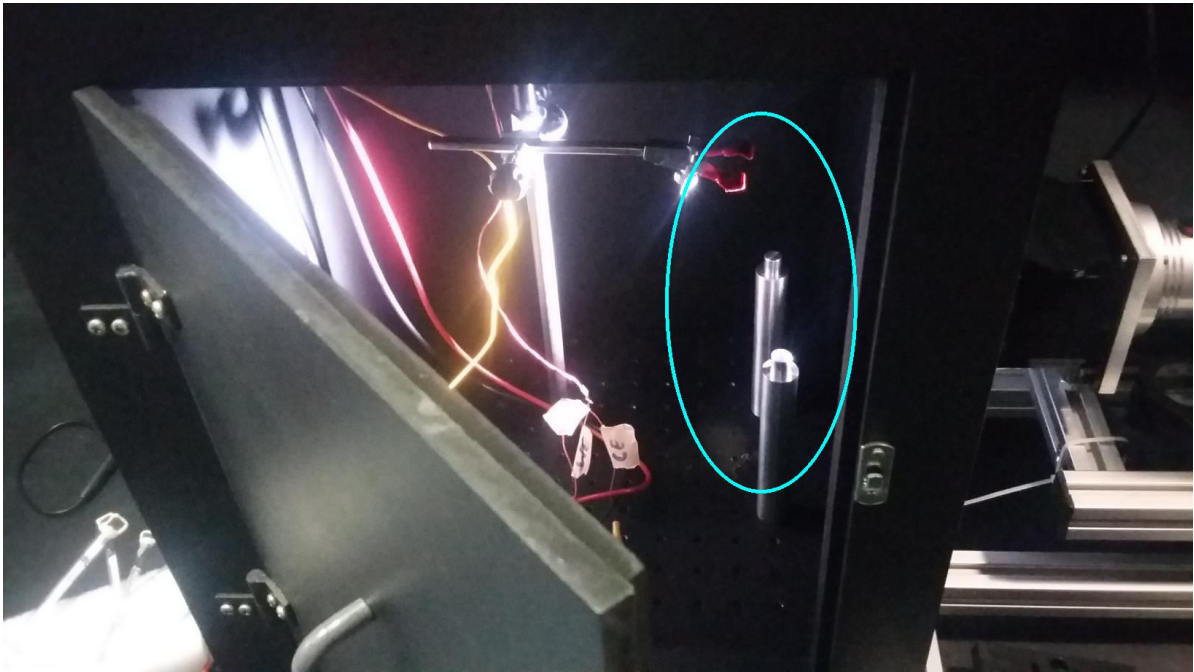


Figura 6.7 - Caixa escura pertencente ao aparato experimental do simulador solar, onde a célula a ser medida é fixada na área em destaque e irradiada pela fonte luminosa.

experimental com a célula de referência, uma monocélula de silício. Dois cabos são colocados nessa célula, onde um destes cabos é conectado no software que gera os dados e o outro cabo é conectado nos terminais do potenciostato, de marca Gamry[®]Interface 1000. A curva padrão originada pela monocélula de referência possui os seguintes parâmetros:

- Irradiância medida = $953,7 [A(m^2)G(W/m^2)]$
- Temperatura medida = $25,6^{\circ}C$
- V_{oc} medido = $576,6 \text{ mV}$

- I_{sc} medida = 104,005 mA

A calibração do equipamento é ajustada quando o valor da corrente de curto circuito alcança o valor aproximado de 104 mA, bem como, a temperatura ideal para operação deve ficar em torno de 25°C.

Concluída essa etapa, a célula a ser medida é posicionada no interior da caixa escura. A varredura é programada no *software*, no qual o potenciostato aplica uma diferença de potencial sobre a célula (com um intervalo de -V até +V). A cada passo, o *software* registra a corrente elétrica associada àquele potencial. Os valores obtidos para a corrente elétrica (I) são parametrizados com a área ($A = 1\text{cm}^2$), para serem expressos em função da densidade de corrente (J).

Dentre os dados gerados, os mais relevantes para os cálculos do rendimento da célula são: valor máximo de corrente elétrica obtida quando o potencial for zero (I_{sc}) e o valor máximo de potencial quando não há corrente elétrica no circuito (V_{oc}).

7 RESULTADOS CÉLULAS DSSCs - eletrólito KI

7.1 Resultados dos componentes das células

Sensibilização do eletrodo de Titanato de Bário

A figura (7.1) mostra a aparência de um eletrodo de Titanato de Bário em comparação com um eletrodo que foi sensibilizado com o corante de rutênio. É possível visualizar a eficaz adsorção das moléculas de corante na superfície do Titanato de Bário. Desta forma, garantindo que todo o eletrodo está homogeneamente sensibilizado do ponto de vista da área irradiada de 1 cm^2 . Nota-se que o eletrodo de BTO, mesmo sem o corante, é completamente opaco, não permitindo que nenhuma luz chegue ao contra eletrodo, de modo que toda a luz incidente seja ao máximo absorvida pela célula, principalmente para a sensibilizada.

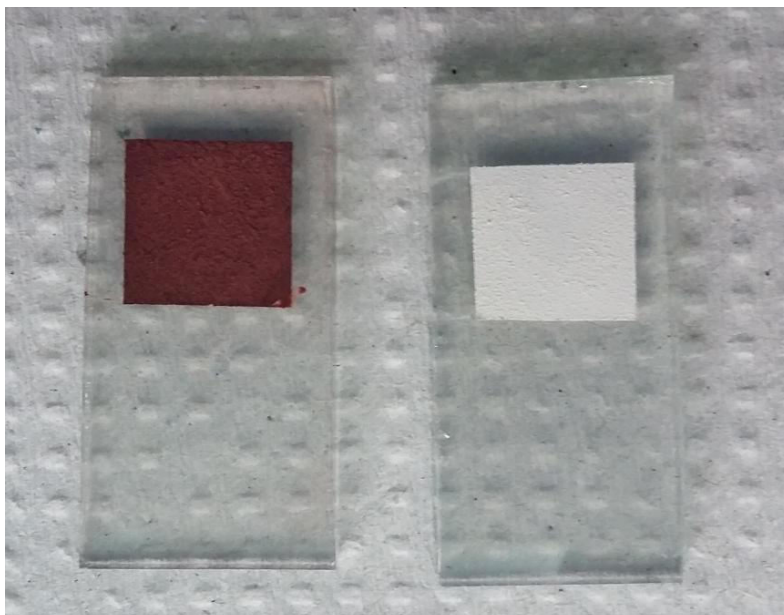


Figura 7.1 - Comparação entre dois eletrodos de Titanato de Bário, no qual o eletrodo da esquerda recebeu a sensibilização do corante N-3 e o eletrodo da direita está apenas com a camada de Titanato de Bário.

Contra-eletrodo

A figura (7.2) ilustra a aparência final da camada de platina após o quinto ciclo de tratamento térmico. Aparentemente, o método de decomposição térmica e o tratamento térmico a 500°C é satisfatório para a adesão da camada de platina no substrato de FTO. Se a camada de platina não estiver com boa aderência, a corrente de curto circuito pode sofrer decréscimo. Isto se explica pelo fato da platina poder ser adsorvida na superfície

do Titanato de Bário e catalisar correntes espúrias na interface do eletrodo/eletrolito. Os padrões de difração de raios X da camada de platina são mostrados na figura (7.3).



Figura 7.2 - Camada de platina depositada sob o substrato de FTO por meio da decomposição térmica.

Após a deposição térmica e sinterização a 500°C , os picos resultantes são identificados para a platina, de acordo com a ficha cristalográfica 18-0880 (ICSD), com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225). Observamos que os picos correspondentes à platina encontram-se em $2\theta = 39,8^{\circ}$ (1 1 1), $46,3^{\circ}$ (2 0 0) e $67,6^{\circ}$ (2 2 0). Esse resultado confirma a eficácia do método utilizado para obtenção da platina, a qual cristaliza em uma fase cúbica, com parâmetro de rede de aproximadamente $a = 3,920 \text{ \AA}$. Os demais picos não pertencentes à camada de platina se referem ao substrato de FTO, indexado com a ficha 77-0447, como já discutido anteriormente no capítulo 3.

A figura (7.4) ilustra uma imagem de alta resolução (com magnificação de 2000x) da camada de platina. Pelo método de deposição adotado, esse recobrimento com caráter craquelado (trincas aleatórias) já é previsto na literatura [99, 102].

Um mapeamento EDS foi realizado para a identificação dos elementos químicos presentes em duas regiões distintas, como pode-se ver na figura (7.5). A imagem com magnificação de 50.000x revela a forma esférica das partículas de platina. A primeira região avaliada pela sonda EDS mostra a concentração de cada elemento químico, tendo a platina como elemento majoritário, seguido pelo estanho (o qual é componente do substrato). Na segunda área foi detectada uma concentração maior de estanho, como já é esperado, devido

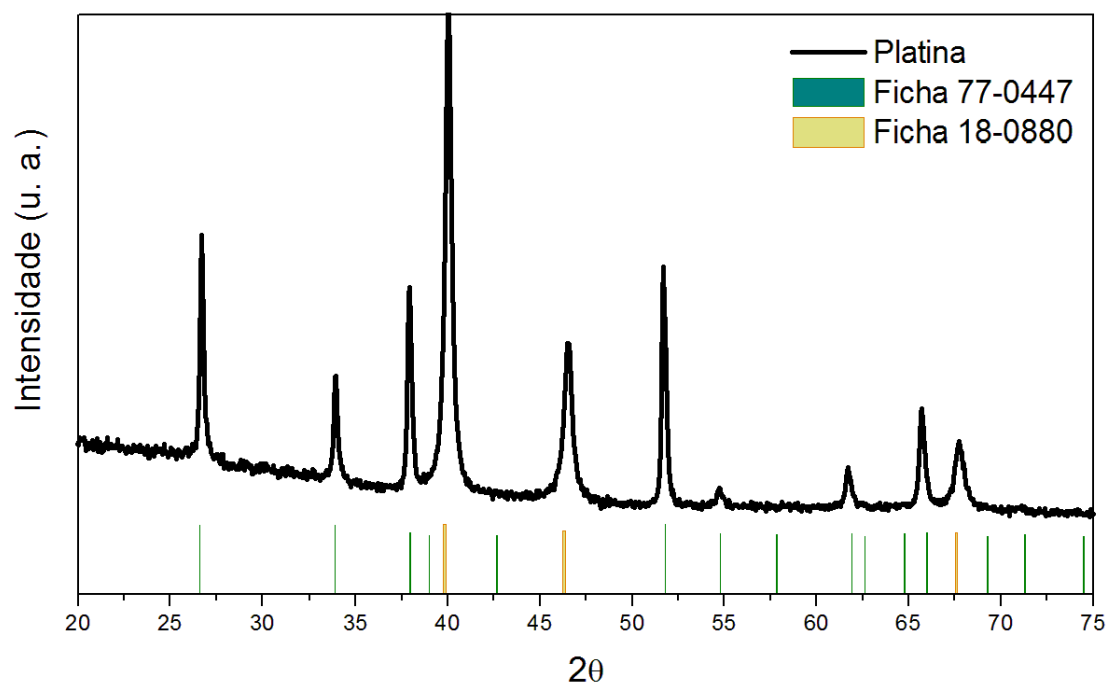


Figura 7.3 - Difratoograma de raios X da camada de platina depositada sob o substrato de FTO, tratada termicamente a 500°C, por meio do método de deposição térmica.

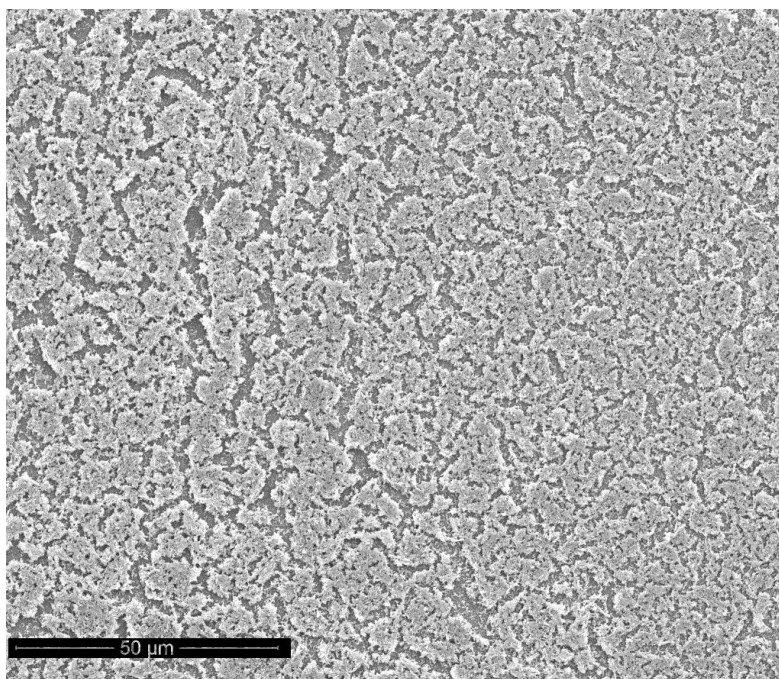


Figura 7.4 - Imagem de alta resolução (magnificação de 2000x) da camada de platina, depositada sob o substrato de FTO por meio da decomposição térmica.

ao local de medida ser uma região mais fina do filme de platina.

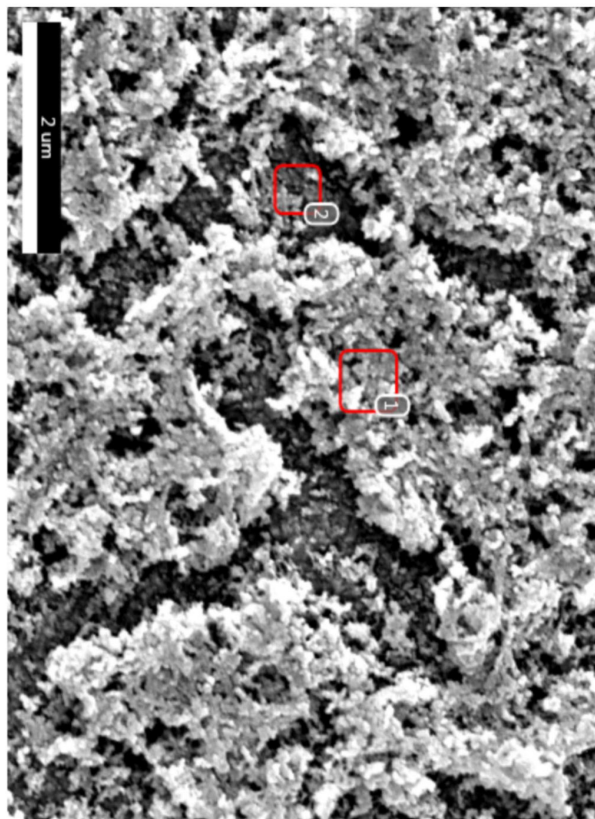
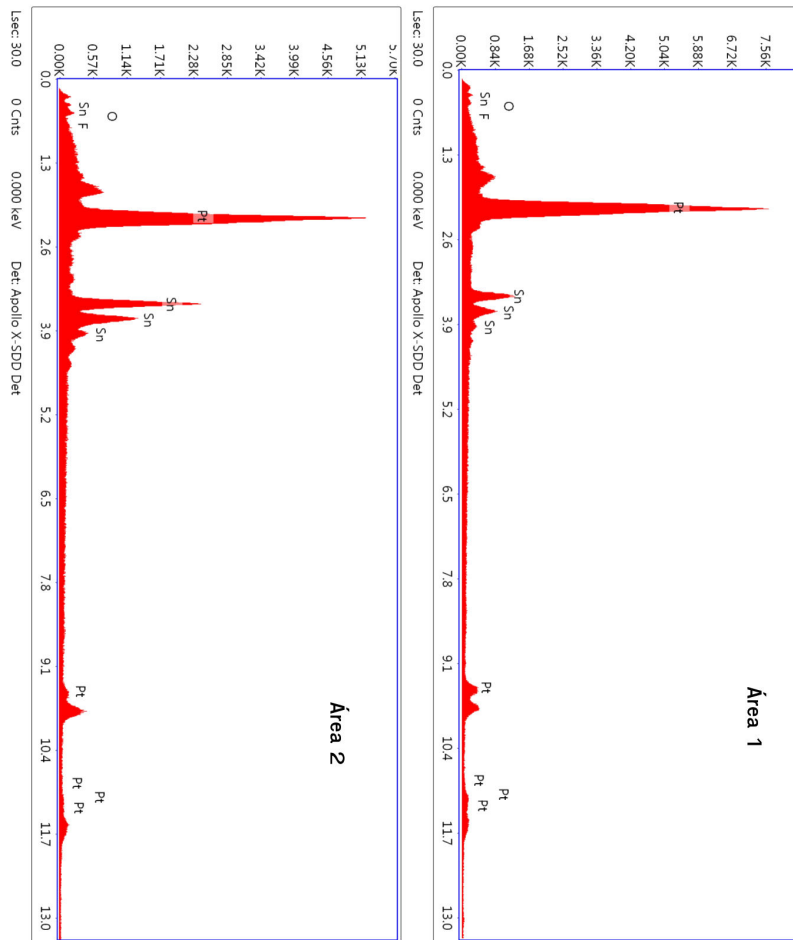


Figura 7.5 - EDS da camada de platina depositada sob o substrato de FTO, tratada termicamente a 500°C, por meio do método de deposição térmica.

7.2 Resultados da medição da curva J-V

Os dados originados no sistema de medição são referentes à curva resultante da corrente pela diferença de potencial, a típica curva J-V. A corrente que flui através de uma área ΔS é obtida da integral de superfície a partir do vetor de densidade de corrente, dada pela equação (7.1).

$$I = \int_S \vec{J} \cdot d\vec{S}. \quad (7.1)$$

Logo, como tomou-se o cuidado em controlar a área de irradiação luminosa, com a deposição da camada de Titanato de Bário em 1 cm^2 , os gráficos plotados foram expressos em função da densidade de corrente (J).

As curvas J-V das duas células apresentaram comportamentos diferentes. Isso se deve ao fato do potencial de circuito aberto (V_{oc}) cair drasticamente para a célula que não recebeu a sensibilização no eletrodo de Titanato de Bário. O valor de V_{oc} para essa célula apresentou um valor aproximado de 70 mV. A curva para a outra célula com sensibilização possui um comportamento mais característico de células desse tipo, e que o valor de V_{oc} ficou em torno de 180 mV. Os valores para a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) não tiveram alteração tão expressiva, apresentando valores de aproximadamente $19,2 \mu A$ e $21,8 \mu A$, para a célula não sensibilizada e sensibilizada, respectivamente.

Para o cálculo do fator de forma (FF), é preciso determinar o ponto em que a densidade de corrente e o potencial são máximos (J_{max} e V_{max}). Porém, com a curva gerada pela célula sem sensibilização, não é possível distinguir esse produto máximo entre J_{max} e V_{max} . O valor para o fator de forma é obtido usando os dados de

$$FF = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}}. \quad (7.2)$$

Logo, o valor obtido do fator de forma para a célula sensibilizada é aproximadamente 0,73. A figura (7.6) mostra a curva J-V que indica, com setas, os pontos referentes aos parâmetros elétricos utilizados no cálculo da eficiência.

De posse dessas informações é possível expressar a eficiência da conversão de energia para esta célula. Além de identificar o ponto em que a densidade de corrente e o potencial são máximos, o denominador da equação da eficiência (η) é dado pela potência de irradiação absorvida. Esse valor é conhecido do equipamento utilizado para efetuar as medições, onde a fonte luminosa que irradia as células durante as análises possui uma potência de irradiação conhecida, estimado com média de $953,7 [A(m^2)G(W/m^2)]$. A tabela (7.1) mostra os valores dos parâmetros elétricos previstos para as duas células. Como já mencionado, não foi possível estimar o fator de forma da célula não sensibilizada. Logo, não

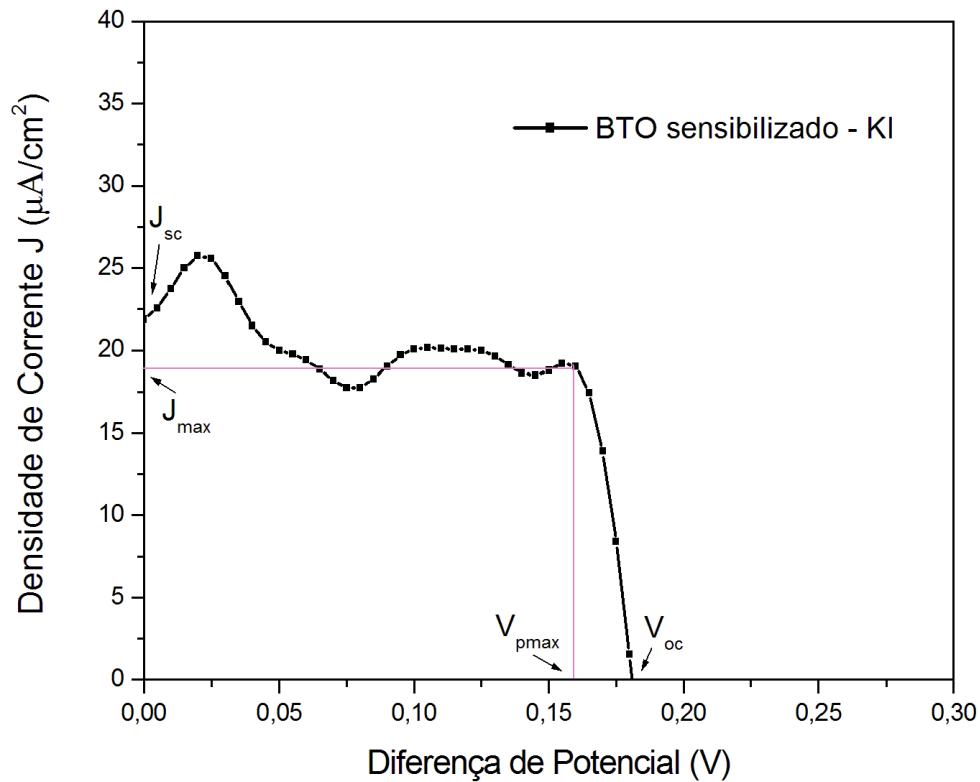


Figura 7.6 - Curva J-V da célula solar de titanato de bário sensibilizada com corante de rutênio N-3 e a indicação dos parâmetros elétricos utilizados no cálculo da eficiência de conversão de energia.

foi possível o cálculo da eficiência de conversão de energia. Para a célula sensibilizada, o valor de eficiência obtido foi de aproximadamente, $\eta = 2,86 \times 10^{-3}\%$.

| Célula | V_{oc} (mV) | $J_{sc}(\mu A.cm^{-2})$ | FF | $\eta(\%)$ |
|-----------------------|---------------|-------------------------|------|-----------------------|
| BTO sensibilizado | 180 | 21,8 | 0,73 | $2,86 \times 10^{-3}$ |
| BTO não sensibilizado | 70 | 19,2 | – | – |

Tabela 7.1 - Parâmetros elétricos das células solares preparadas com o eletrólito de KI.

8 METODOLOGIA CÉLULAS DSSCs - eletrólito LiI

Este capítulo está reservado para a descrição de três células solares, as quais se assemelham pela escolha do eletrólito, constituído por um par redox de iodeto/triodeto de lítio. Duas células foram montadas com objetivo de testar a diferença entre uma célula com o eletrodo de Titanato de Bário sensibilizado com o corante de rutênio e outra célula com eletrodo não sensibilizado. A terceira célula foi montada sem platina no contra eletrodo para verificar a influência da ausência do agente catalítico nas células solares. Portanto, as três células foram montadas com os seguintes componentes:

- FTO/BTO sensibilizado/eletrólito LiI/Platina/FTO
- FTO/BTO não sensibilizado/eletrólito LiI/Platina/FTO
- FTO/BTO não sensibilizado/eletrólito LiI/FTO

8.1 Preparação e montagem das células solares

O procedimento para a sensibilização do eletrodo de Titanato de Bário seguiu os passos descritos no capítulo (7), permanecendo o complexo de rutênio N-3 como corante.

Bem como o processo de sensibilização, o método de deposição da platina nos substratos de FTO e o tratamento térmico também permaneceram inalterados. A menos de um contra eletrodo que não recebeu a camada de platina, ficando apenas com o substrato de FTO, que possui caráter condutivo.

Eletrólito LiI

Diferentemente do eletrólito usado no capítulo (7), para estas três células foi utilizado o cátion de lítio no par iodeto/triodeto [25, 80]. Empregando a razão molar de 9:1, o eletrólito com lítio foi preparado da seguinte maneira: foi utilizado 0,05 M de iodo concentrado, na quantidade de 10 ml. Nesse volume foi adicionado 334,6 mg de iodeto de lítio, ficando com uma concentração de 0,5 M para o cátion de lítio. A concentração utilizada para esse eletrólito foi diferente daquela utilizada para o cátion de potássio, em virtude da utilização de uma fonte de iodo concentrado, que já se encontra na concentração de 0,05 M.

Montagem das células solares

O esquema para a montagem das células também seguiu as etapas realizadas no capítulo (7).

9 RESULTADOS CÉLULAS DSSCs - eletrólito LiI

9.1 Resultados da medição da curva J-V

Não foi possível realizar a medição da curva J-V para a célula solar sensibilizada pelo corante N-3. Ao ser aplicada uma diferença de potencial nos terminais da célula solar, a resposta da corrente elétrica apresentou uma curva fora do padrão esperado, sem um limiar de potencial de circuito aberto. O funcionamento dessa célula pode ter sido comprometido por uma vedação mal feita, proporcionando vazamento ou evaporação do eletrólito. De acordo com o trabalho de Hauch [80], células solares sem uma boa vedação corroboram para o “envenenamento” da camada catalisadora de platina, onde contra eletrodos de platina armazenados em contato com componentes do ar tiveram a sua resistência de transferência de carga com acréscimo de 2 para $100 \Omega\text{cm}^2$ após alguns meses armazenadas sem utilização, logo, contaminadas com componentes do ar, enquanto que para um bom desempenho das células DSSC, esse valor deve ser abaixo de $10 \Omega\text{cm}^2$ [103].

Antes de ser realizada a medida da curva J-V para a célula solar de BTO sem camada de platina no contra eletrodo, foi feita uma análise da diferença de potencial em função do tempo, alternando a medida com a presença e ausência de fonte luminosa incidente sobre a célula solar. A figura (9.1) mostra o gráfico resultante dessa medição, onde é possível visualizar o comportamento semelhante ao de um capacitor em carga/descarga, dependente da fonte luminosa aplicada. Logo, sem a camada de platina, os substratos de FTO não são considerados bons contra eletrodos, dificultando o processo de redução do triodeto nas células solares.

A interface do eletrólito com o contra eletrodo também foi analisada por Hauch [80], onde uma célula solar sem platina apresentou uma reação de transferência de carga na ordem de $25 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$, enquanto outra célula, com a camada de platina depositada pelo mesmo método utilizado no nosso trabalho, teve uma redução expressiva, com essa resistência ficando com o valor aproximado de $1,3 \Omega\text{cm}^2$. Com isso garante-se a importância do agente catalítico no contra eletrodo das células solares, bem como o método adotado para a deposição da platina que, segundo Papageorgiou e autores [104], possibilitou a estabilidade química a longo prazo e bom desempenho das células.

A célula solar de BTO sem sensibilização foi a única célula com eletrólito de lítio que foi possível estimar os valores dos parâmetros elétricos extraídos pela curva J-V, figura (9.2). A densidade de corrente de curto circuito possui um valor de aproximadamente $11,4 \mu\text{A}$, sendo um valor inferior ao obtido com as células feitas com eletrólito de potássio. Porém, mesmo sem a sensibilização do corante de rutênio, o valor do potencial de circuito aberto ficou em torno de 162 mV. Com essa curva J-V gerada foi possível estimar o fator de forma (valor calculado de 0,61), e portanto, calcular a eficiência de conversão de energia

(η) dessa célula, que foi de $1.13 \times 10^{-3}\%$.

Esse resultado obtido para a célula de Titanato de Bário sem sensibilização indica que é possível obter uma curva característica J-V de células solares e estimar o seu rendimento, mesmo sem a presença de um sensibilizador. Uma vez que a maioria dos corantes utilizados são baseados em complexos de rutênio, elemento com custo de aquisição elevado, uma alternativa que estão nos planos para um trabalho futuro é a dopagem do eletrodo com elementos de terras raras e/ou *core-shell* com óxidos semicondutores [105] que atuarão na recombinação de cargas no sistema fotovoltaico.

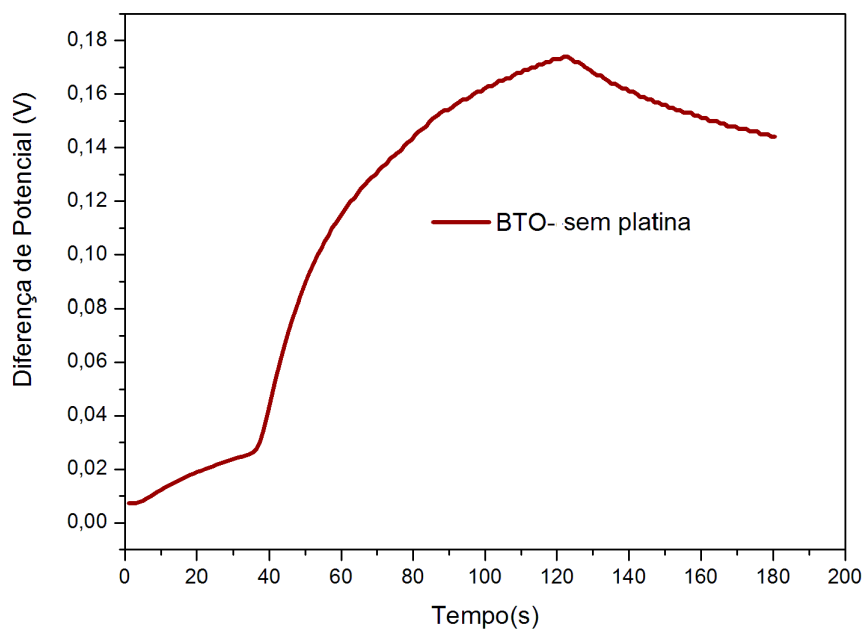


Figura 9.1 - Gráfico referente à diferença de potencial aplicada na célula solar de BTO sem platina em um determinado intervalo de tempo.

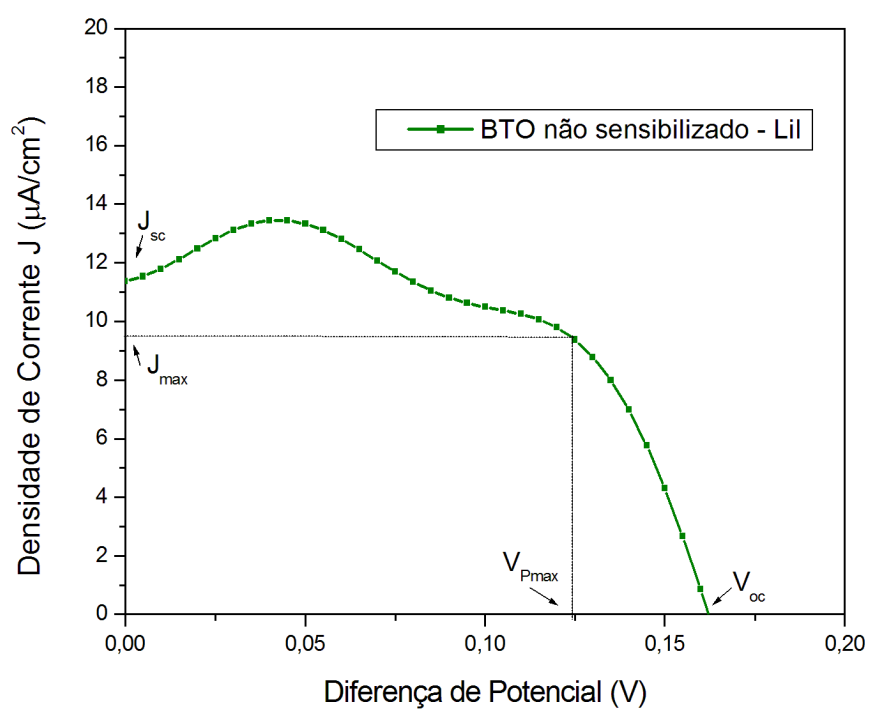


Figura 9.2 - Curva J-V da célula solar de Titanato de Bário sem sensibilização e a indicação dos parâmetros elétricos utilizados no cálculo da eficiência de conversão de energia.

10 CONCLUSÕES

O método de hidrotermalização assistido por micro-ondas permitiu uma rota de nucleação e crescimento das partículas de Titanato de Bário e Titanato de Cálcio com tempo e temperatura de síntese baixos. Os padrões de difração de raios X para a amostra de Titanato de Bário sintetizado com isopropóxido de Titânio indicam a formação de uma fase cúbica para esse composto. Porém, com uma análise local, por meio da espectroscopia Raman foi possível visualizar a presença de modos característicos de uma estrutura tetragonal. Logo, acredita-se que o método empregado na obtenção das partículas foi capaz de promover distorções estruturais no interior do cristal, compreendido pelo aparecimento dos modos vibracionais ativos para uma estrutura de alta simetria. Além desse comportamento, o Titanato de Bário destacou-se pela baixa recombinação do par elétron-buraco, visto no espectro fotoluminescente quando comparado com a resposta luminescente apresentada pelo Titanato de Cálcio. Como já discutido no capítulo 3, essa baixa taxa de recombinação associada com estados intermediários entre a banda de valência e a banda de condução do eletrodo pode favorecer a fotocorrente nas células solares. De acordo com esses resultados e os demais apresentados no capítulo 3, justifica-se o uso do Titanato de Bário sintetizado com isopropóxido de Titânio como eletrodo das células solares que foram construídas.

As células solares de Titanato de Bário, com e sem sensibilização de corante N-3, confeccionadas com contra eletrodo de platina e o eletrólito com par iodeto/triodeto de potássio, apresentaram curvas J-V distintas. Com a presença do corante sensibilizador nas células solares obtém-se uma curva típica de células fotovoltaicas, alterando significativamente o valor do potencial de circuito aberto (V_{oc}). Porém, sem a presença do sensibilizador, esse valor de V_{oc} cai rapidamente e não foi possível estimar a eficiência de conversão de energia, mesmo que esse valor fosse inferior ao encontrado para a célula sensibilizada. Isso pode ser justificado, pela equação (10.1)

$$V_{oc} = \frac{nE_f - E_{f,redox}}{q} \quad (10.1)$$

onde nE_f é o nível de Fermi no eletrodo e $E_{f,redox}$ corresponde ao potencial eletroquímico no contra eletrodo que é igual ao potencial do par redox [106]. Portanto, o corante de rutênio N-3 pode ter deslocado o nível de Fermi do Titanato de Bário no eletrodo, ocasionando essa mudança no valor de V_{oc} entre a célula com e sem sensibilização.

A mesma diferença não é tão expressiva para o valor da densidade de curto circuito (J_{sc}) quando comparamos as duas células.

Para a célula solar de Titanato de Bário sem sensibilização do corante, com eletrólito formado por um par redox de iodeto/triodeto de lítio e com contra eletrodo de platina, foi possível obter uma curva típica de J-V e estimar os demais parâmetros elétricos referentes

à curva. Com esse resultado podemos concluir que dependendo do eletrólito utilizado nas células solares sem sensibilização de corante é possível obter a curva de J-V, comportamento que não foi visualizado utilizando o cátion de potássio como eletrólito.

A presença de defeitos eletrônicos na estrutura do Titanato de Bário, proveniente do método utilizado para a nucleação e crescimento das partículas, pode favorecer o eletrodo de Titanato de Bário a receber cargas provenientes do par redox contendo o cátion de lítio. Ou seja, a estrutura do cristal com distorções pode absorver elétrons diretamente do eletrólito, uma vez que o o cátion de Li^+ possui uma maior densidade de estados de superfície [107].

A Anexo 1

A tabela (A.1) mostra a lista completa de reagentes utilizadas na montagem das células solares.

| Reagentes | Fórmula Química | Fornecedores |
|-------------------------|--|---------------|
| Triton X-100 | $t - Oct - C_6H_4 - (OCH_2CH_2)_xOH, x = 9 - 10$ | Sigma Aldrich |
| Álcool Etílico Absoluto | CH_3CH_2OH | Synth |
| Etilenoglicol | $HOCH_2CH_2OH$ | Synth |
| Vidro condutivo de FTO | SnO_2/F | Sigma Aldrich |
| Corante Rutênio(II) N-3 | $C_{26}H_{16}N_6O_8Ru_2$ | Sigma Aldrich |
| Hexacloroplatina | H_2PtCl_6 | Fluka |
| Ácido cítrico | $C_6H_8O_7$ | Synth |
| Iodeto de Potássio | KiI | Sigma Aldrich |
| Iodo Concentrado | I_2 | Fluka |
| Iodeto de Lítio | LiI | Sigma Aldrich |

Tabela A.1 - Reagentes utilizados para os componentes das células solares.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EMPRESA de Pesquisa Energética - Ministério de Minas e Energia. <http://www.epe.gov.br/Paginas/default.aspx>. Acessado em 28/08/2016. 25
- [2] SOLARGIS. <http://www.solargis.com/products/maps-and-gis-data>. Acessado em 28/08/2016. 25, 26
- [3] HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 6595–6663, 2010. 26, 28, 36, 37, 38, 73, 74, 78
- [4] ABBOTT, D. Keeping the energy debate clean: how do we supply the worlds energy needs? **IEEE Transactions on Nuclear Science, Piscataway**, v. 98, n. 1, p. 42–66, 2010. 26
- [5] NREL, National Renewable Energy Laboratory. <http://www.nrel.gov>. Acessado em 28/08/2016. 26, 27
- [6] ZHAO, J.; WANG, A.; GREEN, M. 24.5% efficiency PERT silicon solar cells on SEH MCZ substrates and cell performance on other SEH CZ and FZ substrates. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 66, p. 27–36, 2011. 26
- [7] OHL, R. **Light-sensitive electric device**. Google Patents, 1946. US Patent 2.402.662. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US2402662>. 26
- [8] GRAETZEL, M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 11, p. 1788–1798, 2009. 26
- [9] FTHENAKIS, V. M. Life cycle impact analysis of cadmium in cdte{PV} production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 8, n. 4, p. 303 – 334, 2004. 26
- [10] BUBE, R. H. Photoconductivity of the sulfide, selenide, and telluride of zinc or cadmium. **Proceedings of the IRE**, v. 43, n. 12, p. 1836–1850, 1955. 26
- [11] GREEN, M. A. Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 9, n. 2, p. 123–135, 2001. 26
- [12] CHIBA, Y.; ISLAM, A.; WATANABE, Y.; KOMIYA, R.; KOIDE, N.; HAN, L. Y. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 45, p. 638–640, 2006. 28

- [13] MATHEW, S.; YELLA, A.; GAO, P.; HUMPHRY-BAKER, R.; CURCHOD, B. F. E.; ASHARI-ASTANI, N.; TAVERNELLI, I.; ROTH LISBERGER, U.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. **Nature Chemistry**, v. 6, p. 242–247, 2014. 28
- [14] WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S.; MOSER, J.; HUMPHRY-BAKER, R.; COMTE, P.; ARANYOS, V.; HAGFELDT, A.; NAZEERUDDIN, M.; GRÄTZEL, M. Stable New Sensitizer with Improved Light Harvesting for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 16, p. 1806–1811, 2004. 28
- [15] DIVYA, S.; THANKAPPAN, A.; VALLABHAN, C. P. G.; NAMPOORI V. P. N. ABD RADHAKRISHNAN, P.; MUJEEB, A. Electrolyte/photoanode engineered performance of TiO₂ based dye sensitised solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 115, 2014. 28
- [16] JOLY, D.; PELLEJÁ, L.; NARBÉY, S.; OSWALD, F.; CHIRON, J.; CLIFFORD, J. N.; PALOMARES, E.; DEMADRILLE, R. A Robust Organic Dye for Dye Sensitized Solar Cells Based on Iodine/Iodide Electrolytes Combining High Efficiency and Outstanding Stability. **Scientific Reports**, v. 4, 2014. 28
- [17] CAO, Y. M.; BAI, Y.; YU, Q. J.; CHENG, Y. M.; LIU, S.; SHI, D.; GAO, F. F.; WANG, P. Dye-Sensitized Solar Cells with a High Absorptivity Ruthenium Sensitizer Featuring a 2-(Hexylthio)thiophene Conjugated Bipyridine. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 6290–6297, 2009. 28
- [18] O'REGAN, B.; GRAETZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, p. 737–740, 1991. 28
- [19] HAGFELDT, A.; DIDRIKSSON, B.; PALMQVIST, T.; LINDSTROEM, H.; SOEDERGREN, S.; RENSMO, H.; LINDQUIST, S. E. Verification of high efficiencies for the Graetzel-cell. A 7% efficient solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Solar energy materials and solar cells**, v. 31, p. 481–488, 1994. 28, 29
- [20] ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. [S.l.]: Bookman Editora, 2009. 1048 p. 29
- [21] GRAETZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 164, p. 3–14, 2004. 29
- [22] HODES, G. Perovskite-Based Solar Cells. **Science**, v. 342, p. 317–318, 2013. 29

- [23] MENG, K.; SUROLIA, P. K.; THAMPI, K. R. BaTiO₃ photoelectrodes for CdS quantum dot sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 10231–10238, 2014. 29, 67
- [24] MOSCONI, E.; AMAT, A.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M.; ANGELIS, D. F. First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 27, p. 13902–13913, 2013. 29
- [25] OKAMOTO, Y.; SUZUKI, Y. Perovskite-type SrTiO₃, CaTiO₃ and BaTiO₃ porous film electrodes for dye-sensitized solar cells. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 122, n. 8, p. 728–731, 2014. 29, 31, 89
- [26] BURSCHKA, J.; PELLET, N.; MOON, S.; HUMPHRY-BAKER, R.; GAO, P.; NAZEERUDDIN M. K. AND GRÄTZEL, M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. **Nature**, v. 499, p. 316–319, 2013. 29
- [27] HEO, J. H.; IM, S. H.; NOH, J. H.; MANDAL, T. N.; LIM, C.; CHANG, J. A.; LEE, Y. H.; KIM, H.; SARKAR, A.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M.; SEOK, S. I. Efficient inorganic organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. **Nature Photonics**, v. 7, p. 486–491, 2013. 29
- [28] BALL, J. M.; LEE, M. M.; HEY, A.; SNAITH, H. J. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. **Energy Environmental Science**, v. 6, p. 1739–1743, 2013. 29
- [29] LEE, M. M.; TEUSCHER, J.; MIYASAKA, T.; MURAKAMI, T. N.; SNAITH, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. **Science**, v. 338, n. 6107, p. 643–647, 2012. 29
- [30] KIM, H. S.; MORA-SERO, I.; GONZALEZ-PEDRO, V.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; JUAREZ-PEREZ, E.; PARK, N. G.; BISQUERT, J. Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells. **Nature Communications**, v. 4, n. 2242, 2013. 29
- [31] STRANKS, S. D.; EPERON, G. E.; GRANCINI, G.; MENELAOU, C.; ALCOCKER, M. J. P.; LEIJTENS, T.; HERZ, L. M.; PETROZZA, A.; SNAITH, H. J. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. **Science**, v. 342, n. 6156, p. 341–344, 2013. 29
- [32] LIU, M.; JOHNSTON, M. B.; SNAITH, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. **Nature**, v. 501, p. 395–398, 2013. 29, 30

- [33] LEMANOV, V. V.; SOTNIKOV, A.; SMIRNOVA, E. P.; WEIHNACHT, M.; KUNZE, R. Perovskite CaTiO_3 as an incipient ferroelectric. **Solid State Communications**, v. 110, p. 611–614, 1999. 31
- [34] ALI, R.; YASHIMA, M. Space group and crystal structure of the perovskite catio_3 from 296 to 1720 K. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 2867–2872, 2005. 31
- [35] BALL, C.; BEGG, B.; COOKSON, D.; THOROGOOD, G.; VANCE, E. Structures in the system $\text{catio}_3/\text{srtio}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 139, n. 2, p. 238–247, 1998. 31
- [36] SASAKI, S.; PREWITT, C. T.; BASS, J. D.; SCHULZE, W. A. Orthorhombic perovskite catio_3 and cdtio_3 : structure and space group. **Acta Crystallographica Section C**, v. 43, n. 9, p. 1668–1674, 1987. 31
- [37] KNIGHT, K. S. Structural and thermoelastic properties of catio_3 perovskite between 7 K and 400 K. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 22, p. 6337–6345, 2011. 31
- [38] WANG, Y.; ZHONG, W.; WANG, C.; ZHANG, P. First-principles study on the tendency to ferroelectricity of catio_3 . **Solid State Communications**, v. 117, n. 8, p. 461–464, 2001. 31
- [39] WEBSTER, T.; ERGUN, C.; DOREMUS, R.; LANFORD, W. Increased osteoblast adhesion on titanium-coated hydroxylapatite that forms CaTiO_3 . **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 67, p. 975–980, 2003. 31
- [40] MOREIRA, M. L. **Titanatos de Alcalinos Terrosos: a Ordem Associada á Desordem**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciências, São Carlos, 2010. 32, 39, 43, 48, 57
- [41] FANG, C. Y.; RANDAL, C. A.; LANAGAN, M. T.; AGRAWAL, D. K. Microwave processing of electroceramic materials and devices. **Journal of Electroceramics**, v. 125, p. 125–130, 2009. 31
- [42] POLOTAI, A.; JEONG, T.-H.; YANG, G.-Y.; DICKEY, E.; RANDALL, C.; PINCELOUP, P.; GURAV, A. Effect of Cr additions on the electrical properties of NiBaTiO_3 ultra-thin multilayer capacitors. **Journal of Electroceramics**, v. 23, n. 1, p. 6–12, 2009. 31

- [43] HSU, K. C.; YING, K. L.; CHEN, L. P.; YU B. Y. AND WIE, W. C. J. Dispersion Properties of BaTiO₃ Colloids with Amphoteric Polyelectrolytes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, p. 524–529, 2005. 31
- [44] TSURUMI, T.; HOSHINA, T.; TAKEDA, H.; MIZUNO, Y.; CHAZONO, H. Size effect of barium titanate and computer-aided design of multilayered ceramic capacitors. **Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, IEEE Transactions On**, v. 56, n. 8, p. 1513–1522, August 2009. 31
- [45] YANG, G.; YUE, Z.; SUN, T.; ZHAO, J.; YANG, Z.; LI, L. Investigation of ferroelectric phase transition for modified barium titanate in multilayer ceramic capacitors by in situ raman scattering and dielectric measurement. **Applied Physics A**, v. 91, n. 1, p. 119–125, 2008. 31
- [46] SWAMINATHAN, V.; PRAMANA, S. S.; WHITE, T. J.; CHEN, L.; CHUKKA, R.; RAMANUJAN, V. Microwave Synthesis of Noncentrosymmetric BaTiO₃ Truncated Nanocubes for Charge Storage Applications. **ACS Applied Materials Interfaces**, v. 2, p. 3037–3042, 2010. 31
- [47] MANDAL, T. K. Characterization of tetragonal BaTiO₃ nanopowders prepared with a new soft chemistry route. **Materials Letters**, v. 61, n. 3, p. 850 – 854, 2007. 31
- [48] SMITH, M. B.; PAGE, K.; SIEGRIST, T.; REDMOND, P. L.; WALTER, E. C.; SESHADRI, R.; BRUS, L. E.; STEIGERWALD, M. L. Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO₃. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 22, p. 6955–6963, 2008. 31
- [49] MIYAKE, S.; UEDA, R. On phase transformation of BaTiO₃. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 2, n. 5, p. 93–97, 1947. 31
- [50] WUL, B. M.; GOLDMAN, I. M. The dielectric constant of titanate metals of the second group. **Acad. Sci. URSS**, v. 46, p. 139, 1945. 31
- [51] KWEI, G. H.; LAWSON, A. C.; BILLINGE, S. J. L.; CHEONG, S. W. Structures of the ferroelectric phases of barium titanate. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 10, p. 2368–2377, 1993. 31
- [52] CASELLA, R. C.; KELLER, S. P. Polarized light transmission of BaTiO₃ single crystals. **Physical Review**, v. 116, p. 1469–1473, Dec 1959. 31
- [53] YOSHIMURA, M. Powder-less processing for nano-structured bulk ceramics: realization of direct fabrication from solutions and/or melts. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 114, n. 1335, p. 888–895, 2006. 33

- [54] VOLANTI, D. P. **Morfologias de óxido de cobre II na mesoescala: síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, mecanismo de crescimento e atividade catalítica na reação de desidrogenação do etanol**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 2011. 33, 34, 35, 40
- [55] DUTTA, P. K.; ASIAIE, R.; AKBAR, S. A.; ZHU, W. Hydrothermal Synthesis and Dielectric Properties of Tetragonal BaTiO₃. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 9, p. 1542–1548, 1994. 34
- [56] YU, S. H. Hydrothermal/solvothermal processing of advanced ceramic materials. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 109, n. 5, p. 65–75, 2001. 34
- [57] VOLANTI, D. P.; ORLANDI, M. O.; ANDRES, J.; LONGO, E. Efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuO sea urchin-like architectures via a mesoscale self-assembly. **CrystEngComm**, v. 12, n. 6, p. 1696–1699, 2010.
- [58] HU, Y.; ZHANG, Y.; TANG, Y. One-step hydrothermal synthesis of surface organosilanized nanozeolite under microwave irradiation. **Chemical Communications**, v. 46, n. 22, p. 3875–3877, 2010. 34
- [59] KOMARNENI, S.; LI, Q. H.; ROY, R. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of layered and network phosphates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 1903–1906, 1994. 34
- [60] KOMARNENI, S. Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods. **Current Science**, v. 85, n. 12, p. 1730–1734, 2003. 34
- [61] MOREIRA, M. L.; MAMBRINI, G. P.; VOLANTI, D. P.; LEITE, E. R.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; MASTELARO, V. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hydrothermal microwave: A new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO₃ nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 16, p. 5381–5387, 2008. 34, 40, 55
- [62] LONGO, E.; ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J. Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ photoluminescent properties and structural disorder. **Physical Review B**, v. 69, p. 125115, Mar 2004. 35
- [63] ORHAN, E.; VARELA, J. A.; ZENATTI, A.; GURGEL, M. F. C.; PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J.

Room-temperature photoluminescence of BaTiO₃ joint experimental and theoretical study. **Physical Review B**, v. 71, p. 085113, 2005. 35

- [64] TRANQUILIN, R. L. **Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do PbMoO₄ por intermédio do método hidrotermal**. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual Paulista, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Araraquara, 2013. 35
- [65] LIU, B.; AYDIL, E. S. Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, 131, n. 11, p. 3985–3990, MAR 25 2009. 36
- [66] MURAKAMI, T. N.; ITO, S.; WANG, Q.; NAZEERUDDIN, M. K.; BESSHO, T.; CESAR, I.; LISKA, P.; HUMPHRY-BAKER, R.; COMTE, P.; PECHY, P.; GRAETZEL, M. Highly efficient dye-sensitized solar cells based on carbon black counter electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, 153, n. 12, p. A2255–A2261, 2006. 36
- [67] KUANG, D.; BRILLET, J.; CHEN, P.; TAKATA, M.; UCHIDA, S.; MIURA, H.; SUMIOKA, K.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRAETZEL, M. Application of highly ordered TiO₂ nanotube arrays in flexible dye-sensitized solar cells. **ACS Nano**, 2, n. 6, p. 1113–1116, JUN 2008. 36
- [68] TURRIÓN, M.; BISQUERT, J.; SALVADOR, P. Flatband potential of F:SnO₂ in a TiO₂ dye-sensitized solar cell: An interference reflection study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 35, p. 9397–9403, 2003. 36
- [69] GALEMBECK, A. **Aplicação da Técnica de Decomposição dos Precursores Metalorgânicos (MOD) a Obtenção de Filmes Finos de Óxidos e Heteroestruturas Planares Óxido/Polímero Condutor**. Tese (Doutorado) — UNICAMP, Campinas, 1988. 37
- [70] AVELLANEDA, C. O.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A. Caracterização de filmes finos de Nb₂O₅ com propriedades eletrocromáticas. **Química Nova**, v. 3, p. 365–367, 1998. 37
- [71] HOLDER, E.; LANGEVELD, B.; SCHUBERT, U. New trends in the use of transition metal-ligand complexes for applications in electroluminescent devices. **Advanced Materials**, v. 17, p. 1109–1121, 2005. 37
- [72] NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONCALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Filmes de titânio-silício preparados por spin e dip coating. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 674–677, 2003. 37

- [73] CARVALHO, C.; VARELA, J. Construção e Caracterização de um Equipamento para Deposição de Filmes pela Técnica de Dip Coating. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 14, n. 4, p. 115–119, 2001. 37
- [74] NAZEERUDDIN, M.; ANGELIS, F. D.; FANTACCI, S.; SELLONI, A.; VISCARDI, G.; LISKA, P.; ITO, S.; BESSHO, T.; GRATZEL, M. Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers. **Journal of the American Chemical Society**, 127, n. 48, p. 16835–16847, 2005. 38, 73
- [75] KATOH, R.; FURUBE, A.; KASUYA, M.; FUKU, N.; KOIDE, N.; HAN, L. Photoinduced electron injection in black dye sensitized nanocrystalline TiO₂ films. **Journal of Materials Chemistry**, 17, n. 30, p. 3190–3196, 2007. 38, 73
- [76] JIANG, C. Y.; SUN, X. W.; LO, G. Q.; KWONG, D. L.; WANG, J. X. Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nanoflower photoanode. **Applied Physics Letters**, 90, n. 26, JUN 25 2007. 38, 73
- [77] CHOU, C.-S.; YANG, R.-Y.; YEH, C.-K.; LIN, Y.-J. Preparation of TiO₂/Nano-metal composite particles and their applications in dye-sensitized solar cells. **Powder Technology**, 194, n. 1-2, p. 95–105, AUG 25 2009. 38, 73
- [78] GULARTE, L. T. **Síntese de TiO₂ utilizando solvotermal assistido por micro-ondas para aplicação em célula solar DSSC**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pelotas, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Pelotas, 2016. 38, 75, 76, 77, 78
- [79] BONHOTE, P.; COMTE, P.; GRATZEL, M.; JIROUSEK, M.; LISKA, P.; NAZEERUDDIN, M.; PAPAGEORGIOU, N.; PECHY, P.; VLACHOPOULOS, N.; ZAKEERUDDIN, S. Photovoltaic performance and stability of nanocrystalline injection solar cells. In: **Proceedings of the Symposium on Photoelectrochemistry**. [S.l.: s.n.], 1997. 97, n. 20, p. 106–119. 38
- [80] HAUCH, A.; GEORG, A. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, 46, n. 22, p. 3457–3466, AUG 1 2001. 38, 74, 89, 91
- [81] KAY, A.; GRATZEL, M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 44, n. 1, p. 99–117, OCT 30 1996. 38

- [82] YE, M.; WEN, X.; WANG, M.; IOCOZZIA, J.; ZHANG, N.; LIN, C.; LIN, Z. Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. **Materials today**, v. 18, n. 3, p. 155–162, 2015. 38
- [83] SCHLICHTHOERL, G.; HUANG, S. Y.; SPRAGUE, J.; FRANK, A. J. Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells: A study by intensity modulated photovoltage spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 41, p. 8141–8155, 1997. 38
- [84] TENNAKONE, K.; PERERA, V. P. S.; KOTTEGODA, I. R. M.; KUMARA, G. R. R. A. Dye-sensitized solid state photovoltaic cell based on composite zinc oxide/tin (iv) oxide films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, n. 4, p. 374, 1999. 38
- [85] KUMARA, G.; KONNO, A.; SENADEERA, G.; JAYAWEERA, P.; SILVA, D. D.; TENNAKONE, K. Dye-sensitized solar cell with the hole collector p-CuSCN deposited from a solution in n-propyl sulphide. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 69, n. 2, p. 195 – 199, 2001. 38
- [86] BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The reflection of x-rays by crystals. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 88, n. 605, p. 428–438, 1913. 41
- [87] SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. UNESP, 1996. (Ciência & Tecnologia). ISBN 9788571391116. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=7JjMzKAz3-UC>. 42
- [88] ECKERT, J.; HUNGHOUSTON, C.; GERSTEN, B.; LENCKA, M.; RIMAN, R. Kinetics and mechanisms of hydrothermal synthesis of barium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, 79, n. 11, p. 2929–2939, NOV 1996. 45
- [89] MAZZO, T. M.; PINATTI, I. M.; MACARIO, L. R.; JUNIOR, W. A.; MOREIRA, M. L.; ROSA, I. L. V.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Europium-doped calcium titanate: Optical and structural evaluations. **Journal of Alloys and Compounds**, 585, p. 154–162, 2014. 48, 52, 55
- [90] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, 5, p. 3144, 1972. 53, 70
- [91] FASSBENDER, R. U.; LILGE, T. S.; CAVA, S.; ANDRES, J.; SILVA, L. F.; MASTELARO, V. R.; LONGO, E.; MOREIRA, M. L. Fingerprints of short-range and long-range structure in $\text{BaZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ solid solutions: an experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 11341–11349, 2015. 58

- [92] BAGLIO, V.; GIROLAMO, M.; ANTONUCCI, V.; ARICO, A. S. Influence of TiO₂ film thickness on the electrochemical behaviour of dye-sensitized solar cells. **International Journal of Electrochemical Science**, 6, p. 3375–3384, 2011. 63
- [93] BERNI, A.; MENNIG, M.; SCHMIDT, H. Doctor blade. In: _____. **Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users**. [S.l.]: Springer US, 2004. p. 89–92. 63
- [94] CHRISTENSEN, A. N. Hydrothermal preparation of Neodymium Oxide Carbonate. The location of the carbonate ion in the structure of Nd₂O₂CO₃. **Acta Chemica Scandinavica**, 24, p. 2440–2446, 1970. 67
- [95] MUNIZ, E. C. **Preparação e caracterização estrutural e elétrica de células solares sensibilizadas por corantes empregando anodos nanoestruturados a base de TiO₂**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulis, Programa de Pós-Graduação em Química, Araraquara, 2011. 70
- [96] VOUGIOUKALAKIS, G. C.; PHILIPPOPOULOS, A. I.; STERGIOPOULOS, T.; FALARAS, P. Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, p. 2602–2621, 2001. 73
- [97] AZPIROZ, J. M.; ANGELI, F. DFT/TDDFT study of the adsorption of N3 and N719 dyes on ZnO(10110) surfaces. **The Journal Physical Chemistry A**, v. 118, p. 5885–5893, 2014. 73
- [98] HUANG, S. Y.; SCHLICHTHO, G.; NOZIK, A. J.; GRAETZEL, M.; FRANK, A. J. Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline tio₂ solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 2576–2582, 1997. 74
- [99] PEREIRA, R.; MARCHESI, L. F.; FREITAS, R. G.; MATOS, R.; PEREIRA, E. C. A low-cost platinum film deposited direct on glass substrate for electrochemical counter electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 232, p. 254–257, 2013. 74, 82
- [100] PECHINI, M. **U.S. Patent 3.330.697**. july 1967. 74
- [101] EBERHARDT, D. **Desenvolvimento de um sistema completo para caracterização de células solares**. Dissertação (Mestrado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade Engenharia, Engenharia e Tecnologia de Materiais, Porto Alegre, 2005. 78
- [102] TEREZO, A.; PEREIRA, E. C. Preparation and characterisation of Ti/RuO₂ anodes obtained by sol-gel and conventional routes. **Materials Letters**, v. 53, p. 339–345, 2002. 82

- [103] GEORG, A.; GRAF, W.; NEUMANN, R.; WITTEWER, V. Mechanism of the gasochromic coloration of porous WO_3 films. **Solid State Ionics**, v. 127, n. 3, p. 319–328, 2000. 91
- [104] PAPAGEORGIOU, N.; MAIER, W. F.; GRAETZEL, M. An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, n. 3, p. 876–884, 1997. 91
- [105] LI, Y.; GUO, W.; HAO, H.; WANG, L.; SU, Q.; JIN, S.; QIN, L.; GAO, W.; LIU, G.; HU, Z. Enhancing photoelectrical performance of dye-sensitized solar cell by doping $\text{SrTiO}_3:\text{Sm}^{3+}/\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles in the photoanode. **Electrochimica Acta**, v. 173, p. 656 – 664, 2015. 92
- [106] FREDIN, K.; NISSFOLK, J.; BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A. The influence of cations on charge accumulation in dye-sensitized solar cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 609, p. 55–60, 2007. 95
- [107] SALVADOR, P.; HIDALGO, M. G.; ZABAN, A.; BISQUERT, J. Illumination intensity dependence of the photovoltage in nanostructured TiO_2 dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 15915– 15926, 2005. 96

