

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



Tese de Doutorado

**Titanatos de Zinco e Cobalto para Células Fotovoltaicas**

**Leandro Lemos Gonzales**

Pelotas, 2021



**Leandro Lemos Gonzales**

## **Titanatos de Zinco e Cobalto para Células Fotovoltaicas**

Texto referente à tese de doutorado, apresentado 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 Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Pelotas, 2021

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

G643t Gonzales, Leandro Lemos

Titanatos de zinco e cobalto para células fotovoltaicas /  
Leandro Lemos Gonzales ; Sérgio da Silva Cava, orientador.  
— Pelotas, 2021.

126 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em  
Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade  
Federal de Pelotas, 2021.

1. Hidrotérmico assistido por micro-ondas. 2. CSSC's. 3.  
Titanatos de zinco. 4. Espinélios. I. Cava, Sérgio da Silva,  
orient. II. Título.

CDD : 621.471

**Leandro Lemos Gonzales**

Título: Titanatos de Zinco e Cobalto para Células Fotovoltaicas

Tese de Doutorado aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 9 de abril de 2021

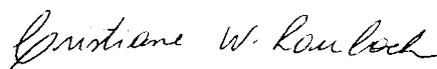
Banca examinadora:

Sérgio da Silva Cava (Orientador)



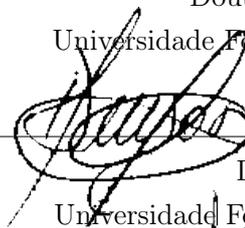
\_\_\_\_\_  
Doutor em Química  
Universidade Federal de Pelotas

Cristiane Raubach Ratmann



\_\_\_\_\_  
Doutora em Química  
Universidade Federal de Pelotas

Eduardo Ceretta Moreira



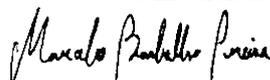
\_\_\_\_\_  
Doutor em Física  
Universidade Federal do Pampa

Mateus Meneghetti Ferrer



\_\_\_\_\_  
Doutor em Química  
Universidade Federal de Pelotas

Marcelo Barbalho Pereira



\_\_\_\_\_  
Doutor em Ciência dos Materiais  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



*“Perder tempo em aprender coisas que não interessam, priva-nos de descobrir coisas interessantes”.*

CARLOS DRUMMOND DE ANDRADE.



*À minha esposa, Carine Goulart Mersenburg e ao meu filho, Vítor Mersenburg Gonzales.*



## AGRADECIMENTOS

Ser grato é, talvez, uma demonstração de felicidade e, por que não, um privilégio, em ter tanto e a quem agradecer. Por isso, neste momento compartilho minha felicidade em concluir esta trajetória, que não seria possível sem o apoio de muitas pessoas a quem agradeço.

Em primeiro lugar, à minha esposa Carine Goulart Mersenburg, a quem dedico esse trabalho, por estar ao meu lado me apoiando incondicionalmente, compreendendo minha ausência em muitos momentos importantes do crescimento do nosso filho, cujo nascimento no meio do segundo ano de pós-graduação, fez deste dia o mais feliz de toda essa trajetória.

A dois grandes amigos (e por que não irmãos) que fiz durante essa trajetória, Rafael Uarth Fassbender e Marlon da Silva Hartwig não só por compartilhar suas experiências nas sínteses e caracterizações dos materiais mas, principalmente pela amizade que, sem dúvida ficou para a vida toda.

À minha irmã caçula, Carina Lemos Gonzales, pelos momentos de apoio que compartilhamos durante minha caminhada no doutorado ao lado da sua, no curso de Bacharelado em Farmácia.

Aos amigos Celso, Tiago Braga, Caroline, Sandra, Krys Elly, Ananda, Carina Peraça, Patrícia, Paola e Ramon pelos momentos de parceria de trabalho, de debates acalorados e de descontração nos almoços no R.U.

Ao meu orientador, professor Sérgio da Silva Cava, pela paciência, humanismo e competência na orientação do trabalho.

À professora Cristiane Raubach Ratmann, por não poupar esforços na viabilização das caracterizações e no apoio a escrita dos artigos científicos.

Aos professores Mario Lucio Moreira e Pedro Lovato Gomes Jardim, pelo apoio em várias dúvidas conceituais e na escrita dos artigos científicos.

Ao professor Marcelo Barbalho Pereira, do Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais (UFRGS) por viabilizar as medidas de UV-visível e pelas fundamentais contribuições dadas na escrita dos artigos científicos

Ao professor Eduardo Ceretta Moreira do campus Bagé da Universidade Federal do Pampa, por viabilizar as medidas de espectroscopia Raman e espectroscopia de foto-

luminescência e pela colaboração na escrita dos artigos científicos.

Ao professor Maurício Jeomar Piotrowski, pelas valiosas contribuições na escrita do texto da tese e no exame de qualificação.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL), da Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG), por disponibilizar as medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Aos amigos Cristian Dias Fernandes e Luciano Timm Gularte, pela fundamental colaboração na montagem e caracterização das células solares.

Ao Instituto Federal Sul-rio-grandense que, por acreditar na qualificação dos seus profissionais, concedeu a licença para pós-graduação, permitindo que eu me dedicasse ao doutorado.

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em física, pelo excelente trabalho na condução das disciplinas.

## RESUMO

GONZALES, Leandro, **Titanatos de Zinco e Cobalto para Células Fotovoltaicas** 2021, 126p. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

Os titanatos de zinco são materiais que apresentam propriedades que possibilitam a aplicação como semicondutores. Reações via estado sólido, método dos precursores poliméricos e método hidrotérmico são alguns dos métodos de síntese utilizados na obtenção destes materiais, conforme relatado na literatura. No presente trabalho, o método hidrotérmico assistido por microondas (HAM) é utilizado para sintetizar o titanato de zinco de alta pureza e com a adição de cobalto (20, 40 e 60%). Suas propriedades físicas foram avaliadas por meio de técnicas de caracterização estrutural e óptica. Cada uma das amostras obtidas foram aplicadas em células solares sensibilizadas por corante (CSSC). Após a síntese e posterior tratamento térmico, nas amostras com e sem cobalto, os difratogramas de Raios-X demonstraram que a cristalização do material inicia-se a 500°C. Para as amostras sem acréscimo de cobalto, foi detectada a formação de uma fase cúbica do  $ZnTiO_3$ , do tipo espinélio, considerada metaestável pela literatura mas que se manteve estável em todas as temperaturas de tratamento térmico testadas. A formação da fase  $Zn_2TiO_4$  foi detectada por meio da espectroscopia Raman. Para as amostras contendo cobalto, os difratogramas de Raios-X não detectaram alterações na cristalinidade, após o tratamento térmico a 500°C. A predominância do  $ZnTiO_3$  romboédrico foi detectada após o tratamento térmico com temperaturas acima dos 500°C. Amostras com 20% de cobalto foram tratadas a temperaturas superiores com predominância do  $ZnTiO_3$  romboédrico. A formação de fases contendo cobalto só foi possível de detectar por meio da espectroscopia Raman. Os resultados mais importantes estão relacionados à caracterização óptica, baseada nas técnicas de espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia de UV-visível, demonstrando que a atividade fotoluminescente e a energia de *band gap* tiveram o menor valor para a amostra com 60% de cobalto, tratadas termicamente a 500°C. O valor obtido, de 2,56eV, é menor que muitos semicondutores já consolidados como o  $TiO_2$  e o  $ZnO$ , e que semicondutores promissores como o  $Nb_2O_5$  e o  $BaTiO_3$ . Outro ponto importante, refere-se aos resultados obtidos com a caracterização das CSSC's, onde concluiu-se que a adição de cobalto foi capaz de sensibilizar o titanato de zinco, uma vez que apenas as amostras com adição de cobalto foram capazes de produzir respostas fotovoltaicas. Os resultados dos parâmetros fotovoltaicos obtidos, ainda que pouco expressivos mostram um novo caminho para a sensibilização das CSSC's, por meio de um método de síntese simples e eficiente, e com as vantagens de baixo custo e baixa degradação, principais problemas dos corantes utilizados nas CSSC's, principalmente aqueles a base de rutênio.

**Palavras Chave:** Hidrotérmico assistido por microondas, CSSC's, Titanatos de zinco, Espinélios



## ABSTRACT

GONZALES, Leandro, **Zinc and Cobalt Titanates for Photovoltaic Solar Cells** 2021, 126p. Thesis (Doctorate Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

Zinc titanates are materials that have properties that make it possible to apply them as semiconductors. Reactions via solid state, polymeric precursor method and hydrothermal method are some of the synthesis methods used to obtain these materials, as reported in the literature. In the present work, the microwave-assisted hydrothermal method (HAM) is used to synthesize high purity zinc titanate and with the addition of cobalt (20, 40 and 60%). The physical properties were evaluated using structural and optical characterization techniques. Each of the samples obtained were applied to dye-sensitized solar cells (DSSC). After synthesis and subsequent heat treatment, in samples with and without cobalt, X-ray diffractograms demonstrated that the crystallization of the material begins at 500°C. For the samples without cobalt addition, the formation of a cubic phase of  $\text{ZnTiO}_3$ , of the spinel type was detected, considered metastable by the literature but which remained stable at all the heat treatment temperatures tested. The formation of the  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  phase was detected using Raman spectroscopy. For samples containing cobalt, X-ray diffractograms did not detect changes in crystallinity after heat treatment at 500°C. The predominance of rhombohedral  $\text{ZnTiO}_3$  was detected after heat treatment with temperatures above 500°C. Samples with 20% cobalt were treated at higher temperatures with a predominance of rhombohedral  $\text{ZnTiO}_3$ . The formation of phases containing cobalt was only possible to detect by means of Raman spectroscopy. The most important results are related to optical characterization, based on the techniques of photoluminescence spectroscopy and UV-visible spectroscopy, demonstrating that the photoluminescent activity and the band gap energy had the lowest value for the sample with 60% cobalt, heat treated at 500°C. The value obtained, of 2.56eV, is lower than many semiconductors already consolidated, such as  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$ , and that promising semiconductors such as  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{BaTiO}_3$ . Another important point refers to the results obtained with the characterization of DSSC's, where it was concluded that the addition of cobalt was able to sensitize zinc titanate, since only samples with the addition of cobalt were able to produce photovoltaic responses. The results of the photovoltaic parameters obtained, although not very expressive, show a new path for the sensitization of DSSC's, through a simple and efficient synthesis method, and with the advantages of low cost and low degradation, main problems of the dyes used in CSSC's, especially those based on ruthenium.

**Key-words:** Microwave hidrothermal assisted, DSSC's, Zinc titanates, Spinel



## SUMÁRIO

Pág.

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE TABELAS

### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>33</b>
2.1	Objetivo Geral	33
2.2	Objetivos Específicos	33
<b>3</b>	<b>REVISÃO TEÓRICA</b>	<b>35</b>
3.1	Síntese dos Titanatos de Zinco e a Influência das Dopagens nas Propriedades Físicas	35
3.2	Células Solares	39
3.2.1	Células Solares Convencionais	40
3.2.2	Células Solares Sensibilizadas por Corante	42
3.3	Estruturas Cristalinas	45
3.3.1	Estrutura do Tipo Espinélio	45
3.3.2	Estrutura do Tipo Perovskita	47
3.3.3	Estrutura do Tipo Ilmenita	49
3.4	Bandas de Energia	51
3.5	Síntese Hidrotérmica Assistida por Microondas	53
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>61</b>
4.1	Síntese	62
4.1.1	Preparo da Solução	64
4.1.2	Reação Hidrotérmica Assistida por Microondas	65
4.1.3	Lavagem e Centrifugação	65
4.1.4	Secagem e Trituração	66
4.1.5	Tratamento Térmico	66
4.2	Caracterização dos Pós	66
4.2.1	Difração de Raios-X	66
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	67

4.2.3	Espectroscopia de Dispersão Energética (EDS)	67
4.2.4	Espectroscopia Raman	68
4.2.5	Espectroscopia por Fotoluminescência	68
4.2.6	Espectroscopia de UV-visível (UV-vis)	69
4.3	Confecção das Células	70
4.4	Caracterização das Células	71
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>73</b>
5.1	Difração de Raios-X	73
5.2	Espectroscopia por dispersão Energética - EDS	77
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	78
5.4	Espectroscopia Raman	80
5.5	Espectroscopia de Fotoluminescência	86
5.6	Espectroscopia de UV-visível	88
5.7	Caracterização das Células Solares	91
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>95</b>
<b>A</b>	<b>APÊNDICE A - MONTAGEM DAS CÉLULAS</b>	<b>99</b>
A.1	Lavagem dos Substratos	99
A.2	Contra-eletrodo com filme de platina	99
A.3	Foto-eletrodo com filme do material semicondutor	100
A.4	Fotossensibilização do Foto-eletrodo	101
A.5	Montagem	101
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>105</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Matriz Elétrica brasileira, em operação [7]. . . . .	28
1.2 Potencial solarimétrico do (a) Brasil e da (b) Alemanha. Adaptado de www.solargis.com. Acesso em 13/12/2019 [11] . . . . .	29
1.3 Classificação das Células Solares. Adaptado de [15] . . . . .	30
1.4 Histórico de publicações junto à plataforma Scopus <sup>®</sup> ( <a href="http://www.scopus.com">http://www.scopus.com</a> ), no período de 2009 a 2020, abordando os temas “titanato de zinco”, “titanato de zinco em células solares”, “titanato de zinco com acréscimo de cobalto”, “síntese hidrotérmica para titanatos de zinco”, “síntese HAM para titanatos de zinco” “ síntese hidrotérmica para titanato de zinco em células solares”. Extraído em junho de 2020. . . . .	32
3.1 Esquema de uma célula fotovoltaica de silício. . . . .	41
3.2 Esquema de uma célula solar sensibilizada por corante (CSSC) Adaptado de [76]. . .	43
3.3 Estrutura do Espinélio aluminato de magnésio ( $MgAl_2O_4$ ), gerada com o auxílio do software Vesta <sup>®</sup> . . . . .	46
3.4 Estrutura do Espinélio tetragonal inverso molibdato de prata ( $Ag_2MoO_4$ ), gerada com o auxílio do software Vesta <sup>®</sup> . . . . .	46
3.5 Modelo de estrutura da perovskita tipo $ABX_3$ . Gerada com o auxílio do soft- ware Vesta <sup>®</sup> . . . . .	48
3.6 Adaptado de [103]. Estrutura da perovskita Iodeto-Chumbo-metil-amônio. . . . .	49
3.7 Modelo de estrutura do tipo Ilmenita tipo $ABO_3$ do $FeTiO_3$ . Gerada com o auxílio do software Vesta <sup>®</sup> . . . . .	50
3.8 Modelo de estrutura do tipo Ilmenita tipo $ABO_3$ para o titanato de zinco $ZnTiO_3$ . Gerada com o auxílio do software Vesta <sup>®</sup> . . . . .	50
3.9 Ilustração das bandas de energia . . . . .	51
3.10 Ilustração da energia de band gap em função do momento do elétron em um material de gap direto. . . . .	52
3.11 Ilustração da energia de <i>band gap</i> em função do momento do elétron em um material de <i>band gap</i> indireto . . . . .	53
3.12 Aparato para síntese pelo método hidrotérmico convencional. Adaptado de [125]. .	54
3.13 Adaptado de [118]. Localização das ondas no espectro eletromagnético. . . . .	55
3.14 Adaptado de [118]. Ilustração do comportamento molecular da água sob a incidência de micro-ondas . . . . .	55
4.1 Fluxograma do do processo de síntese e caracterização dos titanatos de zinco e cobalto.	61
4.2 Fluxograma do processo de montagem das CSSC's usando as amostras dos titanatos de zinco e zinco + cobalto. . . . .	62

4.3	Adaptado de [48]. Diagrama esquemático do aparato utilizado para síntese de cristais avançados . . . . .	63
4.4	Imagens do aparato para síntese HAM do laboratório de sínteses do grupo de pesquisa de Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF). (a) célula reacional e (b) aparato completo . . . . .	65
4.5	Montagem da célula fotovoltaica proposta. Adaptado de [162] . . . . .	70
4.6	Caracterização das CSSC's, usando o simulador de radiação solar, do laboratório de caracterização óptica do CCAF/UFPel. . . . .	71
5.1	Espectros de difração das amostras de titanato de zinco, separadas por temperatura de tratamento térmico. . . . .	73
5.2	Comparação dos padrões de difração de raios-X das amostras com e sem cobalto, tratadas termicamente em temperatura de 500°C (a), 600°C (b), 700°C (c) e 800°C (d). . . . .	75
5.3	Espectros de difração das amostras de titanato de zinco + cobalto, tratadas termicamente a 500°C, separadas pelo percentual de cobalto em cada amostra. . . . .	77
5.4	Espectros de contagem de raios-X por energia, indicando a presença de cobalto em cada amostra. . . . .	78
5.5	Imagens da microscopia eletrônica de varredura das amostras de titanato de zinco sem adição de cobalto e sem tratamento térmico (a), e tratadas termicamente em temperatura de 500°C (b), 600°C (c), 700°C (d) e 800°C (e). . . . .	79
5.6	Imagens da microscopia eletrônica de varredura, das amostras de titanato de zinco+cobalto tratadas termicamente em temperatura de 500°C, com 20% (a), 40% (b) e 60% (c) de cobalto. . . . .	80
5.7	Espectros Raman das amostras de titanatos de zinco separadas pela temperatura de tratamento térmico. . . . .	81
5.8	Espectros Raman das amostras com adição de 20% de cobalto e submetidas ao tratamento térmico por 2h, separadas pela temperatura de tratamento térmico. . . . .	83
5.9	Espectros Raman das amostras de titanatos de zinco+cobalto, com tratamento térmico a 500°C, separadas pelo percentual de cobalto em cada amostra. . . . .	85
5.10	Respostas fotoluminescentes das amostras do titanato de zinco submetidas ao tratamento térmico a temperatura de 500 a 800°C, por 2h. . . . .	87
5.11	Respostas fotoluminescentes das amostras do titanato de zinco + cobalto submetidas ao tratamento térmico a temperatura de 500°C por 2h, com o detalhe da amostra com 0% de cobalto, correspondente a amostra de 500°C da Figura 5.10 . . . . .	88
5.12	Comparação do cálculo do <i>band gap</i> entre as amostras: sem tratamento térmico e submetidas a tratamento térmico de 500°C (a); 500°C e 600°C (b); 500°C e 700°C (c); 500°C e 800°C (d). . . . .	89
5.13	Comparação do cálculo do <i>band gap</i> entre as amostras com 0, 20, 40 e 60% de cobalto. . . . .	90

5.14	Curva $I \times V$ para a CSSC de controle, com semicondutor de $TiO_2$ P25. . . . .	91
5.15	Curva $J \times V$ das CSSC's, com semicondutor de titanato de zinco+cobalto, separadas pelo percentual de cobalto em cada célula. . . . .	93
A.1	Lavagem dos eletrodos em banho de ultrassom. . . . .	99
A.2	Deposição do filme semicondutor no substrato. . . . .	100
A.3	Sinterização do filme em forno tipo mufla. . . . .	101
A.4	Fotoeletrodo, após procedimento de fotossensibilização. . . . .	101
A.5	Ilustração esquemática da montagem das células. . . . .	102
A.6	Procedimento de fixação das partes da célula e selagem com cola epóxi. . . . .	102
A.7	Aparência final das células: (a) com semicondutor de titanato de zinco+cobalto, com indicação do percentual de cobalto em cada uma e (b) com semicondutor de titanato de zinco fotossensibilizada. . . . .	103



## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
3.1 Adaptado de [72]. Comparação entre eficiência, custo de produção por Watt-pico e presença no mercado entre os tipos de células fotovoltaicas convencionais. Os custos estão em Dólares Americanos. . . . .	42
3.2 Adaptado de [95]. Exemplos de compostos com estrutura Perovskita, com diferentes valências. . . . .	48
3.3 Adaptado de [130]. Valores de $\tan\delta$ para os solventes mais comuns em sínteses de pós cerâmicos. . . . .	56
3.4 Adaptado de [118]. Comparação entre as principais características de óxidos sintetizados pelos métodos hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistido por microondas, considerando o tempo de reação, temperatura e morfologia obtida . . . . .	58
5.1 Comparativo entre os modos Raman obtidos neste trabalho e as respectivas referências na literatura. . . . .	82
5.2 Comparativo entre os modos Raman obtidos neste trabalho e as respectivas referências na literatura. . . . .	84
5.3 Comparativo entre os modos Raman obtidos neste trabalho e as respectivas referências na literatura para as amostras acrescidas de cobalto, termicamente tratadas a 500°C por 2h. . . . .	86
5.4 Parâmetros fotovoltaicos de CSSC's confeccionadas em titanato de zinco e titanato de zinco+cobalto . . . . .	92



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CSSC	–	Células Solares Sensibilizadas por Corante
DSSC	–	<i>Dye Sensitized Solar Cells</i>
FTO	–	<i>Fluorine doped Tin Oxide</i> (Óxido de estanho dopado com flúor)
ANEEL	–	Agência Nacional de Energia Elétrica
HAM	–	Hidrotérmica Assistida por Microondas
DRX	–	Difração de Raio-X
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	–	Microscopia Eletrônica de Transmissão
ICSD	–	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
ISE	–	<i>Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme</i>



## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de fontes renováveis de energia elétrica é uma importante variável para consolidação de um crescimento sustentável da economia mundial, com o mínimo de impacto ambiental. Por isso, muitas pesquisas estão direcionadas à utilização de novas fontes de energia, bem como a eficiência das já existentes. No entanto, apesar de vários esforços direcionados, em todos os níveis para reduzir a dependência de combustíveis fósseis, promovendo a utilização de fontes renováveis de energia como alternativa, no ano de 2017 a queima de derivados de carvão ou de petróleo contribuiu com 73,5% da produção mundial de eletricidade, enquanto que as fontes renováveis contribuíram com apenas 26,5% [1]. Entretanto, sabe-se que a utilização de combustíveis fósseis para a produção de eletricidade gera grandes problemas ambientais. Dessa forma, embora os desafios sejam muitos, a busca por alternativas renováveis para geração de energia elétrica torna-se uma atitude fundamental para obter segurança energética aliada a um ambiente livre de emissões de poluentes e economicamente sustentável [2].

No Brasil a situação é um pouco diferente da maioria dos países, pois possui um dos maiores potenciais, no mundo, para implantação de uma matriz energética variada e limpa, onde destacam-se principalmente as fontes hidrelétrica, eólica e solar [3]. Embora seja considerada uma energia limpa, usinas hidrelétricas de elevada potência necessitam muitas vezes de grandes reservatórios de água, o que faz necessário a inundação de grandes áreas. Já o excelente potencial eólico brasileiro fez com que muitas instituições, estatais e privadas, direcionassem seus investimentos para a geração de energia elétrica a partir do aproveitamento da energia eólica [4,5]. Ainda assim, a geração de energia eólica demanda ocupação de grandes áreas, gerando um impacto visual e sonoro no ambiente, afeta a migração de várias espécies de aves [6], além da dificuldade de produção contínua de energia, uma vez que depende especificamente da velocidade do vento. A figura 1.1, extraída do relatório-síntese do Balanço Energético Nacional 2019 (ano-base 2018), divulgado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), mostra as principais fontes de energia elétrica usadas no Brasil em 2017 e 2018 [7].

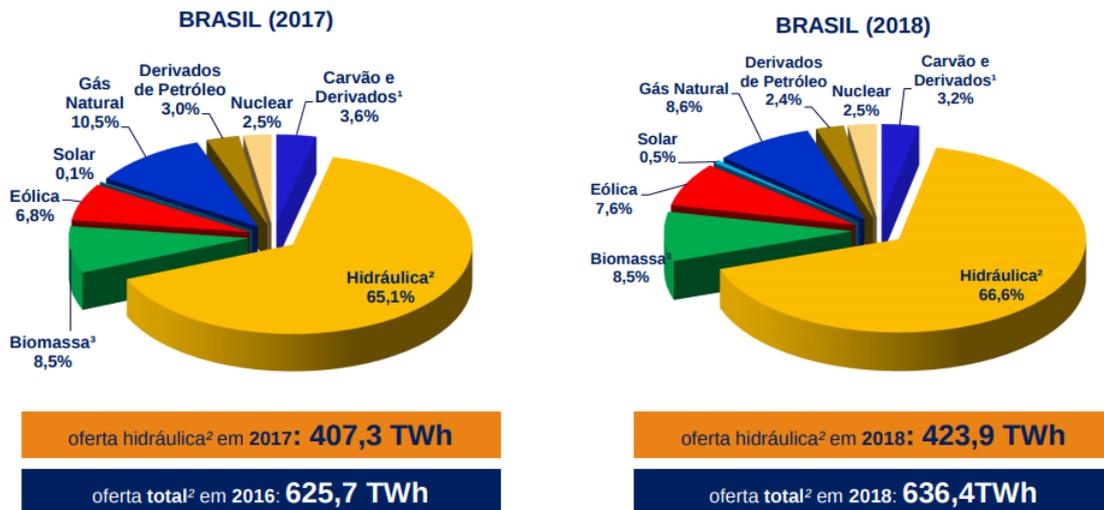


Figura 1.1 - Matriz Elétrica brasileira, em operação [7].

Embora a geração solar de energia elétrica ainda represente apenas 0,5% da matriz energética do Brasil, incentivos do governo à microgeração de energia elétrica [8], fazem com que o uso de sistemas fotovoltaicos seja relevante. Observa-se, inclusive, que em 2017 o percentual de fontes de energia solar na matriz brasileira era de apenas 0,1%, subindo para 0,5% em 2018, o que representa um aumento significativo. Isso possibilita diversas pesquisas sobre o tema, uma vez que é crescente o interesse por este tipo de sistema de geração. Além disso, segundo Tiba, 2000 [9], o Brasil possui um potencial solar bastante favorável à aplicação da geração solar de energia elétrica.

No entanto, mesmo com um ambiente favorável a geração fotovoltaica de energia elétrica, o Brasil ainda caminha a passos lentos de uma exploração eficiente deste tipo de energia. Países como a Alemanha, por exemplo, mesmo possuindo um potencial solarimétrico muito menor que o brasileiro, já registrou recorde em utilização de fontes renováveis de geração de energia elétrica. Segundo dados do *Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme* (ISE), em 2018 mais de 40% de sua demanda de energia elétrica foi suprida por fontes renováveis, sendo mais de 8% deste percentual, proveniente de geração solar [10]. A Figura 1.2 mostra os potenciais solarimétricos do Brasil e da Alemanha, respectivamente.

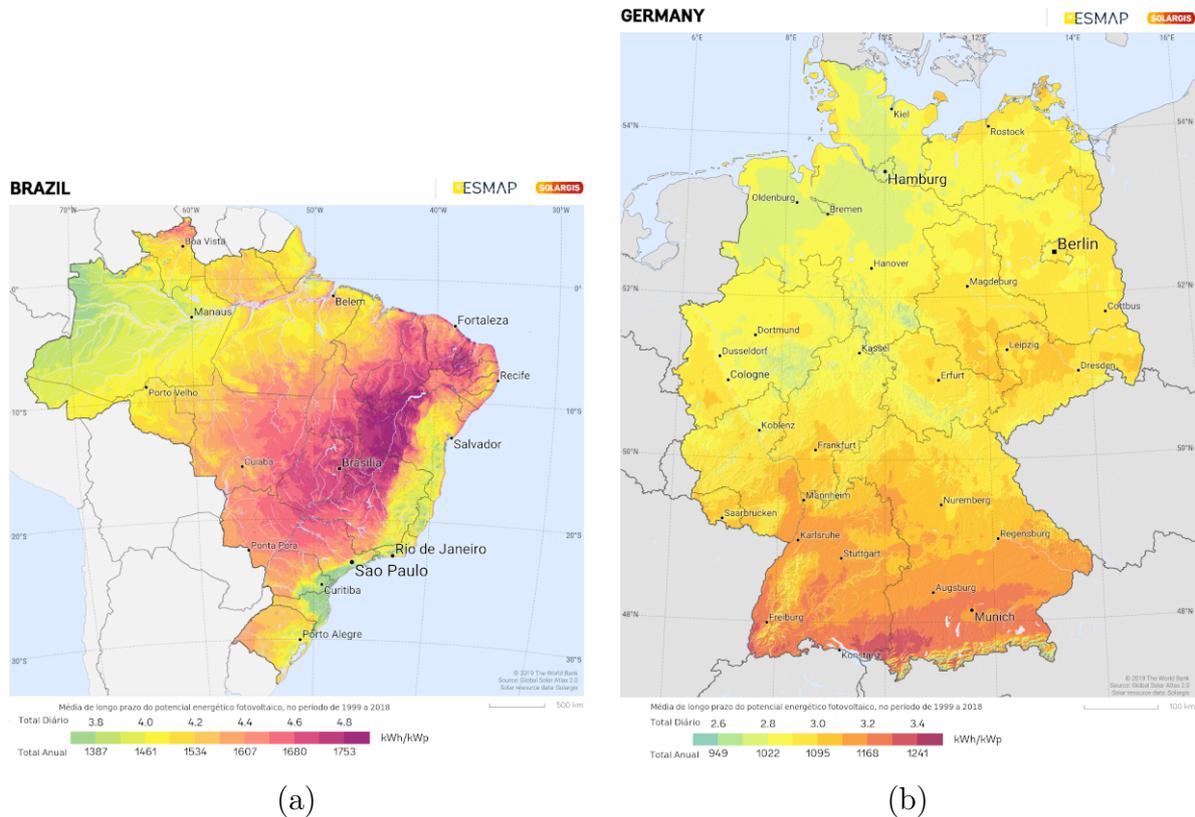


Figura 1.2 - Potencial solarimétrico do (a) Brasil e da (b) Alemanha. Adaptado de [www.solargis.com](http://www.solargis.com). Acesso em 13/12/2019 [11]

A história das células solares iniciou-se por volta de 1839, quando o físico francês Edmond Becquerel, observou que duas placas de latão (liga de cobre e zinco), imersas em um eletrólito líquido, produziam eletricidade quando expostas à luz solar, fenômeno que ficou conhecido como o efeito fotovoltaico [12]. Mais tarde, em 1883, Charles Fritts, um inventor americano, construiu a primeira bateria solar feita com folhas de selênio e, apesar de ter uma eficiência de conversão elétrica de apenas 1%, seu dispositivo teve muita repercussão, pois não se acreditava que seria possível gerar energia sem a queima de combustíveis [13]. A primeira célula solar preparada a base de Silício foi desenvolvida por cientistas da Bell Labs em 1954, a qual possuía eficiência de 6% [14]. Foi a partir daí que surgiram as células solares de primeira geração. Elas são fabricadas em silício monocristalino e encontram-se no mercado até os dias de hoje. Embora com custos de produção elevados, são as que possuem a melhor eficiência.

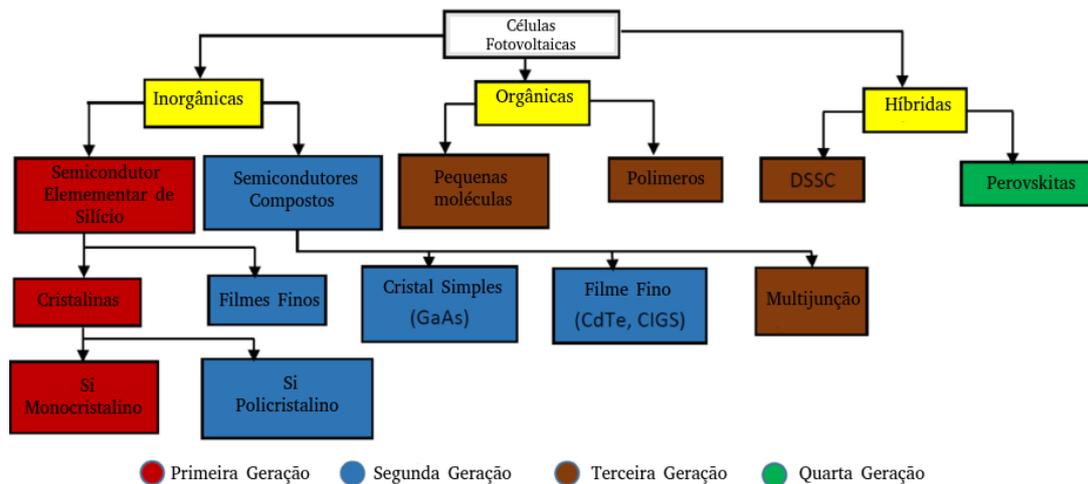


Figura 1.3 - Classificação das Células Solares. Adaptado de [15]

Depois de muitos anos, por volta de 1973, com a crise do petróleo, a procura pela obtenção da eletricidade por novas fontes energéticas se intensificou e com o uso de silício policristalino [16, 17], de filmes finos de CdTe [18] e semicondutores compostos como as CIGS (cobre-índio-gálio-selênio) [19, 20], iniciou-se a era das células solares de segunda geração, que entraram no mercado fotovoltaico em 1981, as quais, atualmente, possuem boa eficiência, cerca de 20% [21]. No início da década de 1990, as células solares orgânicas abriram caminho para uma terceira terceira geração de tecnologia fotovoltaica [22], que buscam as vantagens de flexibilidade, baixo custo, maior eficiência e facilidade de fabricação. Embora as células solares à base de silício continuem dominando as tecnologias com boa eficiência e excelente vida útil, muitas pesquisas ainda tentam descobrir células solares flexíveis, mais baratas, com facilidade de produção em massa, e de alta eficiência [15]. Um dos destaques envolvendo as alternativas entre as células solares de terceira geração foi desenvolvida pelo grupo de pesquisa do Prof. Michael Gratzel em 1991, que deu início ao desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corantes (CSSC) [23], nas quais moléculas de um corante são usadas como absorvedor de luz no filme nanocristalino de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). As CSSC's atraíram a atenção dos cientistas como uma alternativa à célula fotovoltaica convencional devido aos baixos custos de produção, simplicidade de fabricação e propriedades ópticas ajustáveis [24–27]. O surgimento deste tipo de células abriu caminho para várias outras pesquisas que, até atualmente, buscam alternativas ao  $\text{TiO}_2$  [28, 29] bem como melhorias no desempenho das CSSC's [30], ou ainda materiais que atuem como eletrólito e corantes e que deem, principalmente, maior estabilidade e vida útil às células [31–33]. O óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) é um dos materiais que se apresenta como uma alternativa promissora ao  $\text{TiO}_2$  devido ao menor custo e à sua estrutura de

banda similar ao  $\text{TiO}_2$ , além de apresentar mobilidade eletrônica relativamente alta [34]. A maior mobilidade eletrônica do  $\text{ZnO}$ , o torna mais adequado para uso em CSSC's, mas eles têm menor tempo de vida útil devido principalmente à degradação sob o corante N3, utilizado nas CSSC's [35, 36].

Um material de baixo custo e de fácil obtenção via síntese são os titanatos de zinco, os quais tem mostrado propriedades físicas motivadoras em todas suas formas estruturais para muitas aplicações, incluindo a geração fotovoltaica de energia elétrica [37, 38]. Embora seja uma classe de materiais que são muito mencionadas pela literatura no campo da fotocatalise [39, 40], trabalhos recentes têm descoberto propriedades físicas que motivam seu uso em células fotovoltaicas [41, 42]. O  $\text{ZnTiO}_3$  é um destes titanatos que já foi testado em células solares sensibilizadas por ponto quântico (QDSSC), apresentando maior mobilidade eletrônica que outros semicondutores bem conhecidos como o  $\text{ZnO}$  ou  $\text{ZnS}$  [38]. A inserção de metais de transição como o cobalto nos titanatos de Zinco, também trouxe melhorias como a diminuição do *band gap*, tornando-os ainda mais motivadores para aplicação em células fotovoltaicas [43, 44].

Além da busca por materiais inovadores para aplicações em células solares, o método utilizado para a síntese destes materiais é uma variável muito importante. Muitos dos trabalhos que envolvem a síntese e a caracterização dos titanatos de zinco utilizam, na sua grande maioria, as reações de estado sólido como método de síntese para estes compostos; outros métodos, como o dos precursores poliméricos (método Pechini), e o método hidrotermico também foram utilizados [39, 45, 46]. No entanto, são métodos que gastam grande quantidade de energia e/ou demandam muito tempo para sintetizar os materiais.

Nesse sentido, o método de síntese Hidrotérmica Assistida por Microondas (HAM), vem há bastante tempo tendo sucesso na obtenção de vários compostos [29, 47, 48]. Tal método apresenta como principal vantagem a rapidez na obtenção dos compostos e o baixo gasto de energia durante a síntese. Os materiais sintetizados por este método têm apresentado fases mais puras, o que indica um maior controle sobre a formação da fase cristalina do material. Além disso, mesmo os motivos não sendo bem compreendidos pela literatura, o método HAM confere ainda propriedades muito específicas aos materiais sintetizados por este método [48].

Com base nesse cenário, a Figura 1.4 mostra um levantamento junto à plataforma Scopus<sup>®</sup>, da quantidade de publicações usando os temas *zinc titanate*, *zinc titanate hydrothermal method*, *zinc titanate cobalt*, *zinc titanate microwave hydrothermal*, *zinc titanate solar cell* e *zinc titanate microwave hydrothermal solar cell* nos últimos dez anos.

Observam-se ao todo 198 publicações envolvendo o tema titanato de zinco, um número expressivo, uma vez que trata-se de um material com potencial para várias aplicações. Nesse período, 18 destas publicações tratam sobre a aplicação de titanatos de zinco em células solares e 11 acrescentam cobalto nos titanatos de zinco, mas não analisam a aplicação desta composição em células solares. Além disso, apenas quatro publicações mencionaram o uso do método hidrotérmico para a síntese e nenhuma publicação menciona o método hidrotérmico assistido por microondas (HAM) para a síntese de materiais envolvendo titanato de zinco e cobalto.

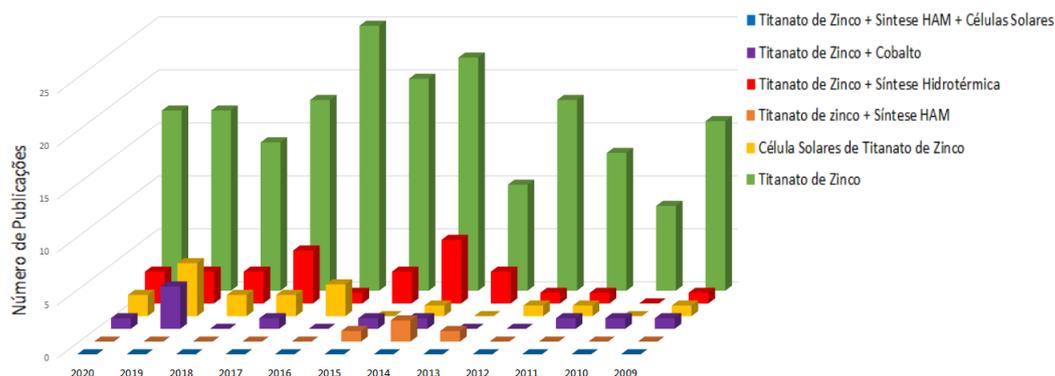


Figura 1.4 - Histórico de publicações junto à plataforma Scopus<sup>®</sup> (<http://www.scopus.com>), no período de 2009 a 2020, abordando os temas “titanato de zinco”, “titanato de zinco em células solares”, “titanato de zinco com acréscimo de cobalto”, “síntese hidrotérmica para titanatos de zinco”, “síntese HAM para titanatos de zinco” “ síntese hidrotérmica para titanato de zinco em células solares”. Extraído em junho de 2020.

Como pode ser visto na Figura 1.4 estudos envolvendo a síntese hidrotérmica assistida por microondas relacionadas ao titanato de zinco, não são encontrados na literatura. Além disso, relatos sobre o uso de titanatos de zinco em células solares, bem como o acréscimo de cobalto nestes óxidos, são raros na literatura e, dessa forma, um estudo sobre o tema seria de alto interesse investigativo, contribuindo para o desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corante, que sejam mais baratas, mais eficientes e, principalmente, com maior vida útil.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho busca avaliar as propriedades físicas do titanato de zinco, acrescido de diferentes percentuais molares de cobalto, utilizando a técnica de síntese hidrotérmica assistida por microondas (HAM), com base na avaliação da morfologia e investigação de suas propriedades ópticas e elétricas, além de um estudo sobre a viabilidade de aplicação destes materiais em células solares sensibilizadas por corante (CSSC's).

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os titanatos de zinco, através do método hidrotérmico assistido por microondas (HAM), utilizando o álcool etílico como solvente;
- Efetuar a adição de cobalto, testando quatro percentuais molares diferentes (0%, 20%, 40% e 60%);
- Efetuar a caracterização dos compostos, através da identificação das fases cristalinas, estudo da morfologia e avaliação da fotoatividade;
- Estudar a viabilidade de aplicação destes materiais às CSSC's, a partir da montagem e caracterização destes dispositivos.



### 3 REVISÃO TEÓRICA

#### 3.1 Síntese dos Titanatos de Zinco e a Influência das Dopagens nas Propriedades Físicas

Os titanatos de zinco são óxidos mistos que apresentam-se em diversas estruturas, principalmente tipo espinélio [49], romboédrica [38] e também do tipo perovskita [50,51]. Assim como outros compostos a base de titânio e zinco, eles tem sido mencionados na literatura como materiais de grande versatilidade em termos de suas propriedades físicas, possuindo grande potencial para diversas aplicações, em especial no campo da fotocatalise [45, 52], mas com potencial para aplicações no campo microeletrônica [50] e em células solares [38]. As principais aplicações do  $Zn_2TiO_4$ , por exemplo, envolvem seu uso como catalisador, pigmento e, na área de catálise, já foi testado como adsorvente para remover enxofre da queima do carvão [53], uma vez que suporta grandes temperaturas. Alguns trabalhos ainda relatam seu uso como material dielétrico [54].

O titanato de zinco da forma  $Zn_2TiO_4$  é a mais relatada nos trabalhos que envolvem a síntese destes óxidos, e possui uma estrutura do tipo espinélio, considerada uma classe de materiais que possui propriedades especiais no campo da óptica, mecânica, química e do eletromagnetismo [55, 56]; mais detalhes sobre os materiais com esta estrutura serão discutidos na seção 3.3.1. No entanto, uma fase cúbica do  $ZnTiO_3$ , considerada pela literatura como rara e metaestável, pode formar-se como uma estrutura do tipo espinélio. Determinada pela primeira vez por Yamaguchi et. al. 1987 [57], a presença desta estrutura também foi relatada em outros trabalhos que envolvem titanatos de zinco, como parte da matriz do  $Zn_2TiO_4$  [58–60], possuindo inclusive os mesmos parâmetros de rede [58]. Estudos já reportaram que esta fase se mantém estável até 945°C, e acima desta temperatura se transforma no espinélio  $Zn_2TiO_4$  e na fase rutilo do  $TiO_2$  [61].

Os titanatos de zinco são alvos de vários estudos há bastante tempo. Além destes compostos apresentarem propriedades físicas muito versáteis, dopagens com outros elementos como metais e terras raras também são objetos de muitos estudos. [39, 56, 62].

No trabalho publicado por Chaves et. al 2006 [45], o potencial fotoluminescente dos titanatos de zinco foi explorado a partir da síntese do  $Zn_2TiO_4$  realizada com o uso do método do precursor polimérico (Método Pechini). A síntese foi seguida de um tratamento térmico com temperaturas de 300°C a 500°C em três etapas. O tempo descrito pelos autores para a síntese, incluindo a etapa de tratamento térmico, foi de 36h. Os resultados mostraram que este material em seu estado puro já possui elevada resposta fotoluminescente e que, dopando este material com o metal de transição vanádio, através

do íon  $V^{5+}$  foi possível aumentar a fotoluminescência em relação ao seu estado puro.

Já no trabalho publicado por Pinto et. al. 2018 [40], o potencial fotocatalítico do  $Zn_2TiO_4$  foi explorado utilizando um compósito  $ZnO-Zn_2TiO_4$  para degradação do corante “Reactive Black 5”. No referido trabalho, o método de síntese utilizou uma mistura de hidróxi-nitrato de zinco previamente sintetizado e oxissulfato de titânio (IV), seguida de um tratamento térmico a  $700^\circ C$  por 6h. Para a síntese completa, incluindo a síntese do hidróxi-nitrato de zinco e o tempo de tratamento térmico, foi utilizado um tempo de 54h. Os autores relatam em seus resultados um excelente potencial fotocatalítico do  $Zn_2TiO_4$  para a degradação do corante utilizado.

Os autores do trabalho publicado por Girish et. al. 2017 [39] relatam a síntese do  $Zn_2TiO_4$  a partir de uma reação de estado sólido do  $ZnO$  e  $TiO_2$  e uma posterior dopagem com o elemento de terra rara samário usando íons  $Sm^{3+}$ , através do método de reação em combustão; o pó obtido foi submetido ainda a um tratamento térmico de 3h com temperatura de  $1000^\circ C$ . Após, foi caracterizado por diversas técnicas, onde os resultados mostraram que é possível utilizá-lo para aplicação em dispositivos com emissão de luz vermelha-alaranjada, como sensores de leitura de impressões digitais (biométricos) e sensores de temperatura, estando mais uma vez comprovada a versatilidade do óxido cerâmico  $Zn_2TiO_4$ ; no entanto elementos de terras raras elevam o custo de síntese dos materiais.

O potencial fotocatalítico do óxido  $ZnTiO_3$  foi explorado no trabalho de Yan et. al 2015 [51], onde os autores utilizaram um processo hidrotérmico combinado com um processo de troca iônica para sintetizar uma estrutura do tipo perovskita deste titanato de zinco. O processo de síntese também engloba uma etapa de tratamento térmico com temperaturas entre  $600^\circ C$  e  $750^\circ C$ , ocorrendo ainda a presença dos titanatos  $Zn_2TiO_4$  e  $Zn_2Ti_3O_8$  nas temperaturas de  $600^\circ C$  e  $750^\circ C$ , respectivamente. Nas suas conclusões, os autores relatam um excelente desempenho fotocatalítico para degradação do corante “alaranjado de metila”. Para a síntese das amostras, foi utilizado um tempo de cerca de 27h, incluindo 3h da etapa de tratamento térmico.

No trabalho publicado por Manchala et. al. 2018 [52], uma estrutura modificada do  $Zn_2TiO_4$ , foi sintetizada a partir de uma reação de estado sólido com ácido cítrico,  $TiO_2$  e  $ZnO$ , com objetivo de avaliar a aplicação do material na divisão fotocatalítica da água sob irradiação solar. Os autores compararam a outros compostos comerciais utilizados para este fim, e observaram que o composto obtido apresentou desempenho semelhante. As várias técnicas de caracterização usadas pelos autores para descrever as propriedades ópticas e estruturais das amostras obtidas, mostraram um composto com baixo *bandgap*

e com alto potencial para aplicação na área de fotocatalise e semicondutores.

Alguns trabalhos dedicam-se a explorar os métodos de síntese dos titanatos de zinco, como descrito em Arin et. al. 2017 [46]. Os autores utilizaram um método hidrotérmico convencional, acrescido de calcinação a temperatura de 750°C, obtendo principalmente o  $Zn_2TiO_4$  e o  $Zn_2Ti_3O_8$  com a formação do  $Zn_2TiO_4$  a partir da transformação do  $Zn_2Ti_3O_8$  em  $Zn_2TiO_4$ , através do tratamento térmico dado às amostras. A temperatura do tratamento térmico usado nas etapas que envolvem a síntese dos titanatos de zinco mostra-se como uma variável muito importante, podendo algumas fases dos titanatos de zinco surgirem principalmente quando o tratamento térmico é feito em temperaturas mais elevadas. Isto pode ser visto no trabalho de Ashok e Rao 2017 [63], onde os autores utilizaram diferentes temperaturas de tratamento térmico em um nanocompósito ZnO-TiO<sub>2</sub>, mas relatam o aparecimento do titanato de zinco  $ZnTiO_3$  quando a temperatura atinge 800°C.

O titanato de zinco  $ZnTiO_3$  romboédrico teve seu potencial de aplicação em células solares estudado pela primeira vez no trabalho publicado por Yu et. al. 2016 [38]. Sintetizado a partir do método sol-gel, o material de estrutura romboédrica tipo ilmenita apresentou *bandgap* de 2,96 eV. Sua aplicação em uma célula solar sensibilizada por ponto quântico (ou QDSC - *quantum dots solar cell*) resultou em um dispositivo cuja densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ ) relatada foi de 5,96mA/cm<sup>2</sup> e, embora tenha sido reportada uma célula de baixa eficiência, este material mostra-se como uma alternativa promissora para aplicação em QDSC's.

Uma aplicação do titanato  $Zn_2TiO_4$  em células solares sensibilizadas por corante (CSSC's) é relatada no trabalho de Sarkar et. al. 2014 [37]. O composto foi sintetizado a partir do método sol-gel e, para construção de uma célula fotovoltaica fizeram uso de um filme fino desse material. Assim como outros relatos na literatura [63,64], a temperatura de tratamento térmico tem papel crucial na formação deste titanato de zinco. O objetivo dos autores foi a utilização do  $Zn_2TiO_4$  como um aceitador de elétrons em uma célula solar sensibilizada por corante (CSSC). Para tal, os autores utilizaram uma metodologia de deposição por spray, para depositar o filme de  $Zn_2TiO_4$ , a partir da solução "sol" obtida na etapa de síntese. O filme de  $Zn_2TiO_4$  foi depositado sobre um filme de TiO<sub>2</sub> e os autores descrevem resultados animadores para a aplicação do  $Zn_2TiO_4$  em CSSC's, como de 724mV para tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), 4,6 mA/cm<sup>2</sup> para densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ ), embora com eficiência de 1,5%. O trabalho sugere ainda que melhorias no processo de deposição do filme e no procedimento de montagem do dispositivo fotovoltaico possam torná-lo mais eficiente.

A utilização de dopagens nos titanatos de zinco tem sido uma opção para a melhora das propriedades físicas dos óxidos a base de titânio e/ou Zinco, e também já foram usadas para obter fases mais puras destes compostos [56,61]. Diferentes dopagens foram testadas utilizando óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), com o objetivo de verificar as transições de fase, na formação das estruturas do titanato de zinco, sendo relatada a presença do titanato cúbico e metaestável  $\text{ZnTiO}_3$ , além de uma melhora nas propriedades dielétricas [61]. Dopagens com gálio e alumínio já trouxeram melhoras nas propriedades ópticas e mecânicas do titanato  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  [56]. Já a utilização de metais de transição, como o cobalto no titanato  $\text{ZnTiO}_3$  romboédrico [43], conferiu maior estabilidade termodinâmica e seu uso no óxido de zinco  $\text{ZnO}$ , resultou no aumento do potencial fotocatalítico deste material [44].

O cobalto também foi utilizado como dopante no titanato de zinco  $\text{ZnTiO}_3$ , no trabalho publicado por Chakkaphan et. al.2018 [62]. Neste, os autores obtiveram uma estrutura do tipo perovskita, com a utilização de um método de síntese por ultrassom, usando o isopropóxido de titânio e nitrato de zinco como precursores de titânio e zinco, respectivamente. Os autores relatam a melhora do potencial fotocatalítico para a degradação do corante Rodamina B sob luz visível, com o acréscimo dos metais de transição Co e Mn, a partir do nitrato de cobalto e nitrato de manganês como precursores.

Pode-se observar que vários métodos de sínteses tem sido utilizados para a obtenção dos titanatos de zinco. As reações de estado sólido são as mais reportadas [49,56], porém outras rotas de síntese como método dos precursores poliméricos [45,64], sol-gel [37,38] e hidrotérmico [46] também tem sido usados para a síntese destes materiais. Um ponto comum em todos os métodos utilizados para síntese destes materiais, é a necessidade de um tratamento térmico a temperaturas acima dos  $600^\circ\text{C}$  para que ocorra, no mínimo, a formação de duas fases do titanato de zinco. Como já foi mencionado acima, o  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  é a forma mais frequentemente relatada na literatura, mas em geral, também aparece acompanhada de uma fase do  $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ , uma estrutura do tipo espinélio inverso, considerada metaestável, sendo transformada em  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  com o aumento do tempo e/ou temperatura do tratamento térmico [65]. Embora os métodos aqui mencionados tenham tido sucesso nas sínteses dos titanatos de zinco, ainda demandam um elevado tempo e gasto de energia para obtê-los. Neste sentido, o método hidrotérmico assistido por microondas (HAM) é uma alternativa que promove rapidez e economia de energia na síntese de diversos materiais, incluindo os titanatos de zinco e que, em alguns casos, pode conferir propriedades físicas muito específicas aos materiais sintetizados por este método [29, 48]. Mais detalhes sobre esta metodologia de síntese são discutidos na seção 3.5.

Os titanatos de zinco podem apresentar-se em diferentes estruturas, dando a essa

classe de materiais uma grande versatilidade de aplicações e, com a utilização de diferentes dopantes, tem potencializado muitas de suas propriedades físicas. Embora a maior parte dos estudos envolvem o potencial fotocatalítico [44, 51, 62], a aplicação dos titanatos de zinco em células fotovoltaicas já mostrou-se promissora [37] e até o presente momento, não encontra-se na literatura a utilização de uma combinação de cobalto nos titanatos  $Zn_2TiO_4$  e  $ZnTiO_3$  com o objetivo de utilizá-los em células fotovoltaicas sensibilizadas por corante. A busca pela redução do *band gap* é importante tanto para o potencial fotocatalítico, quanto para o potencial de aplicação para células fotovoltaicas [40, 51, 66]. Em face disso e do exposto ao longo deste capítulo, mostra-se promissora a hipótese da construção de uma célula fotovoltaica sensibilizada por corante utilizando os titanatos de zinco, sintetizados através do método HAM, sendo este também utilizado para a adição de cobalto, testando a influência de diferentes quantidades percentuais deste metal de transição, como substituto do corante de sensibilização das CSSC's.

### 3.2 Células Solares

“Células Solares” ou “Células Fotovoltaicas” são dispositivos que convertem a energia proveniente da luz solar em energia elétrica. Construídos pela primeira vez em silício, por cientistas da Bell Labs [14], foi o primeiro dispositivo de conversão direta da radiação solar em energia elétrica e possuíam eficiência de 6%. Desde então, estes dispositivos foram objeto de inúmeras pesquisas que culminaram no aumento de eficiência, e na maior parte das células fotovoltaicas atualmente existentes no mercado [18–20]. Conhecidas como *células solares de primeira geração*, as primeiras células fotovoltaicas são constituídas de silício monocristalino e são as que possuem maior eficiência; no entanto, são mais caras devido aos custos de produção [15]. Mais tarde surgiram as células fotovoltaicas de silício policristalino, pertencentes a uma categoria conhecida como *células solares de segunda geração*, da qual fazem parte também as células de silício amorfo, de filmes finos de silício e de semicondutores compostos de Telureto de Cádmio (CdTe) [18], Arseneto de Gálio (GaAs) [67] e cobre-índio-gálio-selênio (CIGS) [19, 20].

Criadas pelo grupo de pesquisas de Michael Graetzel em 1991 [23], as células solares sensibilizadas por corante (CSSC) iniciaram uma categoria conhecida como *células solares de terceira geração*, a qual inclui também as células solares orgânicas. Estas células são constituídas de um eletrodo e um contra eletrodo, entre os quais é inserido um eletrólito e um filme de um óxido semicondutor ( $TiO_2$ , para o caso das células de Graetzel), o qual é sensibilizado por um corante [23]. Estes dispositivos abriram caminho para uma série de pesquisas que envolvem o desenvolvimento de células com menor custo de produção [68–71]. Nesse sentido surgiram as *células solares de quarta geração* onde se enquadram as atuais tecnologias referentes a células fotovoltaicas como as células solares sensibilizadas

por ponto quântico (QDSSC) [68] e as células solares de perovskitas (CSP) [69].

### 3.2.1 Células Solares Convencionais

As células solares convencionais são as que tem o mesmo princípio de funcionamento das células de silício, amplamente conhecidas. Embora o silício seja o segundo elemento químico mais abundante na Terra, o processo de fabricação de uma célula fotovoltaica tradicional, requer alto custo, além de gerar considerável impacto ambiental. A célula fotovoltaica tradicional de maior eficiência utiliza o silício de forma pura, e sua criação foi publicada pela primeira vez em 1954, por Chapin et. al. da Bell Telephone Laboratories [14]. O princípio chave do seu funcionamento está baseado na alteração das propriedades do cristal de silício que, em seu estado puro não possui elétrons livres e, portanto, é um mau condutor elétrico. Para alterar esta propriedade acrescentam-se porcentagens de outros elementos, num processo denominado dopagem. A dopagem do silício com o fósforo resulta em um material com elétrons livres também chamados de portadores de carga negativa (silício tipo N). Realizando o mesmo processo, mas agora acrescentando boro no lugar de fósforo, obtém-se um material com características inversas, ou seja, com falta de elétrons ou material com cargas positivas livres (silício tipo P). A célula é formada pela união destes dois materiais, comumente chamada de “junção PN”. Separadamente ambas as camadas são eletricamente neutras, mas ao serem unidas forma-se um campo elétrico na junção PN, devido aos elétrons livres do silício tipo N que ocupam os espaços vazios (lacunas ou buracos) da estrutura do silício tipo P porém, ainda se mantém um equilíbrio elétrico. Ao incidir luz sobre a célula fotovoltaica, os fótons chocam-se com outros elétrons da estrutura do silício, fornecendo-lhes energia e, devido ao campo elétrico gerado pela junção PN, os elétrons são orientados e fluem da camada “P” para a camada “N” [14], gerando uma diferença de potencial entre os eletrodos da célula.

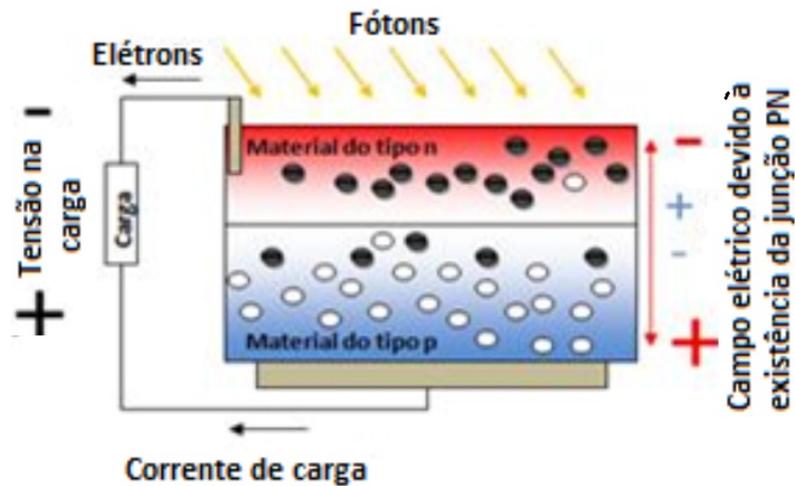


Figura 3.1 - Esquema de uma célula fotovoltaica de silício.

Por meio de um condutor externo, pode-se ligar uma carga entre os pólos negativo e positivo da célula, e dessa forma passará a existir um fluxo de elétrons (corrente elétrica) entre os pólos da célula. A intensidade da corrente elétrica varia de acordo com a incidência de luz sobre a célula. A Figura 3.1 ilustra esse processo.

As células solares convencionais podem ser produzidas a partir do silício monocristalino, policristalino ou amorfo. As células de silício monocristalino são as de maior custo de produção, porém as mais eficientes. Já as células de silício policristalino são menos eficientes, porém significativamente mais baratas; dentre estas ainda estão as células de telureto de cádmio e sulfeto de cádmio (CdTe e CdS) e as células de cobre-índio-gálio-selênio (CIGS). A tabela 3.1 compara os rendimentos das células, incluindo os custos de produção e o valor do Watt-pico (Wp). As células fotovoltaicas convencionais possuem o mesmo princípio de funcionamento, diferenciando-se apenas no método de fabricação [72].

Tabela 3.1 - Adaptado de [72]. Comparação entre eficiência, custo de produção por Watt-pico e presença no mercado entre os tipos de células fotovoltaicas convencionais. Os custos estão em Dólares Americanos.

Tipo	Eficiência (%)	Custo (\$/Wp)	Presença Comercial (%)
Silício monocristalino	17 a 20	3,00	30
Silício policristalino	15 a 18	2,00	40
Silício amorfo	5 a 10	1,00	5
CIGS	11 a 13	1,50	5
CdTe - CdS	9 a 11	1,50	10

### 3.2.2 Células Solares Sensibilizadas por Corante

As células solares sensibilizadas por corante (CSSC) (ou ainda do inglês: *Dye Sensitized Solar Cells* - DSSC), surgiram no início da década de 90 e representam uma alternativa interessante para a produção de módulos solares de baixo custo. As primeiras células solares sensibilizadas por corante possuíam eficiência de conversão de apenas 6% [23]. Desde sua criação, as CSSC's tem sido objeto de muitos estudos que visam conferir a estes dispositivos maior eficiência e principalmente maiores estabilidade e vida útil; no entanto, a metodologia de montagem proposta por Graetzel [23] permanece praticamente inalterada. Tais trabalhos já culminaram em uma CSSC com rendimento de 13%, com alta reposta fotovoltaica e alto fator de preenchimento. Este resultado foi obtido com o uso de corante a base de porfirina modificada e eletrólito a base de cobalto [27].

Basicamente, estas células são compostas por um eletrodo transparente, um semicondutor de um óxido metálico, um corante adsorvido a este semicondutor, um eletrólito para transferência de elétrons ao contra-eletrodo, sendo este o último componente o qual fecha a célula. O corante é uma parte importante deste tipo de célula, pois é dele que saem os elétrons que são injetados na banda de condução do semicondutor; por isso é importante que estes corantes possam absorver o maior número de comprimentos de onda dentro da faixa de luz visível. Os corantes tradicionais são a base de rutênio; no entanto, na tentativa de diminuir os custos de produção destas células, vários trabalhos tem explorado o uso de corantes orgânicos, cujas fontes são na sua maioria flores e frutos, e que já relataram eficiências de até 9,8% [73, 74].

O princípio de funcionamento de uma CSSC tem quatro etapas básicas que envolvem a transformação da radiação solar em energia elétrica, e compreendem as etapas

de absorção da luz, injeção de elétrons, transporte de elétrons e coleta de elétrons, [75].

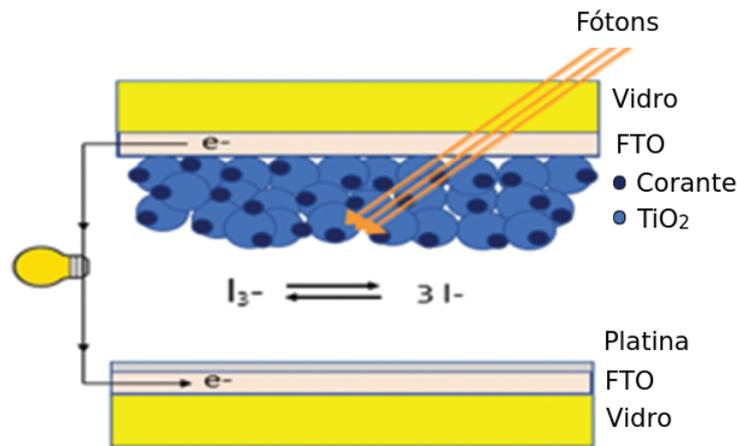


Figura 3.2 - Esquema de uma célula solar sensibilizada por corante (CSCC) Adaptado de [76].

- Inicialmente, os fótons oriundos da luz incidente são absorvidos pelo fotossensibilizador (corante), e seus elétrons passam para o estado excitado; estes elétrons são então injetados na banda de condução do material semiconductor ( $\text{TiO}_2$ , para o caso das células de Graetzel), uma vez que a energia de *band gap* do semiconductor é inferior à do corante; essa migração dos elétrons faz com que o corante fique oxidado;
- estes elétrons são transportados através das nanopartículas do  $\text{TiO}_2$  até o contato, um óxido condutor transparente (FTO ou ITO) e, fluem através de um condutor externo até o contra-eletrodo, passando pela carga, aplicada à célula, como mostra a figura 3.2;
- o eletrólito, que na maior parte das CSCC's é o par iodeto/triodeto, faz a mediação entre os elétrons do corante e do contra-eletrodo. A redução do corante ao estado fundamental ocorre através das reações nas interfaces, como segue [75]:
- Semiconductor  $\text{TiO}_2$  corado com o eletrólito:



- Eletrólito com o contra-eletrodo.



Estas reações de redução que ocorrem na interface do contra-eletródo dão origem às chamadas *correntes de Faraday* ou *correntes faradaicas*, uma corrente elétrica associada às reações químicas em que ocorre transferência de carga elétrica. Estas correntes têm importância fundamental para o funcionamento das CSSC's, e dão origem a diversos estudos que tem por objetivo realizar melhorias no contra-eletródo, a fim de diminuir a impedância e, conseqüentemente, aumentar a eficiência da célula [77–79]. Um fator chave no funcionamento das CSSC's é o tempo com que ocorrem estas reações. Isso por que os elétrons da banda de condução do TiO<sub>2</sub> migram para o óxido condutor transparente e o contra-eletródo necessita entregar elétrons ao par redox num tempo inferior, a fim de regenerar o corante e evitar a reação de recombinação de elétrons do TiO<sub>2</sub> para o corante e par redox [75, 76, 80].

A eficiência de conversão da célula é o principal parâmetro utilizado para avaliar o desempenho do dispositivo. É aplicado a qualquer tipo de célula fotovoltaica e pode ser calculada seguindo a metodologia dada pela equação 3.3 [81]:

$$\eta = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \times 100\% \quad (3.3)$$

onde  $\eta$  é a eficiência ou rendimento, em %;  $V_{OC}$  é a tensão de circuito aberto, em V;  $J_{SC}$  é a densidade de corrente de curto-circuito, em A/m<sup>2</sup>;  $P_{in}$  é a potência da radiação solar incidente, em geral padronizada no valor de 1000W/m<sup>2</sup> e  $FF$  é o *fator de forma* ou *fator de preenchimento*, que pode ser calculado a partir da equação 3.4:

$$FF = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (3.4)$$

onde produto  $J_m \cdot V_m$  denota a potência máxima obtida, dada pelo produto entre densidade de corrente máxima ( $J_m$ ) e tensão máxima ( $V_m$ ) [81].

Uma vantagem de utilizar as CSSC's, é a possibilidade de construção de módulos solares flexíveis e a possibilidade de utilizar, por exemplo, janelas e sacadas para gerar energia elétrica, eficientizando os espaços. As CSSC's desenvolvidas por Graetzel já são comercializadas para utilização em mochilas, e outros dispositivos móveis [82]. Além disso, outros trabalhos já aprimoraram as técnicas de deposição do filme semicondutor [83, 84], efetuaram melhorias na forma de vedação da célula [85] e já obtiveram redução no tempo de sensibilização [86, 87]. Tais fatos motivaram estudos aplicados ao desenvolvimento de uma linha de produção eficiente destinada a módulos solares utilizando as CSSC's [88], o que pode tornar promissora, a hipótese de produção das CSSC's em uma escala comercial maior.

A principal desvantagem das CSSC's é a utilização do eletrólito líquido, pois é a principal causa da curta vida útil destes tipos de células. Eletrólitos deste tipo não suportam as elevadas temperaturas decorrentes da exposição à radiação solar devido a evaporação. Por isso, diversos autores também tem voltado sua atenção para pesquisas que buscam outras alternativas, como a utilização de eletrólitos sólidos e poliméricos, por exemplo [89–91]. O corante sensibilizador também é objeto de estudo em diversos trabalhos; os corantes mais utilizados nas CSSC's são a base de rutênio, o que encarece o dispositivo. Ainda é importante observar que as pesquisas que buscam semicondutores alternativos ao  $\text{TiO}_2$ , também podem levar a necessidade de avaliar se os corantes utilizados tem compatibilidade com o material avaliado como semicondutor, ou ainda a dispositivos que possam dispensar o uso de corante. Por isso, muitas pesquisas tem se direcionado para a utilização de outros tipos de corantes, ou ainda ao desenvolvimento de células que dispensem a utilização de corantes [92].

### 3.3 Estruturas Cristalinas

A seguir, as estruturas cristalinas mais importantes para a elaboração deste trabalho serão brevemente descritas.

#### 3.3.1 Estrutura do Tipo Espinélio

O tipo de estrutura do espinélio é própria do mineral de origem magmática Aluminato de Magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), encontrado principalmente em rochas como basaltos e mármore impuros e é um material que possui elevado ponto de fusão e elevada dureza, além de boa resistência química [56, 93]. Por isso, o espinélio de aluminato de magnésio é usado, por exemplo, como material refratário, em sensores de umidade, substrato para semicondutores e possui fórmula geral  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , onde “A” representa os cátions de valência +2 com posições tetraédricas e “B” representa os cátions de valência +3 com posições octaédricas [94]. Consiste em um arranjo cúbico de corpo centrado (CCC) de oxigênios no qual um oitavo dos interstícios tetraédricos (A) e metade dos interstícios octaédricos (B) são ocupados por cátions. Muitos óxidos cerâmicos possuem essa estrutura e são chamados espinélios. Contém dois cátions diferentes, ou pelo menos um mesmo cátion com duas diferentes valências, na razão de 2:1 e são classificados como *normais* ou *invertidos*, dependendo do entorno do cátion estequiometricamente mais presente. Se estiver no sítio octaédrico, o espinélio será classificado como normal. Se estiver igualmente distribuído entre os sítios octaédricos e tetraédricos, será invertido. As camadas de oxigênios em CCC são empilhadas paralelamente aos planos octaédricos, o que resulta em camadas alternadas de sítios octaédricos e tetraédricos. Os octaedros ocupados são unidos pelas arestas para formar filas e planos na estrutura, e os tetraedros fornecem ligações transversais

entre as camadas de octaedros [95]. As Figuras 3.3 e 3.4 ilustram estas estruturas.

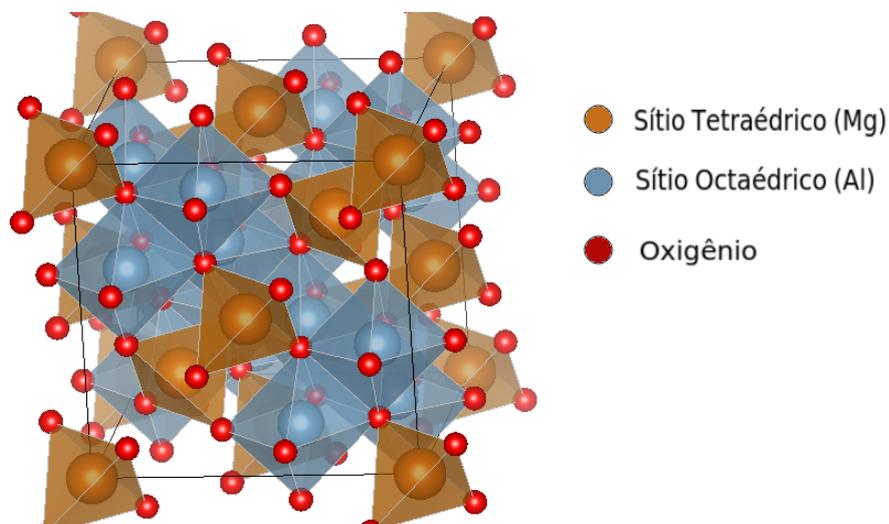


Figura 3.3 - Estrutura do Espinélio aluminato de magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), gerada com o auxílio do software Vesta<sup>®</sup>

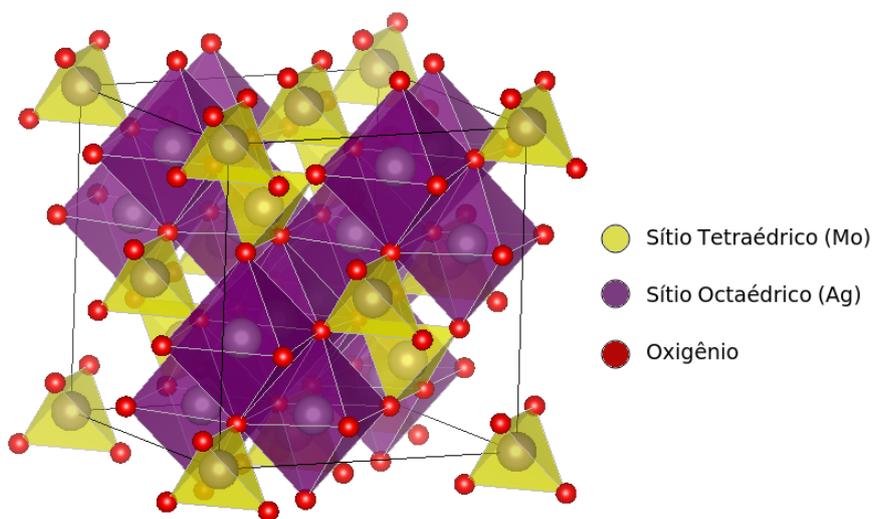


Figura 3.4 - Estrutura do Espinélio tetragonal inverso molibdato de prata ( $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ), gerada com o auxílio do software Vesta<sup>®</sup>

Os espinélios tem despertado grande interesse na área da cristalografia, especialmente no estudo de suas propriedades físico-químicas, com foco em suas propriedades elétricas [96], fotocatalíticas e fotoluminescentes [45], e por isso, têm sido mencionados

com certa frequência na literatura, principalmente no que diz respeito à síntese e caracterização de compostos que apresentam este tipo de estrutura, tanto espinélios normais quanto espinélios inversos.

O  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  é um dos titanatos de zinco que aparece com frequência na literatura [40, 64, 97] e apresenta-se na estrutura do tipo espinélio inverso, sendo mencionado na literatura com propriedades físicas interessantes há bastante tempo [45], e ainda vem sendo objeto de pesquisas que exploram diversos métodos de síntese e algumas dopagens [39, 64, 97, 98].

### 3.3.2 Estrutura do Tipo Perovskita

A estrutura perovskita teve origem através da descoberta do titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) pelo mineralogista Russo Lev Perovski. Após o primeiro registro, surgiram diversos novos materiais com a mesma estrutura [99]. Cristais de perovskita possuem a fórmula geral  $\text{ABX}_3$ , onde os íons A de coordenação doze e menor valência se acomodam em todos os oito vértices do cubo, enquanto um único cátion B de maior valência apresenta coordenação seis e está situado no centro de um octaedro formado por seis átomos, como mostra a Figura 3.5. Os cátions **B** ocorrem em octaedros que compartilham somente ápices. A valência dos íons A e B não é especificada; entretanto, a valência total de ambos (A+B) deve ser igual a 6 (para balancear o  $\text{O}^{-2}$  no caso das perovskitas do tipo  $\text{ABO}_3$ ) [95].

A estrutura cúbica apresentada pelas perovskitas, dificilmente é geometricamente ideal, uma vez que é altamente influenciada pelos átomos que compõem sua estrutura. Muitas vezes estes átomos geram distorções na rede cristalina, com consequências diretas nas propriedades físicas e químicas do material.

Óxidos inorgânicos do tipo  $\text{ABO}_3$  são os materiais com estrutura perovskita mais conhecidos. Porém, é possível substituir os átomos dos sítios do oxigênio na estrutura, por vários outros elementos (ou até grupos de elementos) mantendo a neutralidade elétrica da estrutura, obtendo uma classe de materiais do tipo  $\text{ABX}_3$ , que possuem uma enorme versatilidade de propriedades físicas e químicas destinadas a várias aplicações [100].

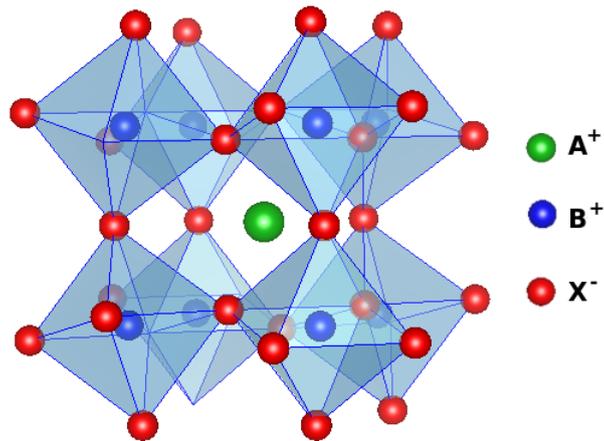


Figura 3.5 - Modelo de estrutura da perovskita tipo  $ABX_3$ . Gerada com o auxílio do software Vesta <sup>®</sup>

Os óxidos de perovskitas  $ABO_3$  podem ser divididos nos tipos  $A^{1+}B^{5+}O_3$ ,  $A^{2+}B^{4+}O_3$  e  $A^{3+}B^{3+}O_3$ . Abaixo, mostram-se alguns exemplos organizados na tabela 3.2 [95].

Tabela 3.2 - Adaptado de [95]. Exemplos de compostos com estrutura Perovskita, com diferentes valências.

$A^{1+}B^{5+}O_3$	$A^{2+}B^{4+}O_3$	$A^{3+}B^{3+}O_3$
$NaNbO_3$	$CaTiO_3$	$LaCrO_3$
$KNbO_3$	$SrTiO_3$	$YAlO_3$
$KTaO_3$	$BaZrO_3$	$LaAlO_3$
	<b><math>ZnTiO_3</math></b>	

As perovskitas são uma classe de materiais extremamente versáteis e possuem uma ampla área de aplicação [50, 53]. Seu uso em células fotovoltaicas tem sido alvo de muitas pesquisas, principalmente ao longo da última década, onde já foram relatadas células solares com eficiência em torno de 22% [101]. Dentre as perovskitas mais investigadas está o iodeto de chumbo-metil-amônio ( $CH_3NH_3PbI_3$ ), onde está o cátion orgânico metil-amônio ( $CH_3NH_3^+$ ) como cátion maior, chumbo (Pb) como o cátion menor e iodo como o ânion halogênio, conforme pode ser ilustrado na Figura 3.6 [101–103].

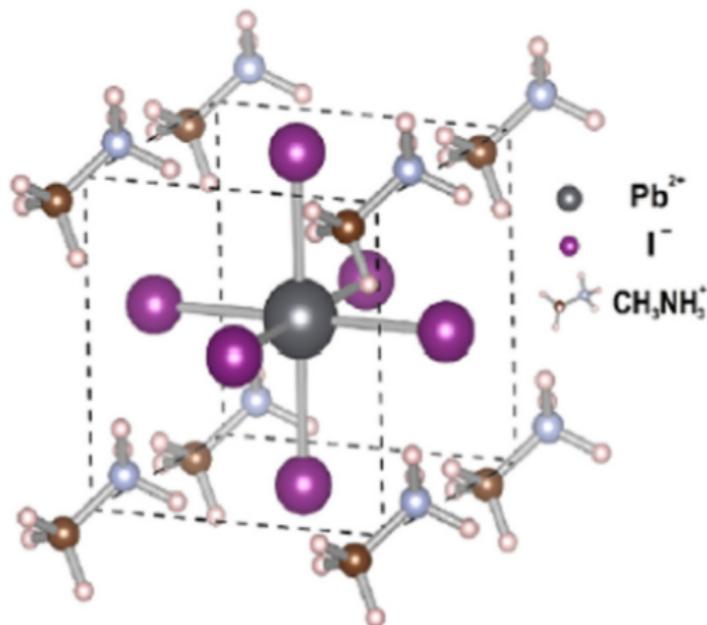


Figura 3.6 - Adaptado de [103]. Estrutura da perovskita lodeto-Chumbo-metil-amônio.

Diversos óxidos cerâmicos podem apresentar a estrutura tipo perovskita, dentre eles o títanato de zinco  $\text{ZnTiO}_3$ , que embora apresente a estrutura do tipo “ilmenita” como fase natural mais comum [104], também pode apresentar-se em uma estrutura do tipo perovskita [49, 53].

### 3.3.3 Estrutura do Tipo Ilmenita

A estrutura do tipo ilmenita é própria do mineral titanato de Ferro  $\text{FeTiO}_3$ , e que se cristaliza no sistema hexagonal romboédrico e tem esse nome por que foi encontrado pela primeira vez na localidade de “Ilmenski”, uma região montanhosa da Rússia [105]. Outros óxidos também apresentam esta estrutura, com forma geral  $\text{ABO}_3$  e três possíveis arranjos podem ocorrer:  $\text{A}^{2+}$  e  $\text{B}^{2+}$ , ou  $\text{A}^{2+}$  e  $\text{B}^{3+}$  (em titanatos do tipo ilmenita, como por exemplo o  $\text{ZnTiO}_3$ ) ou, finalmente,  $\text{A}^{1+}$  e  $\text{B}^{5+}$  [106]. Estes óxidos já tiveram suas propriedades físicas avaliadas para várias aplicações, como em áreas ligadas a fotocatalise [107]. Vários óxidos metálicos apresentam esta estrutura, dentre eles o titanato de zinco  $\text{ZnTiO}_3$  [108], sendo esta uma fase natural mais comum [104].

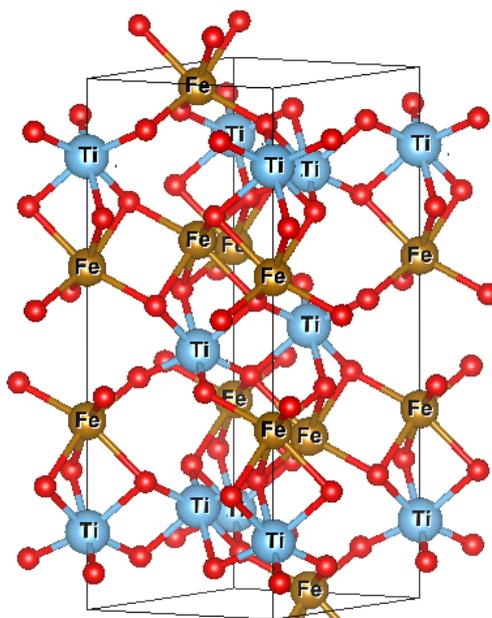


Figura 3.7 - Modelo de estrutura do tipo Ilmenita tipo  $ABO_3$  do  $FeTiO_3$ . Gerada com o auxílio do software Vesta<sup>®</sup>

A Figura 3.7 mostra a estrutura do mineral  $FeTiO_3$ , que dá nome a estrutura. O titanato de zinco  $ZnTiO_3$ , também apresenta-se frequentemente nesta estrutura em trabalhos que tratam da síntese destes óxidos [49, 64]. A figura 3.8 mostra a estrutura deste titanato (JCPDS 26-1500).

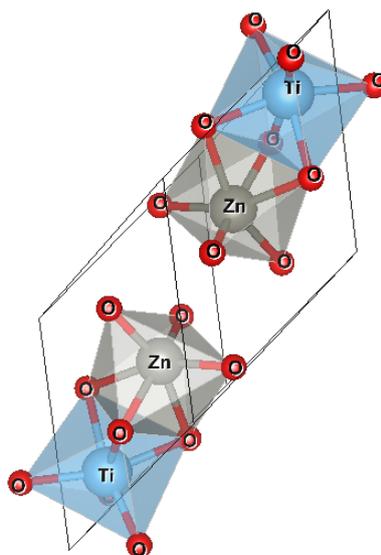


Figura 3.8 - Modelo de estrutura do tipo Ilmenita tipo  $ABO_3$  para o titanato de zinco  $ZnTiO_3$ . Gerada com o auxílio do software Vesta<sup>®</sup>

O titanato de zinco do tipo ilmenita é um importante composto para a área de fotocatalise, tendo a rota de síntese sol-gel como sendo a de maior sucesso para a síntese deste composto; já foi relatado que com a síntese deste óxido por esta rota foi possível obter *bandgap* de 3,2eV [109], um valor compatível com semicondutores aplicáveis às CSSC's como o  $\text{TiO}_2$  [110, 111]. Titanatos com esta estrutura também já foram testados com sucesso em filmes finos para a formação de superfícies hidrofóbicas [112].

### 3.4 Bandas de Energia

Em um sólido, quando “N” orbitais atômicos com elétrons de valência, todos com a mesma energia, forem combinados formando ligações e resultando em “N” níveis de energia possíveis. Destes,  $N/2$  níveis terão energia reduzida, formando uma *banda de valência* e  $N/2$  níveis terão energia aumentada, em relação à soma das energias dos N orbitais eletrônicos, formando uma *banda de condução* [113].

No entanto, em vez de formar  $N/2$  níveis com exatamente a mesma energia, os níveis de energia permitidos são divididos em níveis quantizados de energia cujas diferenças locais entre eles são extremamente pequenas. As diferenças de energia entre os níveis dentro das bandas são muito menores do que a diferença entre a energia do nível mais alto da banda de valência e a energia do nível mais baixo da banda de condução. Obedecendo ao princípio da exclusão de Pauli, cada nível de energia pode conter no máximo dois elétrons de spin opostos [113].

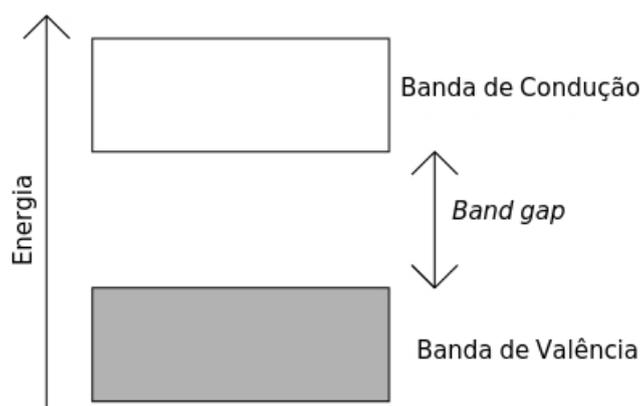


Figura 3.9 - Ilustração das bandas de energia

Num sólido semiconductor, a banda de valência está totalmente ocupada, mas a diferença de energia entre o menor nível da banda de condução e o maior nível da banda de valência é pequena e, se o elétron receber uma certa quantidade de energia, pode “saltar”

para a banda de condução. Essa quantidade de energia é chamada de energia de *bandgap*, como mostra o esquema da Figura 3.9.

Em geral, materiais são considerados semicondutores, quando a energia de *band-gap* (ou simplesmente *gap*) for inferior a 3eV. Vários materiais cerâmicos, como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), possuem gap em torno dos 3eV e são considerados como semicondutores de alto *gap* [113].

As energias do topo da banda de valência e da base da banda de condução podem não ter o mesmo valor do momento do elétron. Nesses casos, os semicondutores podem ser divididos em *semicondutor de gap direto* e *semicondutor de gap indireto*. Em semicondutores de gap direto, o topo da banda de valência e a base da banda de condução ocorrem no mesmo valor de momento, como mostra o esquema da figura 3.10 [114].

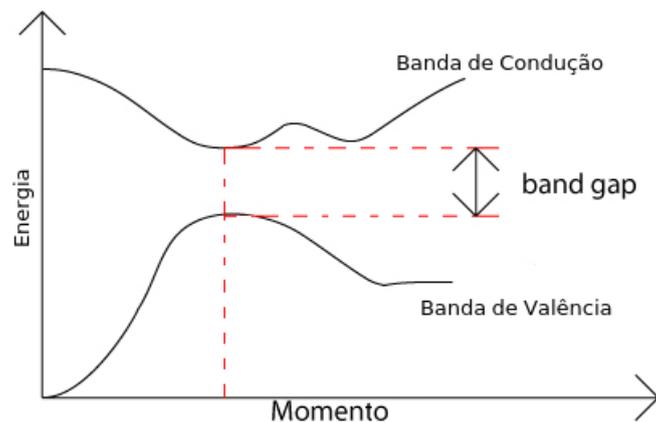


Figura 3.10 - Ilustração da energia de band gap em função do momento do elétron em um material de gap direto.

Nos materiais de gap indireto, a base da banda de condução e o topo da banda de valência ocorrem em valores diferentes, do momento do elétron, como ilustra a figura 3.11.

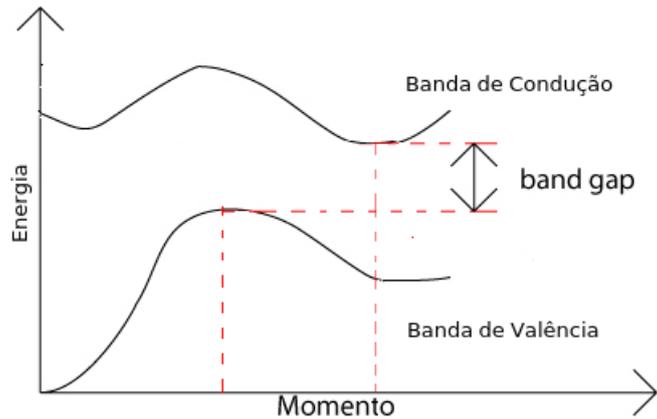


Figura 3.11 - Ilustração da energia de *band gap* em função do momento do elétron em um material de *band gap* indireto

Em semicondutores de *band gap* direto, os elétrons podem mover-se para a banda de condução, formando um par elétron-buraco com bastante facilidade, uma vez que não precisam sofrer mudanças em seu momento; no entanto, para semicondutores de *gap* indireto, o elétron precisa de efetiva mudança de momento, ou seja, apenas a interação com um fóton por exemplo, não é suficiente e por isso este elétron precisa interagir com a vibração da rede cristalina, chamada fônon, e com isso o processo torna-se mais lento. A mesma condição ocorre para a recombinação de elétrons e buracos, produzindo fótons. O processo de recombinação é muito mais eficiente para um semicondutor de *gap* direto do que para um semicondutor de *gap* indireto, e por isso materiais de *gap* direto são muito utilizados em dispositivos ópticos, como LED's, por exemplo [114,115].

### 3.5 Síntese Hidrotérmica Assistida por Microondas

A busca por métodos de síntese mais rápidos e que, principalmente, consumam menos energia, tem sido objeto de pesquisa de diversos autores no campo do desenvolvimento de novos materiais [116–118]. Nesse sentido, embora seja um método consolidado pela literatura há muito tempo [119], o método hidrotérmico (ou hidrotermal) convencional mostrou-se bastante eficiente na síntese de diversos compostos, principalmente materiais cerâmicos, por possibilitar a obtenção de fases puras, bom controle sobre diversos parâmetros relacionados à síntese e com temperaturas baixas [120–122]. Mesmo sendo um método com crescente aplicação no campo da síntese de materiais nanoestruturados, não há na literatura uma definição específica para o método de síntese hidrotérmico. Segundo Shi et. al. 2013 [123, p. 2], “o método hidrotérmico pode ser definido como um método de formação e crescimento de cristais por reações químicas e alterações na solubilidade de substâncias, em uma solução aquosa aquecida e selada, acima da temperatura e pressão

*ambiente*". Basicamente, o método hidrotérmico é feito em um aparato que consiste de um reator em aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoretileno (PTFE), que é usado para minimização de efeitos de ataque químico por parte da solução, o qual é aquecido externamente por um forno tubular. Uma sonda interna de temperatura e uma sonda de pressão mantêm o controle do sistema, que pode assim operar em temperatura constante, a uma pressão de até 40 atm por longos períodos de tempo, como mostra o esquema da Figura 3.12 [119,123]. O aquecimento da solução no método hidrotérmico convencional se dá por condução, e posteriormente por convecção, à medida que a temperatura da solução aumenta; por isso, muitas vezes é necessário um longo período de tempo para conclusão da síntese, tornando o processo muito lento [124].

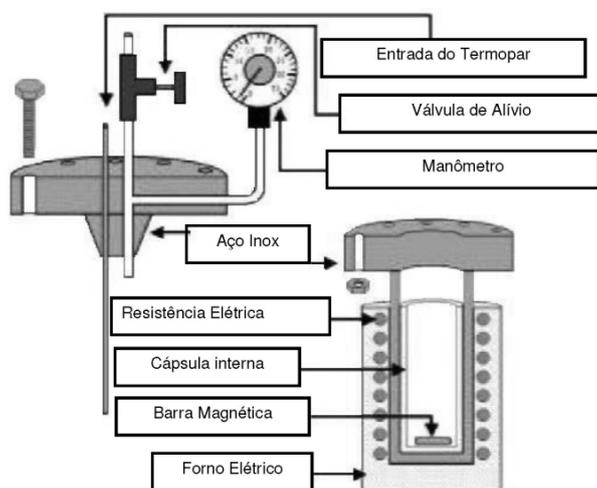


Figura 3.12 - Aparato para síntese pelo método hidrotérmico convencional. Adaptado de [125].

As microondas foram então introduzidas como fonte de aquecimento no processo hidrotérmico, possibilitando uma metodologia de síntese que consome menos tempo e principalmente menos energia [126]. As microondas referem-se a ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda ( $\lambda$ ) entre  $1m$  e  $1mm$ , como mostra a ilustração na Figura 3.13. Quando irradiadas sobre um meio, parte dessas ondas podem ser refletidas e partes absorvidas pelo meio, e convertida em energia térmica; entre os raios infravermelhos e as ondas de rádio, apenas as microondas com frequência entre  $900MHz$  e  $2,45GHz$  podem ser usadas para aquecimento.

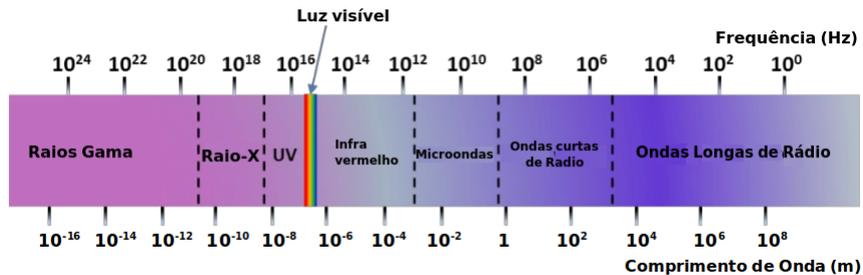


Figura 3.13 - Adaptado de [118]. Localização das ondas no espectro eletromagnético.

Em termos de interação com as microondas, os materiais podem ser transparentes (materiais não metálicos e muitos polímeros, como o PTFE, por exemplo), opacos (metais e ligas) e de absorção (água, por exemplo). Muitos são os mecanismos relacionados à interação das microondas com a matéria; na faixa de frequência das microondas, o aquecimento médio é realizado principalmente pelos mecanismos de polarização dipolar e condução iônica [127].

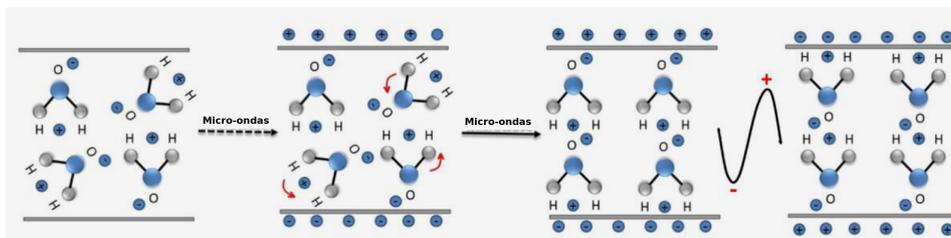


Figura 3.14 - Adaptado de [118]. Ilustração do comportamento molecular da água sob a incidência de micro-ondas

O principal aspecto para a viabilidade da aplicação do método HAM, é que o solvente e/ou reagente absorva a energia da radiação de microondas e converta-a em calor. A Figura 3.14, ilustra a forma mais geral com que estes efeitos ocorrem com as moléculas de água, e o campo eletromagnético na região das microondas com frequência de  $2,45\text{GHz}$ . No caso em questão, a irradiação das microondas nas moléculas de água gera uma rotação molecular decorrente do alinhamento de dipolo com o campo elétrico oscilante oriundo da radiação eletromagnética. Partículas carregadas estão sujeitas a ação de uma força, devido a atuação do campo magnético sobre estas partículas; como consequência, essas partículas movem-se por toda a solução. Os campos elétrico e magnético das microondas variam de direção a uma taxa de  $2,45 \times 10^9$  vezes por segundo, correspondendo à frequência da radiação de microondas, de  $2,45\text{GHz}$ . As moléculas de água buscam constantemente um

alinhamento com o campo elétrico, causando várias colisões entre essas moléculas e, com isso, parte da energia do campo eletromagnético incidente é convertida em calor. Este efeito é conhecido como “aquecimento dielétrico” e pode acontecer com qualquer molécula que apresente momento de dipolo elétrico. Tais efeitos podem ser quantizados usando os parâmetros conhecidos como *perda dielétrica* ( $\epsilon''$ ), usado para quantizar a capacidade do meio de converter a energia eletromagnética em calor e a *constante dielétrica* ( $\epsilon'$ ) usado para representar a capacidade das moléculas em ser polarizadas [128, 129]. A razão  $\epsilon''/\epsilon'$  resulta no parâmetro adimensional  $\tan\delta$  que mede a capacidade do meio para absorção das microondas e sua conversão em calor. A tabela 3.3, mostra os valores do parâmetro  $\tan\delta$  para os principais solventes [130]:

Tabela 3.3 - Adaptado de [130]. Valores de  $\tan\delta$  para os solventes mais comuns em sínteses de pós cerâmicos.

Solvente	Fórmula química	$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$
Água	H <sub>2</sub> O	0,123
Álcool Benzílico	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	0,667
Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	0,941
Etilenoglicol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,350

O parâmetro  $\tan\delta$  pode ser classificado como alto ( $\tan\delta > 0,5$ ), médio ( $0,1 \leq \tan\delta \leq 0,5$ ) e baixo ( $\tan\delta < 0,1$ ). Dessa forma, estes são os mecanismos que permitem que as microondas possam ser usadas no campo da síntese química, uma vez que os reagentes envolvidos nas reações contêm várias moléculas que possuem momento de dipolo, como água e etanol, por exemplo [118].

Os pioneiros na síntese de compostos óxidos, a partir do método hidrotérmico assistido por microondas, foram Komarneni et. al. 1992 [126], trabalho no qual os autores observaram que a cinética de reação de diversos óxidos como TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub> e KNbO<sub>3</sub> melhoraram consideravelmente a partir da utilização deste método de síntese. Mesmo que os fenômenos físicos especificamente envolvidos nesta metodologia de síntese ainda não sejam bem compreendidos, a literatura tem mostrado que este método é eficiente e capaz de produzir materiais com propriedades químicas diferenciadas, principalmente na síntese de materiais nanoestruturados, onde pode-se obter um bom controle da morfologia e do tamanho dos cristais [48]. O método Hidrotérmico Assistido por Microondas (HAM) é amplamente aplicado a sínteses de óxidos simples, e tem tido sucesso nas sínteses de

perovskitas do tipo  $ABO_3$  quando comparado a outros métodos mais utilizados para sintetizar estes materiais [131,132]. Além disso, permite a formação de estruturas de forma diferente de outros métodos de síntese, mesmo que seja necessário um tratamento térmico adicional, permitindo a formação de estruturas mais rapidamente e em temperaturas mais baixas [133]. A adoção deste método de síntese permite simplicidade, rapidez e baixo custo na obtenção de vários óxidos, incluindo os titanatos [134].

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) tem como característica principal a utilização das microondas como fonte de aquecimento, usando o mesmo princípio do método hidrotérmico, diferenciando-se do método tradicional de síntese hidrotérmica apenas na fonte de aquecimento. Comparado ao método hidrotérmico convencional o método HAM, permite que a solução possa ser aquecida uniformemente, uma vez que o reator é fabricado em PTFE, o qual é transparente às microondas, evitando a condução de calor e tornando a reação muito mais eficiente [118]. Com isso, o método HAM tem as características de uma velocidade de aquecimento rápida, e aquecimento uniforme, podendo preparar rapidamente nanopartículas com morfologia e distribuição uniforme do tamanho de partículas. Portanto, para reações de alta temperatura e longo tempo de reação no método hidrotérmico convencional, o HAM pode ser usado como alternativa mais rápida e mais eficiente. Além disso, o método HAM possui um grande potencial de pesquisa para a aplicação na síntese de pós ultrafinos [118].

Assim, essa nova metodologia de síntese vem sendo bastante explorada, principalmente por apresentar uma elevada taxa de aquecimento com ação direta ao meio reacional. Tal método ainda é tema de muitos trabalhos recentes, tanto no que diz respeito a sua utilização como método de síntese, quanto em revisões sobre sua aplicabilidade [118,135,136]. Além das sínteses de pós cerâmicos, a versatilidade do método vem sendo utilizada para outras aplicações, como no desenvolvimento de componentes para dispositivos fotovoltaicos, por exemplo [137].

Um estudo publicado por Yang et. al. 2019 [118] comparou diferentes trabalhos que utilizaram o método HAM com outros que utilizaram o método hidrotérmico convencional para a síntese dos mesmos compostos, o qual está compilado na tabela 3.4. No trabalho em questão, os autores concluíram que o método hidrotérmico convencional normalmente requer tempos de reação mais longos, maior consumo de energia e/ou condições especiais; em comparação com o método HAM, este mostra-se bem mais vantajoso na síntese de alguns materiais com requisitos especiais.

Tabela 3.4 - Adaptado de [118]. Comparação entre as principais características de óxidos sintetizados pelos métodos hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistido por microondas, considerando o tempo de reação, temperatura e morfologia obtida

		Hidrotérmico Convencional				Hidrotérmico Assistido por Microondas				
	Morfologia	Percursos	Condições de Reação	Tamanho de Partícula	Ref.	Morfologia	Percursos	Condições de Reação	Tamanho de Partícula	Ref.
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	Esférica	ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> OH, NaOH	150°C, 24h	20-30nm	[138]	Monoclínica	ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O, NaOH	200°C, 2h 2,45GHz	10-20nm	[139]
		ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> OH, NaOH	200°C, 24h	50nm× (200 a 400)nm	[138]	Tetragonal, Monoclínica	ZrOCl <sub>4</sub> , NaOH	150°C a 220°C, 30min	~20nm	[140]
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Casca	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O, Glucose	160°C, 3 a 8h	(5,4 a 6,9)µm	[141]	Casca	Kal(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .12H <sub>2</sub> O, CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ,	180°C, 40min, 300W	(0,8 a 1,2)µm	[142]
		Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	200°C, 12h	8nm× (220 a 532)nm	[143]	Fibra	Surfactant Brij-56, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Alumínio	80°C, 30min, 500W	~500nm	[144]
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Nanotubos	TiO <sub>2</sub> , NaOH	150°C, 48 h	8,1 a 27,3nm	[145]	Nanofios	sec-butóxido TiO <sub>2</sub> , NaOH	210°C, 2h, 350W	80 a 150nm	[145]
		TiOCl <sub>2</sub>	195°C, 8 h	100nm×50nm	[146]	Esférica	TiOCl <sub>2</sub>	195°C, 30min, 2,45GHz	10nm	[146]

Embora a aplicação do método HAM utilize água como solvente para a maior parte das sínteses e que a definição de parâmetros de síntese ainda seja um desafio, uma vez que trata-se de uma metodologia recente, trabalhos já mostraram que a utilização do etanol no lugar da água como solvente no método HAM pode levar a formação de partículas menores, além de proporcionar materiais com propriedades físicas únicas, melhorando a performance em aplicações específicas [147,148].

Associar o método HAM para a síntese do titanato de zinco usando álcool etílico como solvente possibilitará, consumindo menos energia, obter um material com menor tamanho de partícula, característica que favorece a aplicação em CSSC's, uma vez que melhora a mobilidade eletrônica [149]. Além disso, a literatura já mostrou que a inserção de metais de transição como o cobalto reduz o *bandgap* do titanato de zinco [62], tornando um material com potencial de aplicação às CSSC's.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia de execução do presente trabalho compreende as etapas de síntese e caracterização dos compostos, além da montagem e caracterização das células solares; tais etapas estão resumidas nos fluxogramas das Figuras 4.1 e 4.2.

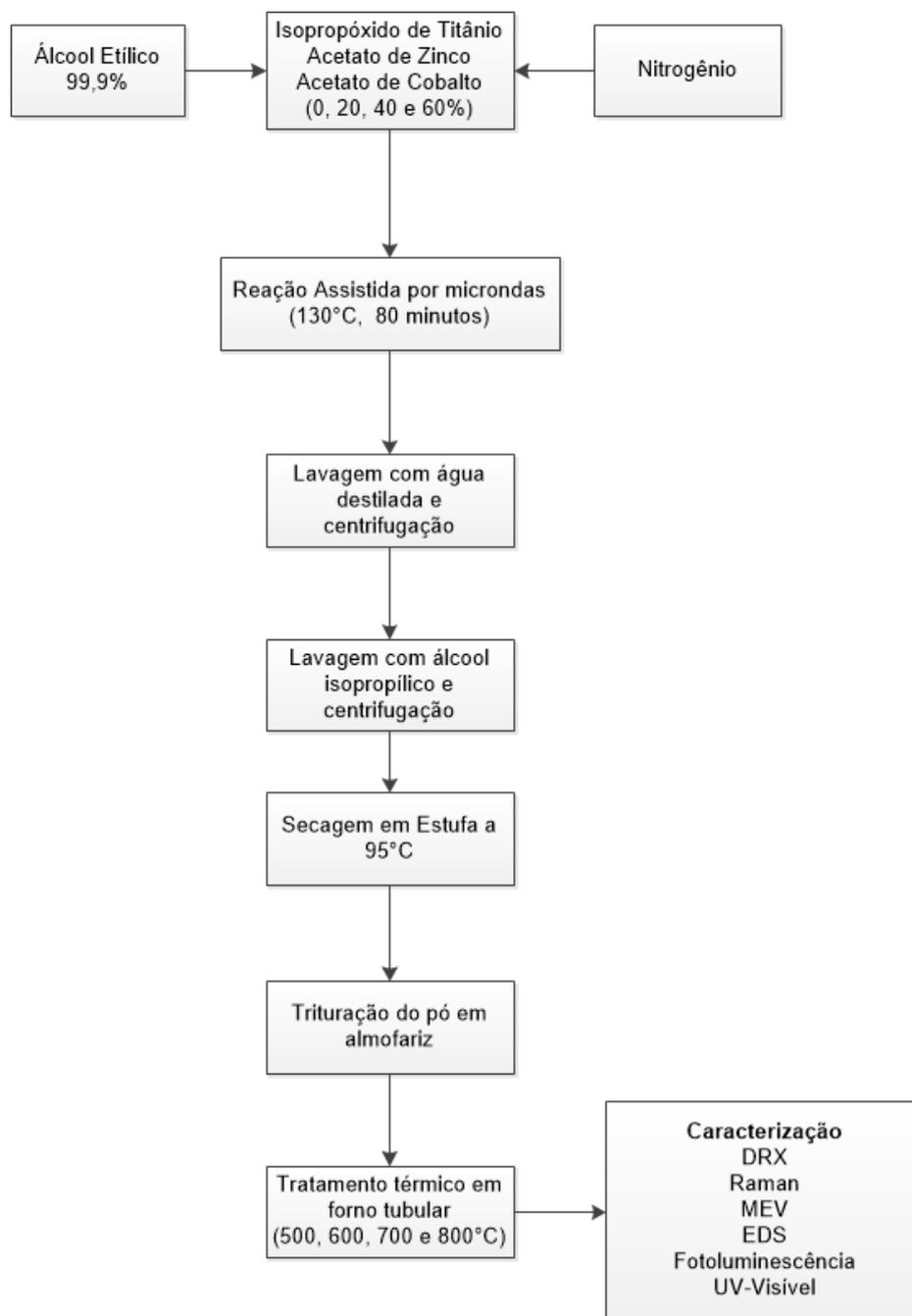


Figura 4.1 - Fluxograma do do processo de síntese e caracterização dos titanatos de zinco e cobalto.

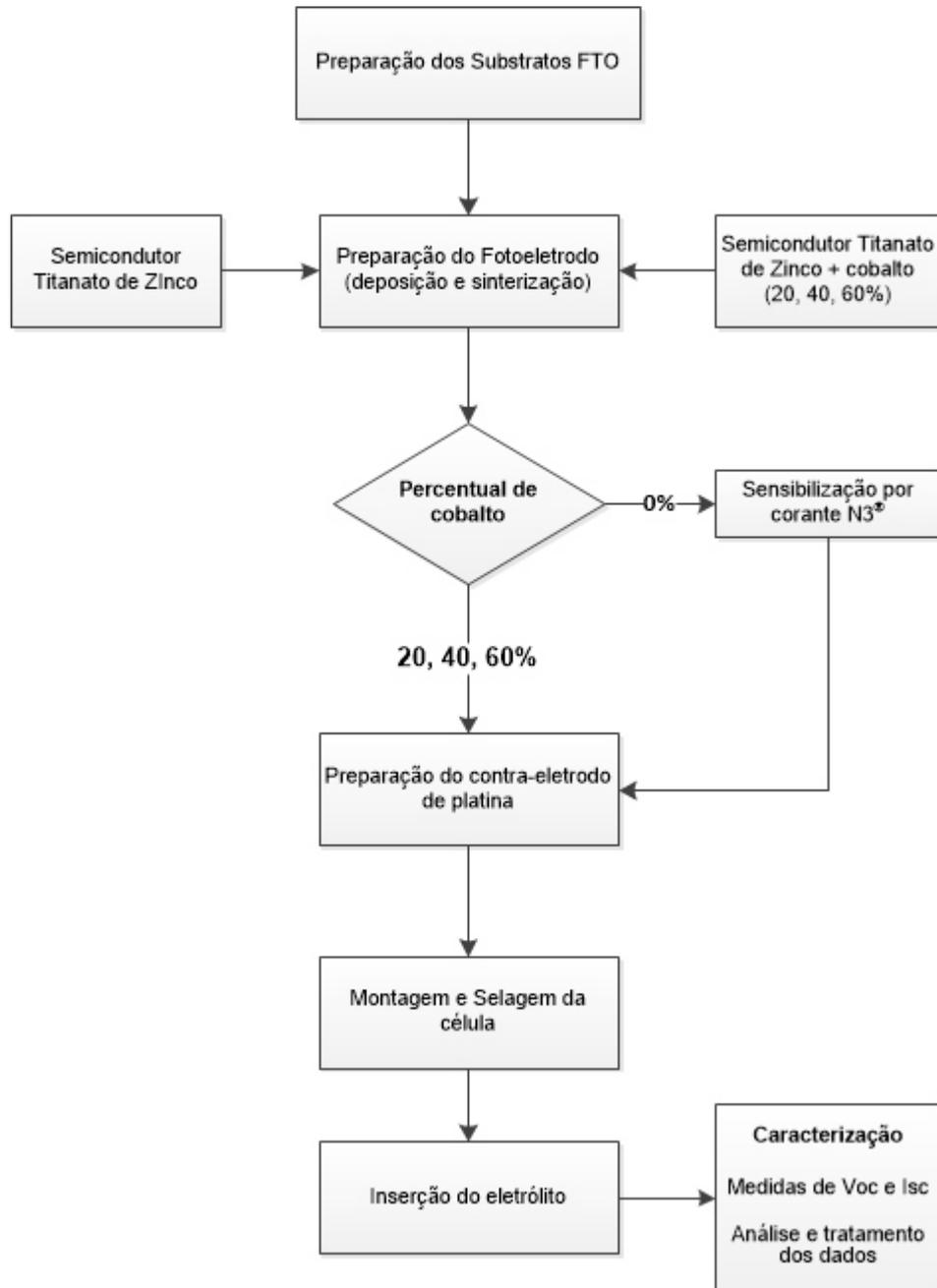


Figura 4.2 - Fluxograma do processo de montagem das CSSC's usando as amostras dos titanatos de zinco e zinco + cobalto.

#### 4.1 Síntese

A síntese das amostras de titanatos de zinco e titanato de zinco+cobalto foi feita a partir do método hidrotérmico assistido por microondas (HAM), utilizando o aparato desenvolvido a partir de um forno de microondas doméstico marca Panasonic<sup>®</sup>, modelo MN-S46B com frequência de 2,45GHz e potência máxima de 800W. Neste equipamento,

o controle de potência da válvula magnetron foi adaptado externamente, utilizando-se um circuito de controle de potência gerenciado por controlador universal com sinal de temperatura adquirido por um termopar. O sistema de controle de potência original do equipamento foi desativado. O sistema é composto ainda por uma célula reacional, acoplada no forno através de um encaixe na parte superior.

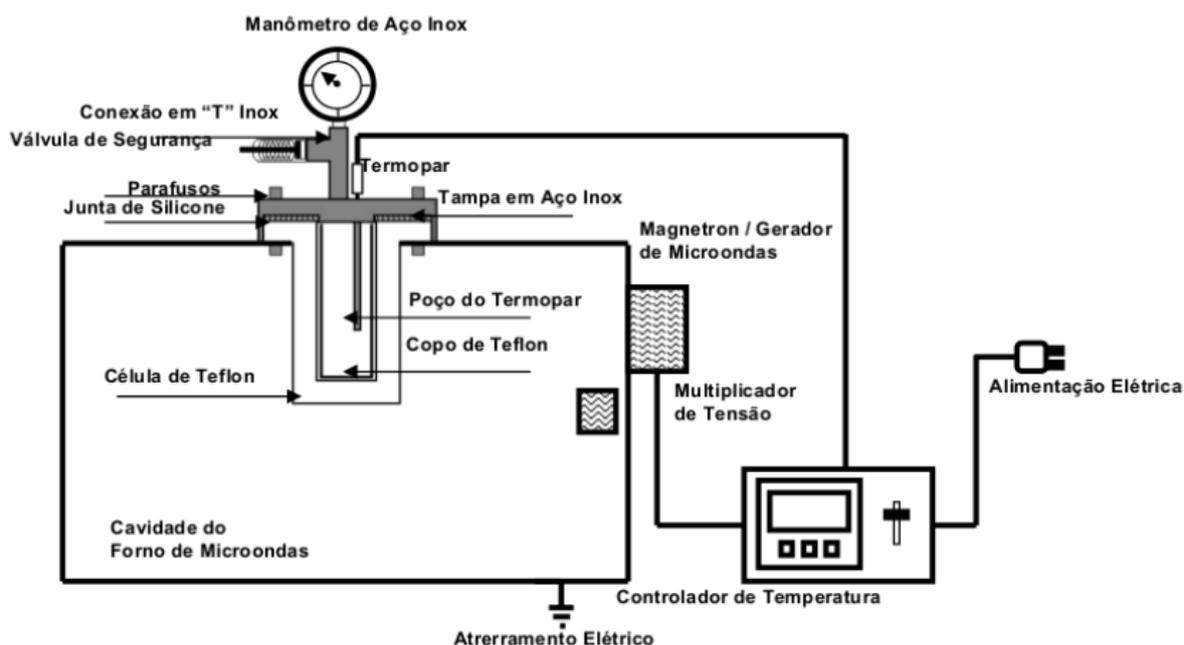


Figura 4.3 - Adaptado de [48]. Diagrama esquemático do aparato utilizado para síntese de cristais avançados

Esta célula é muito semelhante ao reator utilizado no processo hidrotérmico convencional; construída em Teflon<sup>®</sup> (Politetrafluoretileno) com paredes de espessura de 30mm, possui na parte superior um flange construído em aço inoxidável contendo um manômetro e uma válvula de segurança para alívio da pressão gerada durante a reação, caso esta exceda os limites seguros. Além disso, as partes metálicas da célula reacional são devidamente aterradas para evitar fugas de tensão. A Figura 4.3 ilustra esquematicamente o aparato completo.

Esta síntese começa com o preparo de uma solução em álcool etílico 99,9% contendo os reagentes listados em 4.1.1, com agitação e fluxo constantes de N<sub>2</sub> e a temperatura da solução mantida a 50°C. Após, a solução é encaminhada para a célula reacional e exposta à radiação de microondas. Em seguida passa por um processo de lavagem e

centrifugação e posterior secagem. Por fim, é executado um tratamento térmico, utilizando forno tubular, a quatro temperaturas diferentes. Para as amostras de titanatos de zinco+cobalto, será feito uso do acetato de cobalto com três percentuais molares diferentes (0, 20, 40 e 60%).

#### 4.1.1 Preparo da Solução

Os reagentes utilizados no preparo da solução para síntese das amostras, estão listados a seguir e respectivamente identificados com as quantidades usadas e seus fabricantes.

- 75ml álcool etílico absoluto 99,9%, para solução – SYNTH;
- 0,01 mol (aproximadamente 2,8g) de isopropóxido de titânio ( $\text{Ti}[\text{CHO}(\text{CH}_3)_2]_4$ ) – ALDRICH, como precursor de titânio
- 0,01 mol (aproximadamente 2,2g) de acetato de zinco ( $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ) – SIGMA-ALDRICH, como precursor de Zinco
- acetato de cobalto (II) ( $\text{CoC}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ), como precursor do cobalto para as amostras de titanato de zinco+cobalto, cuja quantidade molar dependerá do percentual de cobalto a ser adicionado em cada amostra.

Com o auxílio de um agitador magnético com aquecimento, 50ml do álcool foram aquecidos em um béquer até a temperatura de 50°C, e mantido nessa temperatura sob constante agitação e fluxo de  $\text{N}_2$ . Após, 0,01 mol do acetato de zinco são adicionados de uma única vez. Após a completa diluição do acetato de zinco, 0,01mol do isopropóxido de titânio foi adicionado lentamente, usando uma micropipeta, em quantidades de 300 $\mu\text{l}$  a cada 5 minutos. Após a diluição dos precursores, foram acrescentados mais 25ml de álcool etílico na solução. A agitação foi mantida até que a temperatura da solução fosse estabilizada nos 50°C. Em seguida, foram removidos o aquecimento e o fluxo de  $\text{N}_2$ , e a solução foi levada ao reator e posteriormente encaminhada para exposição às microondas.

A síntese das amostras de titanato de zinco+cobalto compreende as mesmas etapas iniciais; porém, após a adição da quantidade molar de acetato de zinco e sua completa diluição, foi adicionado a quantidade molar de acetato de cobalto e só após a completa diluição dos precursores de zinco e cobalto, que o precursor de titânio foi adicionado lentamente à solução. As quantidades de acetato de zinco e cobalto na solução dependem do percentual de cobalto contido na amostra:

- 0,008 mol (aproximadamente 1,8g) de acetato de zinco e 0,002 mol (aproximadamente 0,5g) de acetato de cobalto para amostras com 20% de cobalto;

- 0,006 mol (aproximadamente 1,3g) de acetato de zinco e 0,004 mol (aproximadamente 1,0g) de acetato de cobalto para amostras com 40% de cobalto;
- 0,004 mol (aproximadamente 0,9g) de acetato de zinco e 0,006 mol (aproximadamente 1,5g) de acetato de cobalto para amostras com 60% de cobalto.

#### 4.1.2 Reação Hidrotérmica Assistida por Microondas

A solução foi colocada em célula reacional e posteriormente submetida à radiação de microondas em aparato representado pela Figura 4.4, com os seguintes parâmetros:

- tempo de síntese 60 minutos
- temperatura de síntese 130°C
- rampa de aquecimento 20 minutos

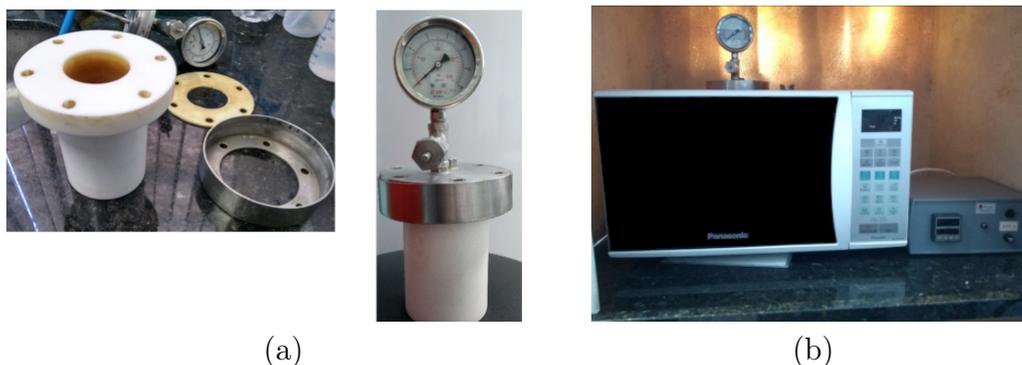


Figura 4.4 - Imagens do aparato para síntese HAM do laboratório de sínteses do grupo de pesquisa de Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF). (a) célula reacional e (b) aparato completo

O tempo total de exposição às microondas (incluindo a rampa de aquecimento) foi de 80 minutos. A célula reacional foi removida do forno de microondas e mantida em repouso por cerca de 1h em temperatura ambiente para que ocorresse o resfriamento e diminuição da pressão, tornando possível a abertura da célula com segurança.

#### 4.1.3 Lavagem e Centrifugação

Após a exposição às microondas, a célula reacional foi aberta e a solução foi levemente agitada, ainda dentro do reator, usando uma espátula pequena e então dividida em dois tubos Falcon de fundo cônico de 50ml e colocados na centrífuga, onde a centrifugação foi executada a 5000 RPM por cinco minutos. Retirou-se os tubos da centrífuga

e o sobrenadante foi descartado. Após, foram executadas mais quatro lavagens, usando alternadamente água destilada e álcool isopropílico, com centrifugação de cinco minutos cada, todas em 5000 RPM, sempre descartando o sobrenadante. Ao final do procedimento de lavagem, verificou-se o PH, mantendo-o com valor 7,0.

#### **4.1.4 Secagem e Trituração**

O precipitado foi retirado do tubo falcon e colocado em placas de Petri e posteriormente levadas para secagem em estufa à temperatura de 95°C, por 21h. O pó obtido foi triturado usando um almofariz de ágata até obter-se um pó fino e uniforme, que foi adequadamente acondicionado. Um grupo destas amostras foi submetido aos tratamentos térmicos, com detalhes descritos na subseção 4.1.5.

#### **4.1.5 Tratamento Térmico**

Das amostras obtidas nas etapas anteriores, um grupo foi encaminhado para tratamento térmico com o objetivo de avaliar a cristalização do material. Para tal, o caminho escolhido foi a utilização do forno tipo tubular, com temperaturas máximas de 500°C, 600°C, 700°C e 800°C. O tempo de tratamento para todas as temperaturas foi de duas horas, com rampa de aquecimento de 20°C/min. Em nenhuma destas temperaturas utilizou-se o recurso de rampa de resfriamento; o procedimento foi aguardar o resfriamento natural, de modo que possibilitasse a abertura do forno e a retirada das amostras com segurança.

### **4.2 Caracterização dos Pós**

Os dois grupos de amostras (com e sem tratamento térmico), foram caracterizadas a partir das técnicas descritas nesta seção; a seguir descreve-se brevemente o que espera-se obter com as técnicas que serão utilizadas para caracterizar os compostos sintetizados.

#### **4.2.1 Difração de Raios-X**

A difração de Raios-X (DRX) está sustentada pela lei de Bragg que explica como um feixe monocromático é difratado por um cristal [150]. O objetivo desta técnica é verificar os compostos formados via síntese, e identificar a fase cristalina formada. Os difratogramas foram obtidos em equipamento DRX Shimadzu Scientific Instruments modelo XRD 6000 com tubo de cobre e as seguintes condições de análise: 30kV e 30mA, velocidade de varredura de 2 °/min., faixa de varredura ( $2\theta$ ) de 10 a 80°, passo de varredura de 0,02° e tempo por passo de 0,6s. Associada à técnica do DRX, utilizar-se-á um software específico para comparação dos padrões de difração obtidos com as respectivas fichas cris-

talográficas dos compostos esperados, disponíveis no banco de dados do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) [151].

#### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Essa técnica consiste em utilizar um feixe de elétrons para estudar a morfologia da superfície das partículas obtidas por síntese. A microscopia eletrônica de varredura permite obter imagens da superfície de uma amostra com alta resolução e elevada profundidade de foco, o que também possibilita a combinação da análise estrutural com a análise química. A elevada profundidade de foco dá uma aparência tridimensional às imagens obtidas, muito útil para a compreensão das amostras [152]. O equipamento utilizado para as medidas foi um Microscópio Eletrônico de Varredura, em modo alto e baixo vácuo, marca Jeol, modelo JSM-6610LV, com microsonda de EDS, do CEME-SUL FURG. O objetivo desta caracterização foi avaliar a morfologia do material como um todo. Em alguns casos, a formação de aglomerados pode influenciar em muitas propriedades do material, principalmente quando submetido à radiação solar.

#### 4.2.3 Espectroscopia de Dispersão Energética (EDS)

A espectroscopia de dispersão em energia (EDS - do inglês: *Energy Dispersion Spectroscopy*) é uma técnica analítica de raios-X que pode fornecer informações sobre a composição química de uma amostra. Tal metodologia de caracterização baseia-se, em grande parte, no princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios-X emitidos são característicos desta estrutura, e identificam o elemento.

Um feixe de elétrons é lançado sobre a amostra em um microscópio eletrônico de varredura ou de transmissão, os quais penetram na amostra e interagem com seus átomos. Essas interações resultam em raios-X, chamados de "raios-X característicos". Esta radiação é detectada por um detector de dispersão de energia que apresenta como sinal um espectro de intensidades em função da energia. As energias dos raios-X característicos permitem que os elementos que constituem a amostra sejam identificadas, enquanto que as intensidades dos picos de raios-X característicos permitem que as concentrações dos elementos sejam quantificadas [152].

O equipamento utilizado para as medidas foi um Microscópio Eletrônico de Varredura, em modo alto e baixo vácuo, marca Jeol, modelo JSM-6610LV, com microsonda de EDS, do CEME-SUL FURG.

#### 4.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que utiliza uma fonte de luz monocromática, colimada e de frequência conhecida. Quando incide sobre a amostra, grande parte da luz é espalhada e mantém a mesma frequência, o que é conhecido como *espalhamento Rayleigh*, mas uma pequena parte é espalhada inelasticamente com mudanças sutis na frequência da luz espalhada, devido à interação com a matéria. Tal espalhamento de luz é conhecido como *espalhamento Raman* e foi observado pela primeira vez por RAMAN e KRISHNAN, 1928 [153]. O espalhamento inelástico pode ser subdividido em Stokes e anti-Stokes; no efeito Stokes o fóton incidente encontra a molécula em um estado vibracional fundamental e o fóton espalhado a deixa em um estado vibracionalmente excitado e portanto o fóton espalhado tem energia menor que a do fóton incidente; no espalhamento anti-Stokes a molécula já encontra-se no estado excitado e o fóton espalhado tem energia maior que a do fóton incidente. A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir informações sobre as ligações entre os átomos, além de ter informações sobre a estrutura molecular. Essas diferenças de energia resultam nos modos vibracionais (ou espectros Raman), tipicamente descritos em função do número de onda ( $K$ ), na dimensão de  $\text{cm}^{-1}$ .

De forma geral, a espectroscopia Raman complementarará a técnica da difração de raio-X na determinação da estrutura cristalina do material, com uma caracterização mais local das estruturas dos titanatos de zinco formados na síntese, além de possibilitar obter informações sobre a influência da adição de cobalto na estrutura das amostras de titanato de zinco + cobalto. Os dados apresentados no presente trabalho foram obtidos pelo sistema Raman Confocal, marca Voyage modelo BWS435-785H-Y. Este espectrômetro permite a detecção de espectros Raman na faixa espectral de  $100\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ . O comprimento de onda de excitação é de  $785\text{nm}$  operando em temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no laboratório de caracterização de materiais da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) campus Bagé.

#### 4.2.5 Espectroscopia por Fotoluminescência

A fotoluminescência pode ser definida de forma geral como a emissão de radiação eletromagnética, dentro da região do espectro visível, por parte de um material quando excitado. Este fenômeno é observado em vários tipos de sólidos, líquidos e gases, sejam eles orgânicos ou inorgânicos [154]. Quando ocorre, o elétron cede energia relativa à diferença de energia entre os dois estados envolvidos no processo de excitação eletrônica e retorno ao estado fundamental do material. Essa quantidade de energia cedida pelo elétron pode

ser reabsorvida pelo sistema ou ainda ser emitida na forma de fótons [154,155].

A espectroscopia de fotoluminescência, associada a outras técnicas de caracterização estrutural, permite avaliar o grau de organização estrutural do material resultante do processo de síntese [156]. Os espectros fotoluminescentes foram considerados além de uma técnica de caracterização, como uma propriedade característica dos materiais analisados, estando associada diretamente às absorções de ultravioleta e visível, fundamentais no funcionamento das CSSC's.

O espectros fotoluminescentes foram plotados a partir dos dados obtidos em espectrômetro marca PHOTON, modelo Mini PL110, com comprimento de excitação de 248,6nm. As medidas foram realizadas no laboratório de caracterização de materiais da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) campus Bagé.

#### 4.2.6 Espectroscopia de UV-visível (UV-vis)

A técnica de espectroscopia de UV-Visível é a principal ferramenta para o cálculo da energia de *band gap* em semicondutores. Tal técnica consiste na incidência de radiação eletromagnética com comprimentos de onda na região do ultravioleta (200 a 400 nm) e do visível (400 a 800 nm). Ao incidir a luz num ângulo próximo da normal em relação à superfície da amostra, ocorre uma reflexão especular – na mesma direção da luz incidente – e uma reflexão difusa. Como a reflexão difusa ocorre em várias direções, uma *esfera integradora* é acoplada ao espectrofotômetro, que consiste em uma esfera oca revestida por um material altamente refletor de luz como, por exemplo, sulfato de bário. A esfera possui um conjunto de janelas, a qual uma delas serve para a entrada do feixe de luz vindo do monocromador, um componente formado por um conjunto de redes de difração que seleciona o comprimento de onda da luz incidente. Outra janela é utilizada para posicionar o detector e uma terceira janela é utilizada para a colocação da amostra a ser analisada. A luz especular refletida pela amostra sai da esfera integradora pela mesma janela de entrada do feixe de luz incidente e não é coletada pelo detector, já a luz difusa é refletida pelas paredes da esfera até chegar à janela onde está posicionado o detector [157,158].

Para interpretação dos dados obtidos e o posterior cálculo da energia de *band gap* das amostras, utilizou-se a teoria de Kubelka-Munk [159]:

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

onde  $k$  e  $s$  são, respectivamente, os coeficientes de absorção e espalhamento de luz do material, e  $R$  é a refletância difusa. Na expressão acima, assume-se que o coeficiente de

espalhamento da luz  $s$  é constante na faixa de comprimento de onda de 200 a 800nm e, portanto, não altera a forma da curva do coeficiente de absorção [160]. Assim, a função de remissão  $F(R)$  representa o comportamento da absorção do material nesta faixa de comprimento de onda. Este é um método muito eficiente para o cálculo da energia de *band gap*, uma vez que não se tem certeza do tipo de transições envolvidas (diretas ou indiretas) [161].

O *band gap* das amostras foi obtido a partir das medições de refletância difusa usando um espectrofotômetro marca Agilent Technologies, modelo CARY 5000 com esfera integradora, na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, que pertence ao Centro de Espectroscopia Óptica de materiais (CEOMat), do Grupo Laser & Óptica, no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

### 4.3 Confeção das Células

O procedimento de montagem das células, seguirá a metodologia de montagem de CSSC's proposta por O'Regan e Graetzel, 1991 [23], com algumas adaptações ao longo do processo, para tornar compatível com os semicondutores de titanato de zinco e titanato de zinco + cobalto. A figura 4.5, representa, de forma simplificada, o esquema de montagem da célula, negligenciando as dimensões físicas.

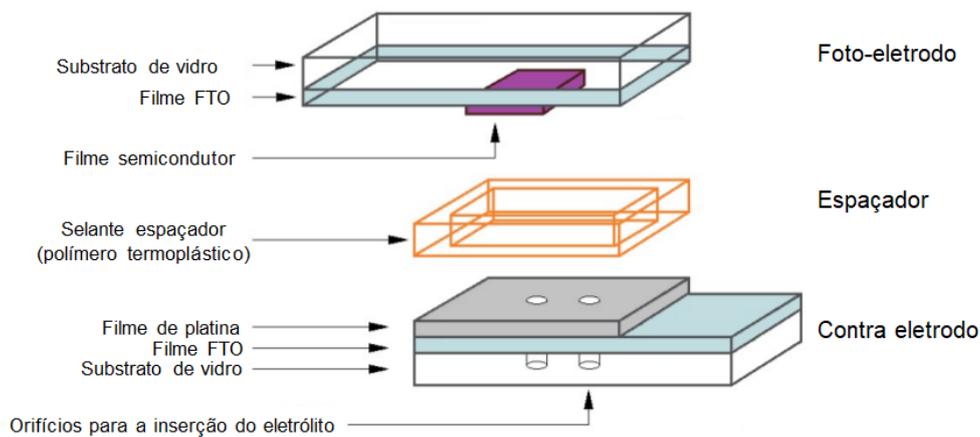


Figura 4.5 - Montagem da célula fotovoltaica proposta. Adaptado de [162]

O dispositivo é composto por dois substratos de vidro revestidos com filme FTO. O foto-eletródo é composto por um filme do material semicondutor depositado sobre o FTO. No caso específico do presente trabalho, este é fotossensibilizado pelo corante N3 a base de rutênio, quando se utiliza o semicondutor de titanato de zinco. No entanto,

a fotossensibilização é dispensada quando o semiconductor utilizado for de titanato de zinco + cobalto, pois espera-se que o cobalto atue como um sensibilizador, substituindo o corante. O contra-eletrodo recebe um filme de material catalisador, também depositado sobre o FTO. Em seguida, os eletrodos são montados um sobre o outro, com um espaçador polimérico entre eles e em seguida selados formando uma câmara. O contra-eletrodo possui dois pequenos orifícios para inserção do eletrólito. Os detalhes da montagem são descritos no apêndice A.

#### 4.4 Caracterização das Células

Para a caracterização das células fotovoltaicas propostas, realizou-se a medição dos parâmetros de tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ) e corrente de curto-circuito ( $I_{SC}$ ), na presença de radiação solar, para a posterior análise/tratamento dos dados e plotagem das curvas  $I \times V$ . A caracterização completa das CSSC'S foi realizada com a utilização do equipamento de simulação de radiação solar, representado na Figura 4.6, no laboratório de caracterização óptica do CCAF-UFPEL, onde pôde-se obter todos os parâmetros necessários, garantindo a radiação padrão de  $1000 \text{ W/m}^2$

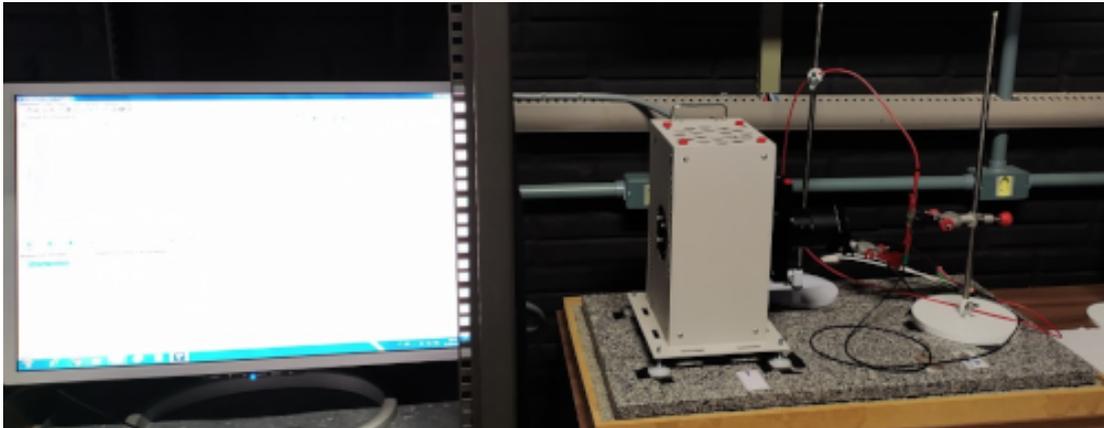


Figura 4.6 - Caracterização das CSSC's, usando o simulador de radiação solar, do laboratório de caracterização óptica do CCAF/UFPEL.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Difração de Raios-X

Os padrões de difração na Figura 5.1 mostram a evolução da cristalização do material de acordo com a temperatura do tratamento térmico, para as amostras de titanatos de zinco, sem a adição de cobalto. No primeiro padrão de difração, é visto claramente que a amostra sem tratamento térmico resulta em um material amorfo, o que significa que a rota de síntese HAM não tem influência na cristalização do material, não se diferenciando do que relatam vários trabalhos recentes envolvendo a síntese de titanatos de zinco sobre a necessidade de um tratamento térmico para cristalização [49,62,163]. Por outro lado, na amostra submetida a tratamento a 500°C, o material inicia um processo de cristalização.

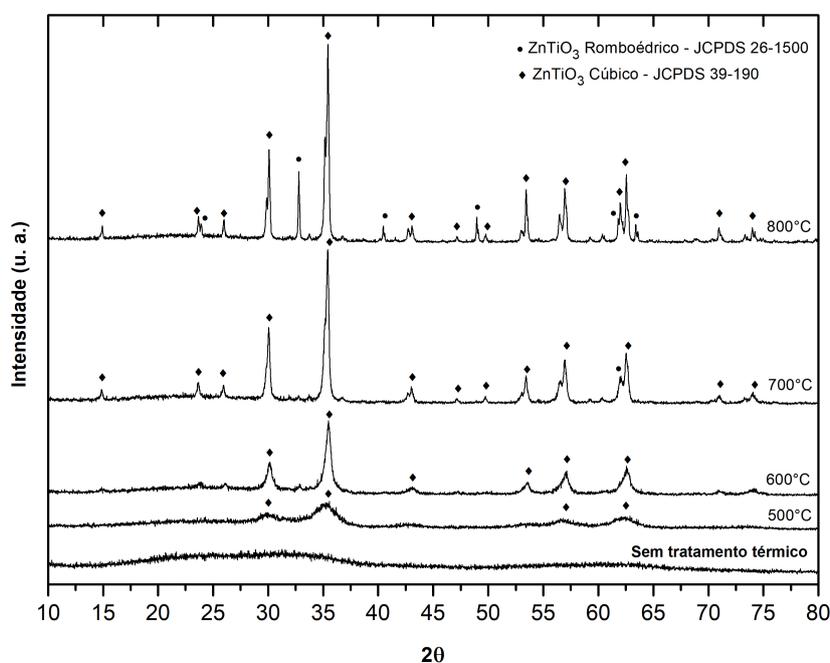


Figura 5.1 - Espectros de difração das amostras de titanato de zinco, separadas por temperatura de tratamento térmico.

A 600°C, os picos de difração correspondentes às fases dos titanatos de zinco começam a se tornar mais intensos. Um aumento de 100°C na temperatura do tratamento térmico promove uma maior organização cristalina, como pode ser visto pelo aumento e estreitamento significativos dos picos, principalmente em torno de 35°. O padrão de difração da amostra submetida à temperatura de 700°C indica uma melhor organização cristalina da estrutura. Além dos picos indicando a formação do titanato romboédrico

$\text{ZnTiO}_3$  (JCPDS 26-1500), uma fase cúbica de  $\text{ZnTiO}_3$  (JCPDS 39-190) foi detectada por análise de DRX a partir da temperatura de  $500^\circ\text{C}$  e que já foi relatada, em outros estudos, como parte da matriz do espinélio  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  [59]. Esta fase é considerada metaestável [58–60], mas é importante ressaltar que, utilizando o método de síntese HAM, esta fase do  $\text{ZnTiO}_3$  (JCPDS 39-190) foi obtida a partir de  $500^\circ\text{C}$  e permaneceu estável como fase principal até  $800^\circ\text{C}$ . Nesta temperatura, novos picos aparecem com mais frequência, indicando a intensificação da fase do  $\text{ZnTiO}_3$  romboédrico (JCPDS 26-1500). Além disso, um pico secundário em torno dos  $35^\circ$  e a presença de picos em  $42$ ,  $56$  e  $60^\circ$  indicam o início da formação do espinélio  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  (JCPDS 73-578), que provavelmente se formaria caso a temperatura de tratamento térmico fossem elevados, uma vez que, semelhante a outros resultados obtidos na literatura [64], a formação das fases de titanatos de zinco parece estar diretamente ligada à temperatura utilizada para o tratamento térmico dessas amostras, e isso se confirma também para o método de síntese adotado neste trabalho. Porém, se comparado a outros resultados obtidos, nos quais os autores optaram por outros métodos de síntese de titanatos de zinco [40, 49, 149, 161], o método adotado pelo presente trabalho permitiu a cristalização a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , inferior à obtida pelos referidos autores. Além disso, a fase cúbica do  $\text{ZnTiO}_3$  apresenta uma estrutura do tipo espinélio, considerada rara pela literatura e, até o presente momento, não foi possível obtê-la com tratamento térmico a temperatura de  $500^\circ\text{C}$  e por 2h. [60, 164], e sua formação aparenta estar ligada ao método de síntese utilizado.

Nas amostras de titanato de zinco + cobalto, observou-se que a adição de 20% de cobalto não promoveu a cristalização do material, uma vez que a síntese resultou num material amorfo. Da mesma forma que vários outros trabalhos já mostraram [49, 62, 165], foi necessária a aplicação de um tratamento térmico, para a formação de pelo menos uma fase do titanato de zinco. A Figura 5.2, mostra uma comparação dos padrões de difração das amostras que contém 20% de cobalto na composição, com as mesmas temperaturas de tratamento térmico.

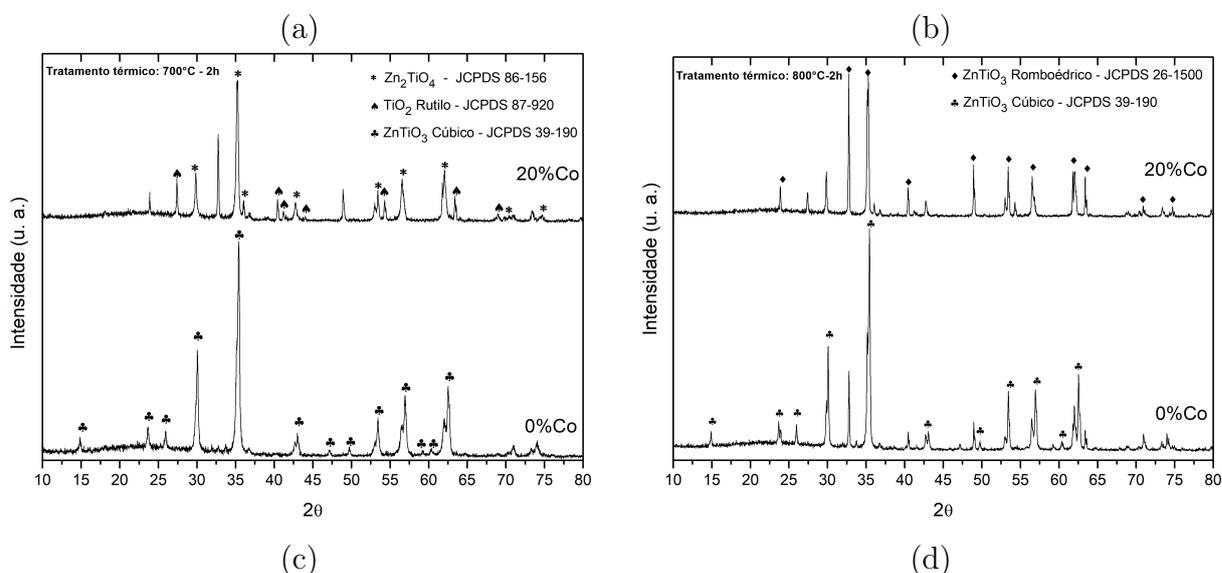


Figura 5.2 - Comparação dos padrões de difração de raios-X das amostras com e sem cobalto, tratadas termicamente em temperatura de 500°C (a), 600°C (b), 700°C (c) e 800°C (d).

Nas amostras com tratamento térmico a 500°C os difratogramas apresentam picos com muitos alargamentos, tornando difícil uma indexação precisa. Ainda assim, foi possível observar a formação da fase cúbica do  $\text{ZnTiO}_3$  (JCPDS 39-190), nas amostras com 0 e 20% de cobalto na composição, o que indica que a presença do metal não alterou a estrutura do material nesta temperatura. Para as amostras que foram submetidas ao tratamento térmico a 600°C, os picos se tornam mais estreitos e foi possível verificar, ainda que sutis, diferenças entre os padrões de difração das amostras com 0 e 20% de cobalto. A ausência dos picos em torno dos 15 e 25° na amostra com cobalto, indica que a 600°C, a adição de cobalto levou à formação do  $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$  (JCPDS 73-579), diferenciando-se da amostra que não contém cobalto. No entanto, o alargamento dos picos de difração, nas

amostras a 500 e 600°C, levou a impossibilidade de indentificação de fases de cobalto. Na figura 5.2(c) é possível observar que a adição de cobalto, associada a temperatura de 700°C para tratamento térmico, levou à formação simultânea do  $\text{ZnTiO}_3$  romboédrico (JCPDS 26-1500) e da fase rutilo do  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 87-920). Embora o difratograma apresente picos diferentes da amostra que não contém cobalto, não foi possível determinar a presença de fases do cobalto. Ao que parece, a adição de cobalto modificou a evolução das fases em função da temperatura, uma vez que não há formação da fase cúbica de  $\text{ZnTiO}_3$ , como ocorre na amostra sem adição de cobalto. Quando a temperatura é a 800°C (Figura 5.2(d)), ocorre apenas a formação de  $\text{ZnTiO}_3$  romboédrico, diferente do que ocorre com a amostra sem cobalto, onde há uma formação simultânea das fases cúbica e romboédrica de  $\text{ZnTiO}_3$ .

Em todas as temperaturas testadas, a adição de 20% de cobalto pareceu ter facilitado a formação de  $\text{ZnTiO}_3$  romboédrico, uma vez que quando comparadas aos difratogramas das amostras que não contém cobalto, a principal diferença está na ausência da fase cúbica do  $\text{ZnTiO}_3$ , que é predominante nas amostras que não contém adição de cobalto indicando que, acima dos 600°C, a adição de cobalto tem influência na organização da estrutura.

A adição de maiores percentuais de cobalto nas amostras são analisados nos padrões de difração da Figura 5.3. As amostras foram tratadas durante 2h a 500°C por ser a menor temperatura que se obtém a cristalização das fases. Nos padrões de difração é possível observar que a única diferença entre os difratogramas é a redução da intensidade dos picos da amostra com 60% de cobalto na composição, em especial o desaparecimento do pico em 30°.

Figura 5.3 - Espectros de difração das amostras de titanato de zinco + cobalto, tratadas termicamente a 500°C, separadas pelo percentual de cobalto em cada amostra.

Mesmo com o percentual de cobalto mais alto e que alguns destes picos pareçam estar relacionados ao espinélio  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  (JCPDS 39-1410), os espectros apresentam picos com alargamentos que não permitiram a identificação de fases de cobalto.

## 5.2 Espectroscopia por dispersão Energética - EDS

Os espectros de contagem de raios-X por energia da Figura 5.4 mostram a presença de cobalto em todas amostras sintetizadas com o referido percentual de acetato de cobalto, na solução. Os picos não identificados referem-se ao elemento ouro, usado no recobrimento da amostra para realização das medidas. Como pode-se observar nos espectros, os picos referentes ao cobalto se tornam mais intensos à medida que o percentual de cobalto é aumentado, indicando a presença do metal em todas as amostras em que foi adicionado.

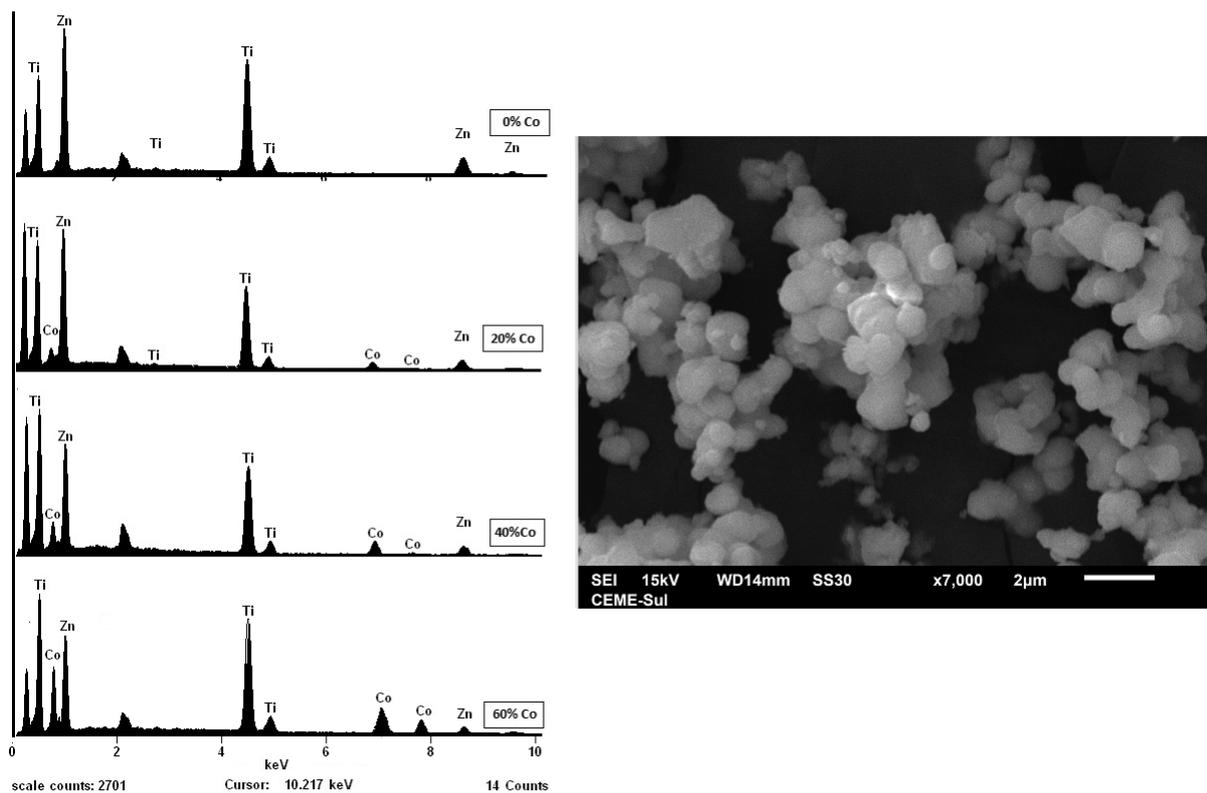


Figura 5.4 - Espectros de contagem de raios-X por energia, indicando a presença de cobalto em cada amostra.

### 5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura (MEV) são apresentados nas Figuras 5.5 e 5.6. As imagens visam avaliar a evolução da morfologia em função do tratamento térmico. Tais imagens revelam estruturas muito semelhantes, mas com uma característica comum quanto ao tamanho dos aglomerados de partículas, menores que  $1\mu\text{m}$ , conforme mostrado nas imagens da Figura 5.5. Este resultado mostra que o método de síntese, adotado no presente trabalho, possibilita obter um material com tamanho de partícula menor do que o relatado por outros métodos de síntese usados recentemente para titanatos de zinco [64]. Esta é uma característica importante para aplicação em CSSC's, uma vez que trabalhos recentes já mostraram que partículas menores proporcionam maior rapidez no transporte eletrônico, diminuindo as recombinações eletrônicas entre o fotoeletrodo e corante [165] e concluindo que a eficiência da CSSC é altamente dependente do tamanho da partícula [149].

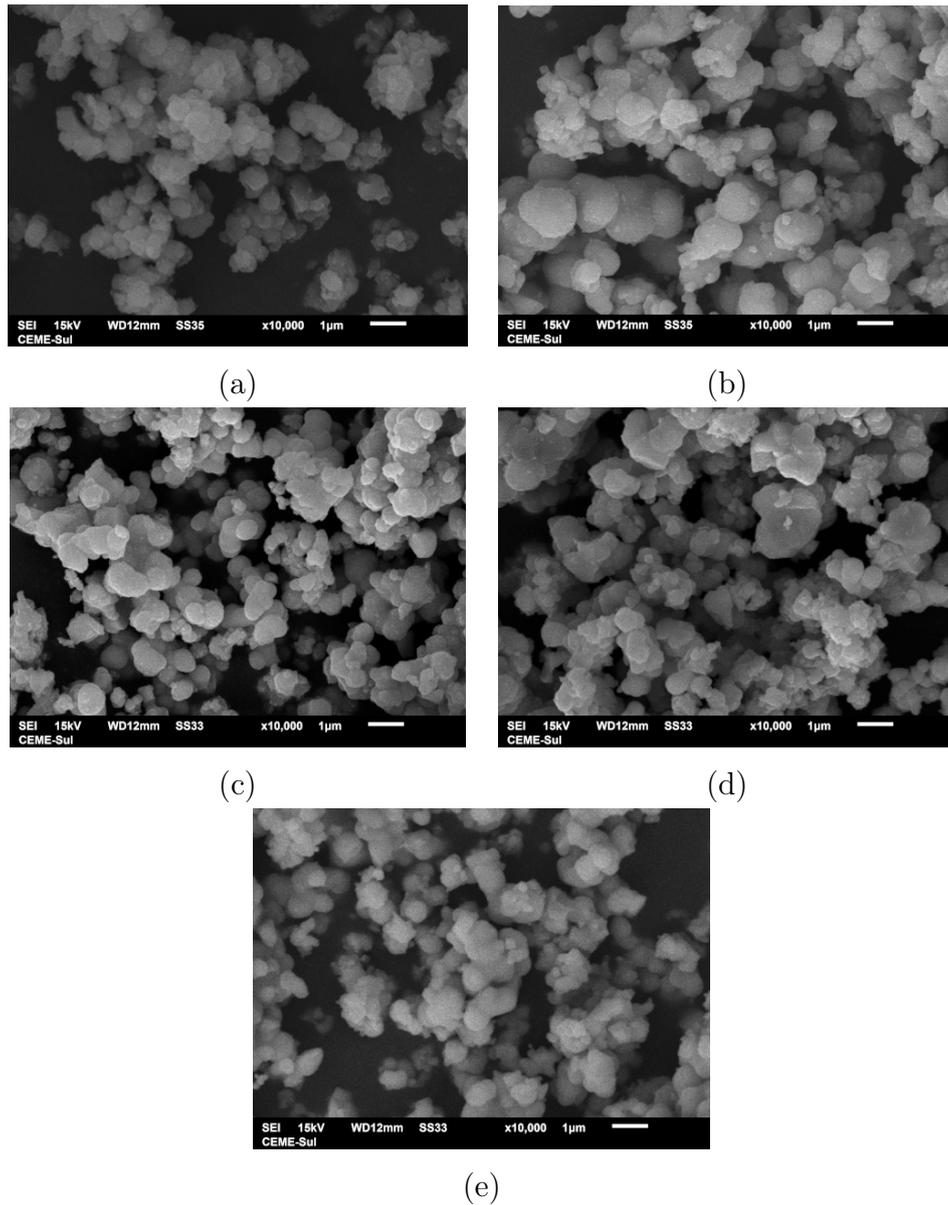


Figura 5.5 - Imagens da microscopia eletrônica de varredura das amostras de titanato de zinco sem adição de cobalto e sem tratamento térmico (a), e tratadas termicamente em temperatura de 500°C (b), 600°C (c), 700°C (d) e 800°C (e).

A Figura 5.6 apresenta a evolução da morfologia nas amostras contendo cobalto com base no percentual de cobalto em cada uma. Tais amostras foram tratadas termicamente a temperatura de 500°C, e observa-se que a adição do percentual de cobalto não teve grande influência na morfologia do material, mostrando uma estrutura pouco simétrica e com tamanho de partícula da ordem de 1µm e com muitas aglomerações, semelhante às imagens da Figura 5.5. Isso mostra que a adição de cobalto nas amostras

de titanato de zinco não tem grande influência na morfologia deste material, mantendo a formação de partículas menores, característica relevante para eficiência como fotoeletrodo nas CSSC's [149, 165].

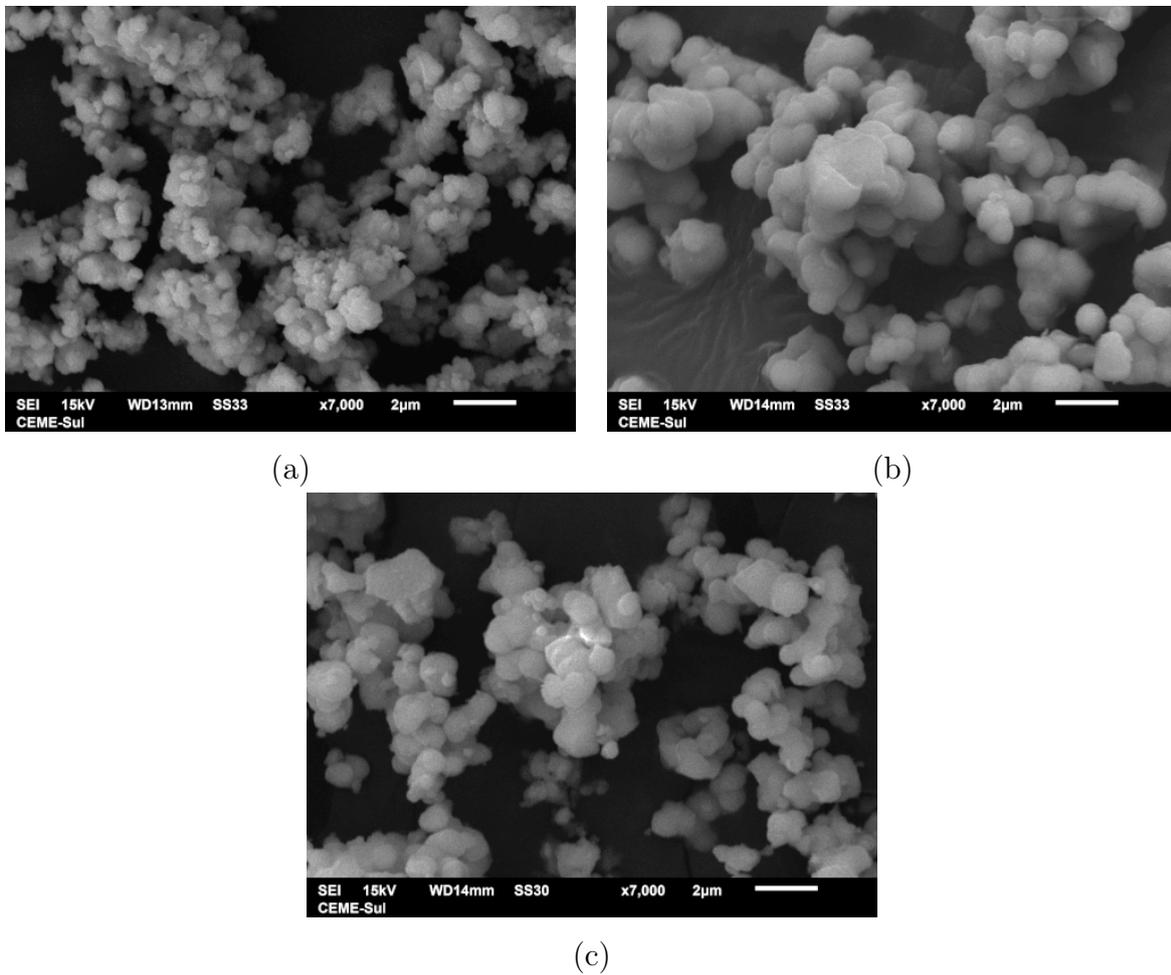


Figura 5.6 - Imagens da microscopia eletrônica de varredura, das amostras de titanato de zinco+cobalto tratadas termicamente em temperatura de 500°C, com 20% (a), 40% (b) e 60% (c) de cobalto.

#### 5.4 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para complementar os resultados obtidos pela Difração de Raios-X, e os resultados da análise das amostras de titanato de zinco são apresentados na figura 5.7. Os espectros mostram que a amostra sem tratamento térmico não apresenta modos ativos, um resultado que já era esperado, uma vez

que trata-se de um material amorfo. Além disso, no espectro da amostra que passou pelo tratamento térmico a 500°C, aparecem alguns modos, indicando um baixo grau de cristalinidade. Para amostras que foram submetidas a temperaturas superiores, há vários modos, indicando a presença do espinélio  $Zn_2TiO_4$ . Nas amostras submetidas a 600°C, 700°C e 800°C, os espectros são muito semelhantes, e muitos dos modos indicam a presença do espinélio  $Zn_2TiO_4$ , além de outros modos que indicam a presença do  $ZnTiO_3$  romboédrico complementando a discussão da análise de DRX, na qual alguns picos presentes nos difratogramas já indicavam a presença desta fase nos padrões de difração.

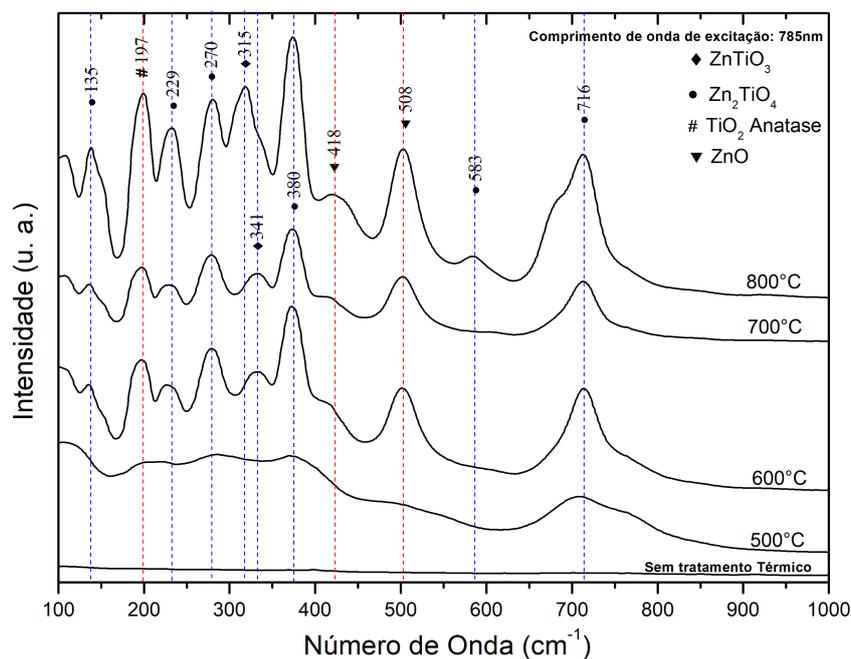


Figura 5.7 - Espectros Raman das amostras de titanatos de zinco separadas pela temperatura de tratamento térmico.

Além disso, também foi possível identificar a presença de traços do óxido de zinco ( $ZnO$ ) [166, 167] e da fase anatase do dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) [168]. Os modos ativos encontrados nos espectros raman são consistentes com a literatura e estão resumidos na tabela 5.1, com a identificação das fases e suas referências na literatura. No entanto, é importante observar a presença de um modo ativo localizado em  $685\text{ cm}^{-1}$ , presente na amostra tratada a 800°C, o qual não foi encontrado em nenhuma referência na literatura, indicando que pode haver distorções na estrutura do material.

Tabela 5.1 - Comparativo entre os modos Raman obtidos neste trabalho e as respectivas referências na literatura.

Amostra	Números de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )							
	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4$	Ref.	$\text{ZnTiO}_3$	Ref.	$\text{TiO}_2$	Ref.	ZnO	Ref.
600°C	135	[56]	341	[169]	197	[168]	418	[166]
	229	[170]	270	[171]			508	[167]
	380	[172]						
	716	[173]						
700°C	135	[56]	270	[171]			418	[166]
	229	[170]	341	[169]			508	[167]
	380	[172]						
	716	[173]						
	722	[174]						
800°C	135	[56]	270	[171]			418	[166]
	229	[170]	315	[175]			508	[167]
	380	[172]						
	583	[176]						
	716	[173]						

As referências utilizadas para comparar os resultados da espectroscopia Raman mostram que os espectros obtidos no presente trabalho são bem semelhantes aos obtidos por outros autores, mesmo estes não tendo utilizado o mesmo método de síntese. As congruências encontradas estão relacionadas principalmente aos modos ativos do espinélio  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , próximo aos  $720 \text{ cm}^{-1}$  [56, 170] e do titanato romboédrico  $\text{ZnTiO}_3$ , próximo aos  $270 \text{ cm}^{-1}$  [172]. Evidentemente os espectros não são idênticos aos referenciados na literatura, o que pode ser explicado pelo fato das amostras apresentarem predominantemente duas fases diferentes do titanato de zinco, além de modos ativos que indicam a presença de traços do ZnO e  $\text{TiO}_2$  [166–168], que não foram possíveis de se identificar por meio da Difração de Raios-X.

Os espectros das amostras que contém 20% de cobalto em sua composição são apresentados na figura 5.8, separadas pelo tratamento térmico dado às amostras, na faixa de 500 a 800°C, do mesmo modo das amostras que não contém cobalto na sua composição.

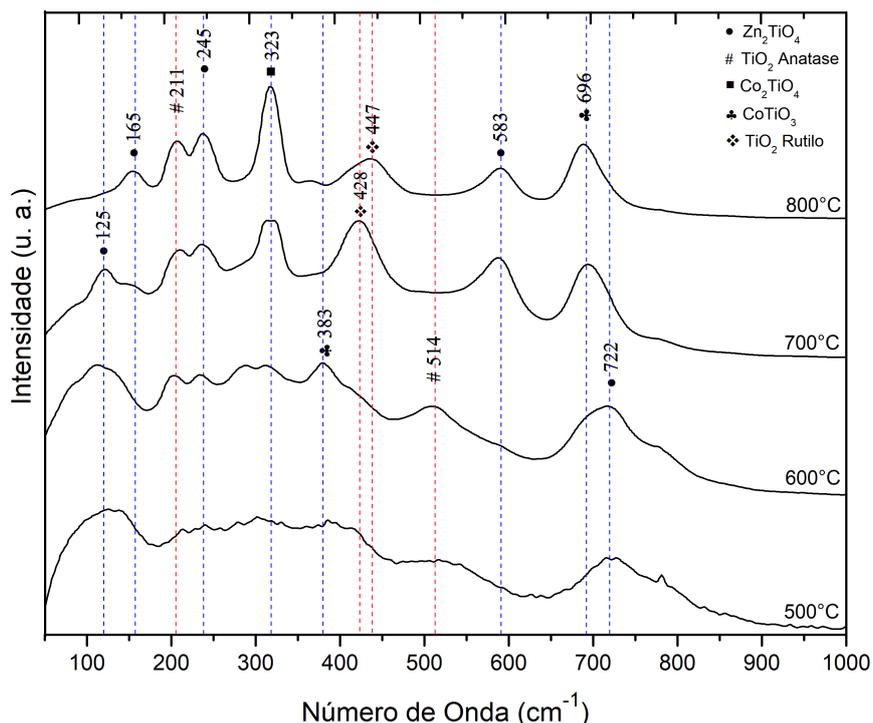


Figura 5.8 - Espectros Raman das amostras com adição de 20% de cobalto e submetidas ao tratamento térmico por 2h, separadas pela temperatura de tratamento térmico.

Nestas amostras, observam-se vários modos ativos que sugerem a presença dos titanatos  $ZnTiO_3$  e  $Zn_2TiO_4$  e, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, observam-se também modos que podem estar relacionados à presença dos titanatos de cobalto  $CoTiO_3$  e  $Co_2TiO_4$ , além de modos podem indicar a presença das fases rutilo e anatase do  $TiO_2$  [56, 108, 172, 176–182]. Os resultados da espectroscopia Raman, complementam os resultados obtidos com a técnica de DRX, indicando a possível presença de fases do cobalto, como o  $Co_2TiO_4$  e o  $CoTiO_3$  além da possibilidade da presença de traços da fase anatase do  $TiO_2$ , que não foram detectadas por meio de DRX. No entanto é preciso considerar a possibilidade de deslocamento dessas bandas, devido a inserção do cobalto na rede, uma vez que o recurso de simulações para comparação com os resultados obtidos, não foi realizado. Os números de onda onde estes modos ativos estão localizados, estão consistentes com a literatura e encontram-se resumidos e referenciados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Comparativo entre os modos Raman obtidos neste trabalho e as respectivas referências na literatura.

Amostra	Números de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )									
	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	Ref.	Co <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	Ref.	CoTiO <sub>3</sub>	Ref.	TiO <sub>2</sub> (A)	Ref.	TiO <sub>2</sub> (R)	Ref.
600°C	722	[172]			383	[179]	514	[182]		
							211	[177]		
700°C	125	[108]	323	[178]			211	[177]	428	[180]
	245	[56]								
800°C	583	[176]			696	[179]				
	165	[56]			696	[179]	211	[177]	447	[181]
	245	[56]	323	[178]						
	583	[176]								

Para as amostras que contém cobalto, quando comparadas aos perfis dos espectros obtidos nas referências, embora possam se encontrados os mesmos modos dos espectros obtidos pelo presente trabalho, tais referências apresentam perfis diferentes dos relacionados na figura 5.8. Isso pode ser explicado pelo fato de o material apresentar simultaneamente várias fases diferentes de óxidos envolvendo cobalto, titânio e zinco e, além disso, outros trabalhos já mostraram que o método de síntese HAM pode provocar pequenas distorções na estrutura do material [48].

Espectros Raman para amostras submetidas ao tratamento térmico com temperatura de 500°C, e com percentuais de 20, 40 e 60% de cobalto, são apresentados na Figura 5.9.

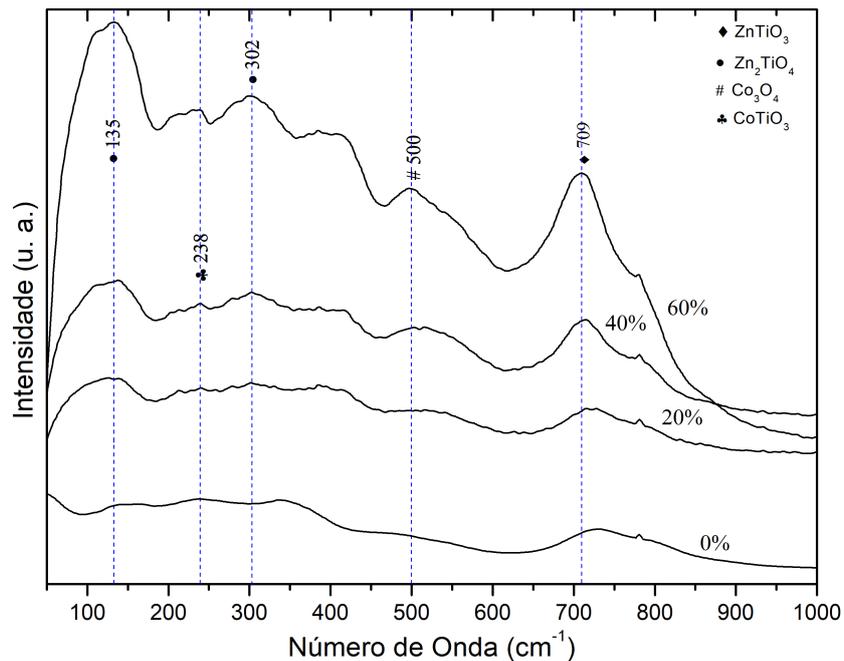


Figura 5.9 - Espectros Raman das amostras de titanatos de zinco+cobalto, com tratamento térmico a 500°C, separadas pelo percentual de cobalto em cada amostra.

Na amostra que não contém cobalto, poucos modos ativos são observados, como pôde ser visto na Figura 5.7. Com a adição de cobalto, foi possível identificar outros modos que podem indicar a presença do CoTiO<sub>3</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, além da formação do espinélio Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, mas podem também indicar um deslocamento dos modos em função da inserção de cobalto na rede. O modo ativo em torno dos 750cm<sup>-1</sup>, comum a todos os espectros da Figura 5.9, refere-se ao substrato utilizado para as medidas, e deve ser desconsiderado. Embora apresentem poucos modos, os espectros da Figura 5.9 permitem identificar modos que possam estar relacionados às fases do titanato de cobalto, cuja presença não foi possível de ser determinada por DRX. A tabela 5.3 mostra a comparação entre os picos dos espectros da Figura 5.9 e as respectivas referências na literatura

Tabela 5.3 - Comparativo entre os modos Raman obtidos neste trabalho e as respectivas referências na literatura para as amostras acrescidas de cobalto, termicamente tratadas a 500°C por 2h.

Amostra	Números de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )							
	$\text{Zn}_2\text{TiO}_4$	Ref.	$\text{ZnTiO}_3$	Ref.	$\text{CoTiO}_3$	Ref.	$\text{Co}_3\text{O}_4$	Ref.
20% Co	135	[56]	709	[183]	238	[184]		
	302	[169]						
40% Co	135	[56]	709	[183]	238	[184]	500	[185]
	302	[169]						
60% Co	135	[56]	709	[183]	238	[184]	500	[185]
	302	[169]						

Analisando os espectros como um todo, também é possível observar que a adição de cobalto fez com que as amostras respondessem de formas bem diferentes ao tratamento térmico. Isso indica que a adição de cobalto pode ter uma influência na estrutura, o que não foi possível determinar apenas por DRX.

Por fim, da mesma forma que os espectros da Figura 5.8 os espectros da Figura 5.9, também apresentam perfil diferente dos espectros disponíveis na literatura e utilizados para comparar os picos. Além de apresentar baixo grau de cristalinidade e picos referentes a várias fases de óxidos envolvendo titânio, zinco e cobalto, não há na literatura, até o presente momento, trabalhos que utilizem a mesma metodologia de adição de cobalto aos titanatos de zinco, bem como nas mesmas proporções que as apresentadas pelo presente trabalho, fatos que podem explicar a diferença entre tais perfis.

## 5.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os resultados da espectroscopia de fotoluminescência para as amostras de titanato de zinco estão organizados na Figura 5.10, em que as respostas fotoluminescentes estão organizadas de acordo com a temperatura de tratamento térmico dada a cada amostra. A amostra sem tratamento térmico, assim como a que foi submetida a 500°C, praticamente não possui atividade fotoluminescente para os comprimentos de onda na região do visível.

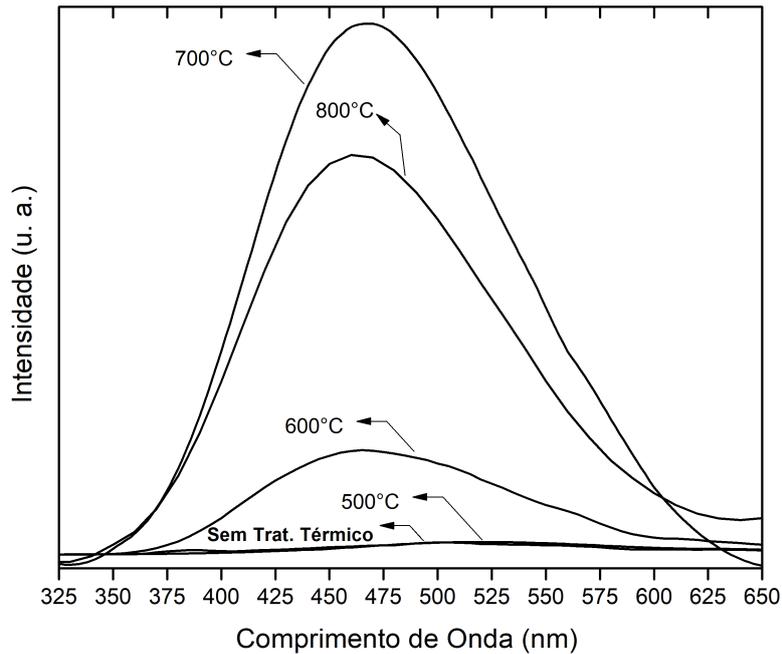


Figura 5.10 - Respostas fotoluminescentes das amostras do titanato de zinco submetidas ao tratamento térmico a temperatura de 500 a 800°C, por 2h.

As outras amostras mostram uma resposta fotoluminescente nesta região espectral, mais especificamente em torno de 475nm. Tal resultado pode estar relacionado ao fato de que a significativa cristalização do material começa a 600°C para a temperatura do tratamento térmico, onde ocorre a formação da fase cúbica do  $ZnTiO_3$ . Particularmente, a amostra tratada a 700°C tem o pico mais pronunciado. Acredita-se que isso possa estar relacionado à intensificação da cristalização do material, principalmente devido à intensificação da fase cúbica de  $ZnTiO_3$ , que passa a ser predominante a 700°C. A 800°C a formação de  $ZnTiO_3$  romboédrico se intensifica, reduzindo a fotoluminescência. Uma conclusão importante para esta análise é que a amostra submetida à menor temperatura de tratamento térmico, foi a que apresentou o melhor resultado para a aplicação que se propõe o presente trabalho. A baixa resposta fotoluminescente é uma característica importante para aplicação em CSSC's, uma vez que uma menor recombinação eletrônica é esperada neste caso.

A Figura 5.11 ilustra resultados de espectroscopia de fotoluminescência para as amostras de titanato de zinco com adição de cobalto

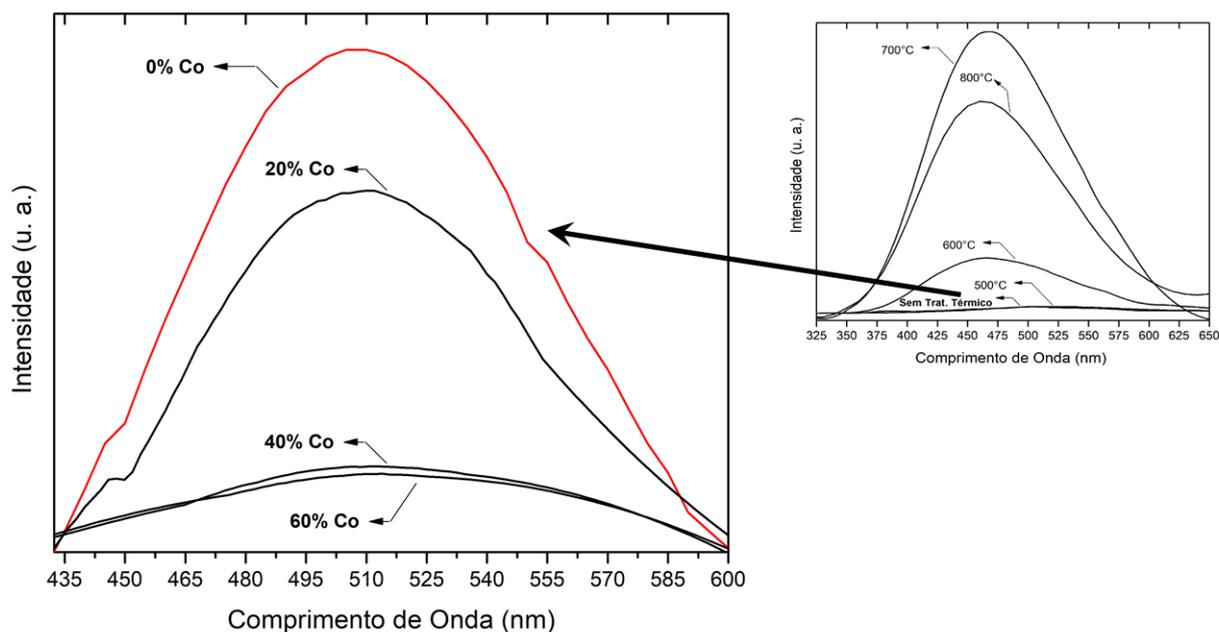


Figura 5.11 - Respostas fotoluminescentes das amostras do titanato de zinco + cobalto submetidas ao tratamento térmico a temperatura de 500°C por 2h, com o detalhe da amostra com 0% de cobalto, correspondente a amostra de 500°C da Figura 5.10

A amostra que não contém cobalto, é a que produziu a menor resposta fotoluminescente nos espectros da figura 5.10, indicando que a adição de cobalto diminuiu drasticamente a resposta fotoluminescente das amostras como mostram os espectros da Figura 5.11. Um dos motivos, pode estar ligado a desordem na estrutura do material, causada pela adição de cobalto, uma vez que quanto maior a adição de cobalto, menor a resposta fotoluminescente. Este resultado indica que a adição de cobalto torna o material com maior potencial de aplicação como fotoeletrodo em CSSC's, e sem a necessidade de elevar o tempo e/ou a temperatura de tratamento térmico, mantendo eficiência do método de síntese.

## 5.6 Espectroscopia de UV-visível

A determinação do valor de *band gap* foi feita a partir da medida da reflectância difusa com posterior cálculo do *band gap* a partir da metodologia de Kubelka-Munk [159], conforme discutido na seção 4.2.6. Na Figura 5.12 é mostrada uma comparação do espectro UV-visível entre a amostra submetida ao tratamento térmico a temperatura de 500°C com a amostra sem tratamento térmico e com as amostras submetidas a temperaturas superiores. Os resultados mostram que o menor valor de *band gap* é obtido para a amostra

submetida a temperatura de 500°C ( $gap \approx 3,71$  eV). Com o incremento da temperatura, os valores do *band gap* aumentaram até 3,85 eV (amostra tratada a 800°C), valor próximo ao obtido para a amostra sem tratamento térmico.

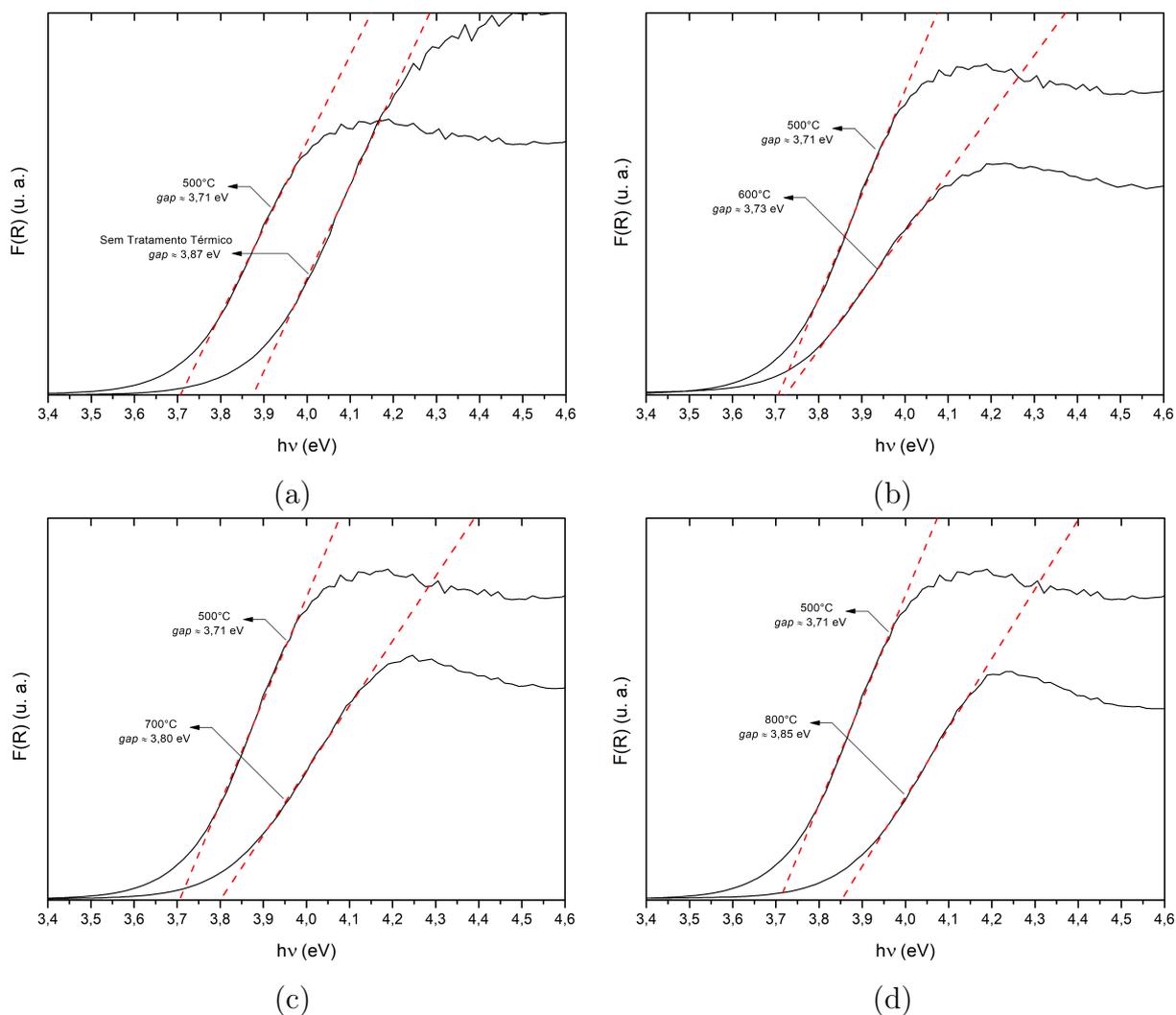


Figura 5.12 - Comparação do cálculo do *band gap* entre as amostras: sem tratamento térmico e submetidas a tratamento térmico de 500°C (a); 500°C e 600°C (b); 500°C e 700°C (c); 500°C e 800°C (d).

Quando a amostra aquecida a 500°C é comparada com a amostra sem tratamento térmico, conforme a Figura 5.12(a), nota-se que a energia do *band gap* é maior na amostra não tratada. O mesmo se repete com as figuras 5.12(b), 5.12(c) e 5.12(d) indicando que, dentre as amostras que não contém cobalto, a menor temperatura de tratamento térmico possibilitou a obtenção de um material com cristalinidade suficiente para que suas pro-

priedades elétricas sejam motivadoras para sua aplicação como semicondutor, em especial para aplicação em CSSC's.

A Figura 5.13 compara os espectros das amostras, com base na adição de cobalto em cada uma. Os resultados mostram que o menor *gap* obtido é para a amostra contendo 60% de cobalto ( $gap \approx 2,56$  eV). Conforme a porcentagem de cobalto diminui, os valores de *band gap* aumentam até 3,71eV (amostra que não contém cobalto).

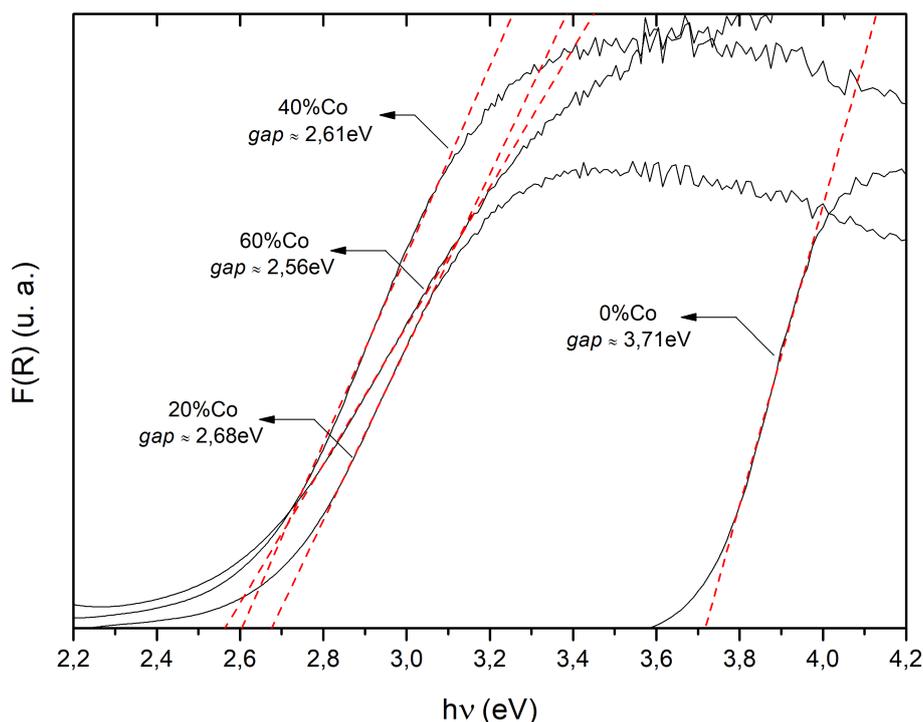


Figura 5.13 - Comparação do cálculo do *band gap* entre as amostras com 0, 20, 40 e 60% de cobalto.

Os resultados obtidos demonstram que a adição de cobalto reduziu os valores de energia de *gap* do titanato de zinco ficando abaixo do valor de semicondutores bem conhecidos, como  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , por exemplo [110, 186], e de outros materiais como o  $\text{BaTiO}_3$ , testado em CSSC's, mas que apresenta *band gap* de 3,2 eV [30, 187].

A literatura relata que o valor do *band gap* depende da presença de vacâncias de oxigênio, bem como de níveis intermediários de energia no material [160, 188, 189]. Esses fatores dependem do grau de organização da estrutura e da formação das fases intermediárias do material. Para o caso das amostras sem cobalto, a estrutura torna-se mais cristalina com o aumento da temperatura do tratamento térmico, e as fases intermediárias desaparecem, aumentando o *gap* [65, 190]. Já a adição de cobalto parece promover

desordem na estrutura que reduz a energia do *band gap* [190]. Isto indica que a adição de cobalto ao titanato de zinco, com tratamento térmico a 500°C por duas horas resultou em um material com melhores propriedades ópticas no que diz respeito à sua aplicação como semicondutor, principalmente em células solares sensibilizadas por corante.

## 5.7 Caracterização das Células Solares

Para verificação do método de construção, foi confeccionada uma CSSC com semicondutor de  $\text{TiO}_2$  comercial ( $\text{TiO}_2$  - P25<sup>®</sup>), sensibilizada pelo corante N3<sup>®</sup>, a base de rutênio. A Figura 5.14, mostra a curva  $J \times V$  da célula construída com  $\text{TiO}_2$ , utilizada como controle.

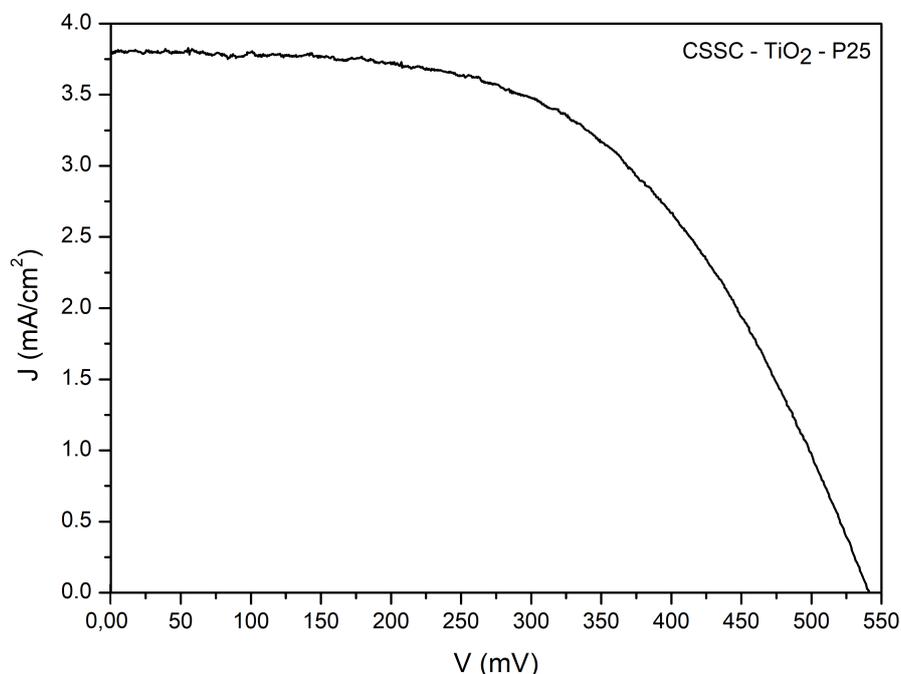


Figura 5.14 - Curva  $I \times V$  para a CSSC de controle, com semicondutor de  $\text{TiO}_2$  P25.

Os parâmetros fotovoltaicos medidos na presença de radiação solar estão organizados na tabela 5.4, assim como os valores obtidos para o Fator de Preenchimento, que foram calculados com base na equação 3.4. Para efeito de nomenclatura, as CSSC's ZTO800, ZTO700, ZTO600 e ZTO500, referem-se ao titanato de zinco com tratamento térmico na temperatura indicada. As células ZTO+20%Co, ZTO+40%Co e ZTO+60%Co, referem-se a amostra com tratamento térmico a 500°C, com o percentual de cobalto indicado.

Tabela 5.4 - Parâmetros fotovoltaicos de CSSC's confeccionadas em titanato de zinco e titanato de zinco+cobalto

Célula	$V_{OC}$ (mV)	$J_{SC}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Fator de Preenchimento (%)
ZTO500	0	0	0
ZTO600	0	0	0
ZTO700	0	0	0
ZTO800	0	0	0
ZTO+20Co	600	11,7	15,1
ZTO+40Co	450	40,6	13,9
ZTO+60Co	500	86,4	23,9

As células construídas com titanato de zinco, sensibilizadas com o corante N3<sup>®</sup>, sem cobalto, não apresentaram resposta fotovoltaica. Após a sensibilização, a solução de corante apresentou sinais de ter reagido com o filme, apresentando uma coloração "esbranquiçada". Mesmo o filme tendo aparência de estar adsorvido ao corante, a falta de resposta fotovoltaica, leva a crer que essa aparente reação possa ter levado a uma baixa (ou nenhuma) adsorção do corante ao filme e a consequente ausência de resposta fotovoltaica. Já as células contendo cobalto que não foram sensibilizadas por corante, apresentaram respostas fotovoltaicas. No entanto, um cálculo de eficiência ( $\eta$ ) seria irrelevante, devido aos baixos valores obtidos para os parâmetros fotovoltaicos, que levaria a um resultado de eficiência na ordem de centésimos de percentual, mesmo para a célula com melhores resultados.

A Figura 5.15 mostra as curvas  $J \times V$  de cada célula, separadas pelo percentual de cobalto em cada uma.

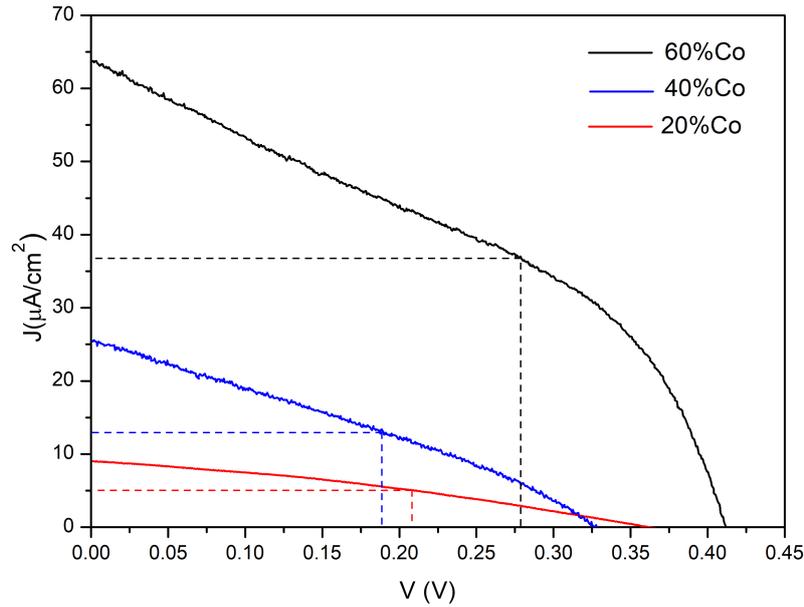


Figura 5.15 - Curva  $J \times V$  das CSSC's, com semicondutor de titanato de zinco+cobalto, separadas pelo percentual de cobalto em cada célula.

Mesmo que as amostras com acréscimo de cobalto tenham apresentado valores de *band gap* bem menores que as amostras que não contém cobalto na composição, os valores dos parâmetros fotovoltaicos obtidos foram pouco expressivos, quando comparados a outros trabalhos envolvendo CSSC's, inclusive os que utilizaram titanatos de zinco [37]. Sugere-se que isso possa estar ligado à baixa aderência ao FTO apresentada pelos filmes das amostras com cobalto. Com o aumento do percentual de cobalto em cada amostra, os valores de  $J_{SC}$  e  $V_{OC}$  se tornam melhores, assim como o fator de preenchimento. A CSSC com 60% de cobalto na composição tem os melhores resultados, fato que já era esperado, uma vez que esta foi a amostra que apresentou o menor valor de *band gap*.

A amostra que contém 20% de cobalto foi a que apresentou os menores valores para  $J_{SC}$  e  $V_{OC}$ , e também o menor fator de preenchimento. No entanto, os valores apresentados nesta seção são comparáveis a outros trabalhos que relatam CSSC's sem a utilização de corante [187] logo, mesmo que pouco expressivos quando comparados a outros estudos envolvendo novos materiais para CSSC's [28, 29] incluindo o titanato de zinco [37], os resultados indicam que a adição de cobalto foi capaz de sensibilizar o titanato de zinco, abrindo caminho para estudos que possibilitem a sensibilização deste e de outros semicondutores por outros materiais de baixo custo, os quais possam substituir os corantes tradicionais como o N3<sup>®</sup> que possuem custo elevado e estão sujeitos a degradação rápida, diminuindo a vida útil das células. Além disso, a utilização de cobalto tem mostrado

sucesso na aplicação em CSSC's, com diversos trabalhos relatando a melhora nas propriedades de componentes das CSSC's, como o contra-eletródo [137,191], eletrólito [192–194] e, com os resultados do presente trabalho, reforçam os resultados de trabalhos anteriores, que já mostraram a contribuição da dopagem com cobalto no aumento da performance nas CSSC's [195,196], mostrando potencial para aplicação em fotoeletrodos, o que abre espaço para mais pesquisas envolvendo a sensibilização das CSSC's através da adição de cobalto no fotoeletrodo.

Além disso, a combinação de zinco e cobalto já foi testada em outros trabalhos envolvendo CSSC's [196] e, quando os resultados de *band gap* são comparados com o do presente trabalho observa-se que o método adotado aqui foi capaz de obter um valor de 2,56eV, menor e por método de síntese mais simples do que outros resultados apresentados pela literatura [196,197]. No entanto, as respostas fotovoltaicas relatadas pela literatura são melhores que as obtidas aqui, o que leva a crer que é necessário avaliar, principalmente, a metodologia de montagem das células, em especial no que diz respeito à deposição do filme e à preparação da pasta, dada a baixa aderência ao FTO relatada aqui. Porém, o resultado positivo da sensibilização do semicondutor por cobalto nas células motiva a realização de estudos mais aprofundados sobre o tema, na direção da sensibilização de CSSC's por cobalto.

## 6 CONCLUSÕES

Associando a descrição da metodologia de síntese com os resultados das caracterizações, foi possível concluir que o método Hidrotérmico Assistido por Microondas mostrou rapidez e eficiência na síntese dos titanatos de zinco, e na síntese de titanato de zinco+cobalto. Mesmo havendo a necessidade de um tratamento térmico após a síntese, a temperatura e o tempo necessários à cristalização foram inferiores ao reportado pela literatura e o material obtido foi bastante homogêneo, mesmo apresentando alguns aglomerados, como mostraram as imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura, tanto para as amostras com, quanto para as amostras sem adição de cobalto.

Por meio de Difração de Raios-X, foi possível observar a formação de uma fase cúbica tipo espinélio do  $\text{ZnTiO}_3$  nas amostras sem adição de cobalto. Outros trabalhos citados, já haviam determinado que a formação das fases do titanato de zinco estariam ligadas diretamente à temperatura utilizada para o tratamento térmico, indicando mudanças na estrutura a partir dos  $600^\circ\text{C}$ . O  $\text{ZnTiO}_3$  cúbico é considerado metaestável pela literatura mas, diferente do relatado por outros trabalhos citados, se manteve como fase predominante e estável até a temperatura de  $800^\circ\text{C}$ , indicando uma propriedade estrutural ligada ao método de síntese HAM.

Ainda nas amostras sem cobalto, a espectroscopia Raman mostrou modos ativos ligados a formação do espinélio  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , indicando que a formação de  $\text{ZnTiO}_3$  é parte da estrutura de  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , conforme relatado na literatura. Além disso, a temperatura de tratamento térmico relatada na literatura para a formação desta fase, é maior que a relatada pelo presente trabalho.

A Difração de Raios-X, das amostras com adição de cobalto demonstrou que o cobalto não alterou a estrutura das amostras submetidas a  $500^\circ\text{C}$ . Temperaturas superiores foram testadas para amostras com 20% de cobalto, mas as mudanças detectadas nos difratogramas foram muito sutis, demonstrando que o cobalto favoreceu a formação da fase romboédrica do  $\text{ZnTiO}_3$ , além de serem detectados picos que indicam traços da presença do  $\text{TiO}_2$  (rutilo) e do titanato de zinco  $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ . No entanto, há indícios da formação de fases do cobalto como o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e o  $\text{CoTiO}_3$  romboédrico que só foram identificadas pela espectroscopia Raman, a qual também indicou a provável presença de traços das fases do  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnTiO}_3$  e  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , nas amostras que foram submetidas ao tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$ . Nas amostras com 20% de cobalto e que foram submetidas a temperaturas superiores, foi possível observar a presença do  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  e  $\text{CoTiO}_3$ , indicando que a adição de cobalto causou maior influência da temperatura na formação das fases, em especial na formação dos óxidos de cobalto.

Em relação às propriedades ópticas, entre as amostras sem cobalto, a amostra com tratamento térmico a 500°C apresenta a menor fotoluminescência, indicando que elétrons após a excitação são mais estáveis e podem participar da fotocorrente se for gerada uma diferença de potencial, em vez de participar do processo de recombinação, que seria representado pela alta emissão fotoluminescente. A resposta fotoluminescente foi ainda menor nas amostras que contém cobalto. Dessa forma, as amostras com adição de cobalto são as melhores candidatas a aplicação em CSSC's, fato que é suportado pelos menores *band gaps* obtidos, permitindo a fotoexcitação de elétrons menos energéticos. No entanto, é importante que os *gaps* não sejam interpretados como transições diretas devido aos muitos estados localizados nos *gaps* denotado pelo declive presente nas absorções UV-visível.

A adição de cobalto promoveu a redução drástica da energia de *band gap*, de 3,71eV (o menor valor para as amostras sem cobalto) para 2,68eV com a adição do menor percentual de cobalto. Esse valor é menor do que os obtidos para semicondutores bem conhecidos como o TiO<sub>2</sub>, e foi possível ainda reduzir a 2,56eV com adição de 60% de cobalto na amostra. As CSSC's fabricadas com as amostras com 0% de cobalto não foram capazes de produzir respostas fotovoltaicas quando sensibilizadas com o corante N3<sup>®</sup>. Além disso apresentaram sinais de uma reação com o corante que provavelmente dificultou sua adsorção ao filme, o que pode justificar a ausência de respostas fotovoltaicas.

Já as CSSC's fabricadas com as amostras com 20, 40 e 60% de cobalto, mostraram respostas fotovoltaicas que melhoraram com o aumento do percentual de cobalto. Isso indica que o cobalto foi capaz de sensibilizar o titanato de zinco, mesmo que os parâmetros fotovoltaicos obtidos tenham sido pouco expressivos, mostrando que o cobalto pode sensibilizar, não apenas o titanato de zinco, mas outros semicondutores utilizados em CSSC's. A utilização de cobalto em CSSC's já é conhecida na literatura, mas seu uso como sensibilizador, substituindo os corantes usuais em CSSC's, não foi relatada. Os resultados obtidos aqui, abrem caminho para outras propostas de sensibilização em CSSC's, possibilitando a obtenção de dispositivos menos suscetíveis a degradação que ocorre nas células que utilizam corantes e, com isso, obter células de maior vida útil, mantendo o baixo custo e a simplicidade de construção.

## Perspectivas Futuras

Os titanatos de zinco mostram-se como compostos com grande versatilidade de aplicação. O baixo *band gap* obtido nas amostras de titanato de zinco+cobalto motiva o uso deste material em outras aplicações. Assim, são possíveis as perspectivas:

- avaliação do potencial fotocatalítico do material obtido;
- estudos de superfície para a melhora na aderência dos filmes ao FTO
- a sensibilização de outros semicondutores utilizados em CSSC's, através da utilização de cobalto em substituição aos corantes tradicionais.



## A APÊNDICE A - MONTAGEM DAS CÉLULAS

### A.1 Lavagem dos Substratos

A primeira etapa da montagem das células é feita com a lavagem dos substratos de vidro revestidos com filme de FTO. Isso é feito com três etapas de banho em ultrassom, com oito minutos cada: a primeira com uma solução de 1% de detergente neutro Dynamitec<sup>®</sup> em água destilada, a segunda somente com água destilada, e a terceira com etanol 99,9%, como mostra a figura A.1.



Figura A.1 - Lavagem dos eletrodos em banho de ultrassom.

Após essa lavagem os substratos são secos com fluxo de Nitrogênio.

### A.2 Contra-eletrodo com filme de platina

O contra-eletrodo possui dois pequenos orifícios com 1mm de diâmetro cada, que serão utilizados para a inserção do eletrólito. Sobre ele é depositado de um filme de platina sobre o filme do FTO. Para tal, com a utilização de um pincel, aplica-se uma camada de uma solução de ácido cloro-platínico ( $H_2PtCl_6$ ) 5mM em isopropanol, e em seguida o substrato é levado ao forno tubular, para ativação da platina, a temperatura de 385°C, por 10 minutos, com rampa de aquecimento de 5°C/min. O tempo total é de cerca de 82 minutos. Após o resfriamento natural, a temperatura ambiente, o procedimento é repetido, para aplicação de uma segunda camada de platina.

### A.3 Foto-eletrodo com filme do material semicondutor

A confecção do fotoeletrodo, é iniciada pela etapa de preparação de uma pasta do material sintetizado usando:

- 50mg do material sintetizado;
- 3 $\mu$ l de etileno-glicol;
- 2 $\mu$ l de Triton-X<sup>®</sup>;
- 20 $\mu$ l de etanol 99,9%.

Os reagentes listados acima são misturados em um eppendorf, com o auxílio de um agitador Vortex, e encaminhados para dispersão no ultrassom até obter-se uma pasta homogênea.

Em seguida, a deposição desta pasta sobre o FTO, é feita utilizando a metodologia *Doctor-blade*, de modo que uma área de 1cm<sup>2</sup> é delimitada sobre o FTO (como mostra a figura A.2), usado uma fita adesiva, a qual também mantém o substrato fixo e permite uma espessura uniforme do filme. Sobre essa área é aplicada uma pequena quantidade da pasta, utilizando um bastão de vidro que é movido levemente sobre a área delimitada, a fim de espalhar o material uniformemente por toda a área delimitada.

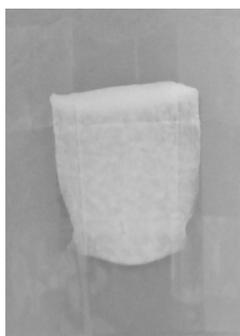


Figura A.2 - Deposição do filme semicondutor no substrato.

Após alguns minutos, o fotoeletrodo é encaminhado para a sinterização em forno tipo mulha, pré-aquecido a 125°C, mantendo-se nessa temperatura por 10 minutos. Após esse tempo a temperatura do forno é elevada para 450°C, de modo que, após estabilizada nessa patamar, é mantida assim por 30 minutos; o forno é então desligado, e aguarda-se o resfriamento natural, a temperatura ambiente.



Figura A.3 - Sinterização do filme em forno tipo mufla.

#### A.4 Fotossensibilização do Foto-eletrodo

As células em que o fotoeletrodo é do semicondutor de titanato de zinco, passa pela etapa de sensibilização por corante, ou fotossensibilização. Para isso o filme semicondutor já depositado foi mergulhado no corante rutênio N-3, e mantido na solução, em recipiente selado e ao abrigo da luz, por 24h. Após esse período o eletrodo é retirado e o corante adere ao filme, como mostra a Figura A.4

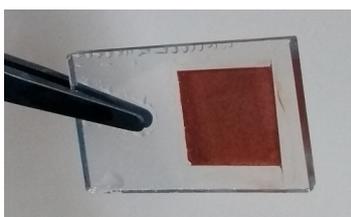


Figura A.4 - Fotoeletrodo, após procedimento de fotossensibilização.

Nas células em que o fotoeletrodo é composto por titanato de zinco+cobalto, a etapa de fotossensibilização é dispensada.

#### A.5 Montagem

Após as etapas de confecção dos componentes do dispositivo, estes são unidos, formando as CSSC's. A sequência de montagem é ilustrado pelo esquema da figura A.5:

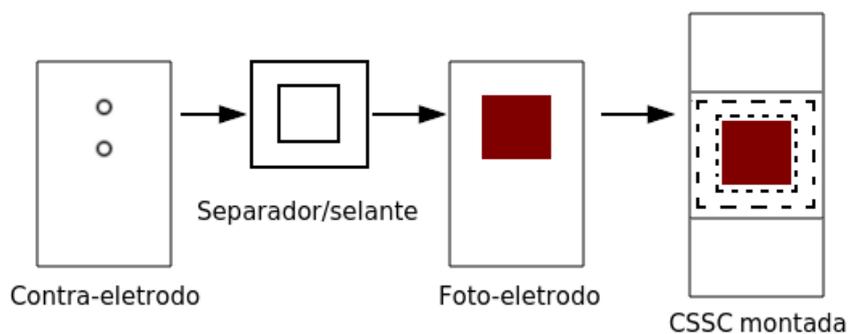


Figura A.5 - Ilustração esquemática da montagem das células.

O separador foi fabricado a partir do recorte de uma lâmina de retroprojeter, com uma janela de  $1 \times 1$ cm, formando uma câmara a qual o filme semicondutor fica acondicionado. O conjunto é então selado com a utilização de cola epóxi.

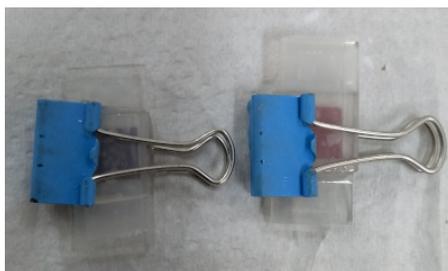


Figura A.6 - Procedimento de fixação das partes da célula e selagem com cola epóxi.

Após a secagem da cola, o procedimento de montagem está concluído e o eletrólito de iodo (iodeto/tri-iodeto) é inserido através dos orifícios do contra-eletrodo, com o uso de uma seringa. O procedimento de montagem das células com o material titanato de zinco+cobalto, compreende as mesmas etapas, com exceção da fotossensibilização. A aparência final das células com os diferentes percentuais de cobalto, está na imagem da Figura A.7

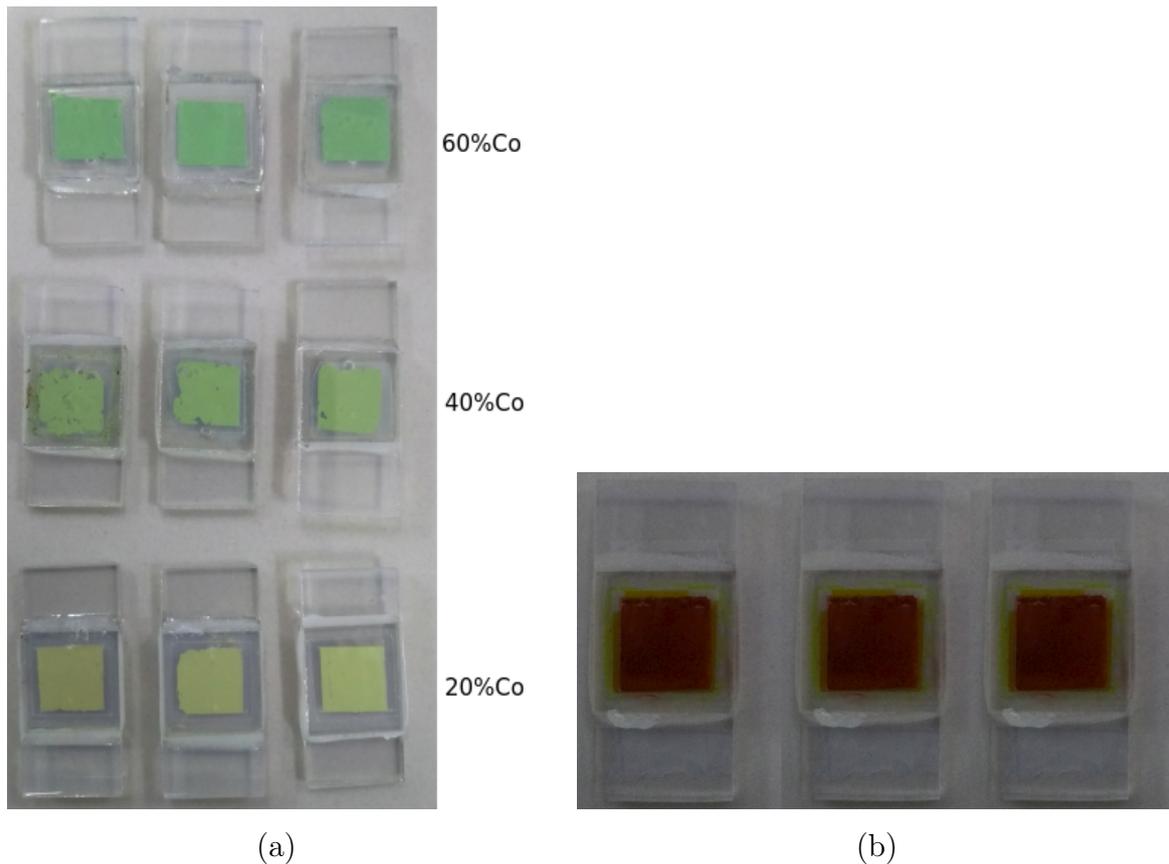


Figura A.7 - Aparência final das células: (a) com semicondutor de titanato de zinco+cobalto, com indicação do percentual de cobalto em cada uma e (b) com semicondutor de titanato de zinco fotossensibilizada.

Para efeito de comparação com as células construídas com os semicondutores de titanato de zinco e titanato de zinco+cobalto, foi confeccionada uma CSSC com as mesmas características das células de Graetzel [23], usando como semicondutor o dióxido de titânio comercial, ( $\text{TiO}_2$  - P25 Aldrich<sup>®</sup>).



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] QAZI, A.; HUSSAIN, F.; RAHIM, N. A.; HARDAKER, G.; ALGHAZZAWI, D.; SHABAN, K.; HARUNA, K. Towards sustainable energy: a systematic review of renewable energy sources, technologies, and public opinions. **IEEE Access**, IEEE, v. 7, p. 63837–63851, 2019. 27
- [2] BHOWMIK, C.; BHOWMIK, S.; RAY, A.; PANDEY, K. M. Optimal green energy planning for sustainable development: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 71, p. 796–813, 2017. 27
- [3] TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORINI, R. Matriz energética brasileira: uma prospectiva. **Novos estudos CEBRAP**, SciELO Brasil, n. 79, p. 47–69, 2007. 27
- [4] RODRIGUES, L. B.; PEROBELLI, F. F. C.; VASCONCELOS, S. Geração de energia eólica no brasil: um investimento viável? **Revista Brasileira de Economia de Empresas**, v. 17, n. 2, 2017. 27
- [5] GORAYEB, A.; BRANNSTROM, C. Caminhos para uma gestão participativa dos recursos energéticos de matriz renovável (parques eólicos) no nordeste do brasil. **Mercator (Fortaleza)**, SciELO Brasil, v. 15, n. 1, p. 101–115, 2016. 27
- [6] BARROS, E. A. A.; BARROS, M. M. A. F.; BARBOSA, J. R. Impactos ambientais do ciclo de vida de turbinas eólicas no estado do ceará. **REVISTA DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA**, v. 12, n. 1, 2020. 27
- [7] ENERGÉTICA, E. de P. **Balanco Energético Nacional 2019: Ano Base 2018 Relatório Síntese BEN 2019**. 2019. Acessado em 14 de novembro de 2019. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-377/topico-470/Relat%C3%B3rio%20S%C3%ADntese%20BEN%202019%20Ano%20Base%202018.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2019. 17, 27, 28
- [8] REPÚBLICA, P. da. **Lei 10.438, de 26 de abril 2002, com modificações inseridas pela Lei 10.762 de 11 de novembro de 2003**. 2003. Acessado em 3 de fevereiro de 2020. Disponível em: <[https://eletrobras.com/pt/AreasdeAtuacao/programas/proinfa/10438\\_10762.pdf](https://eletrobras.com/pt/AreasdeAtuacao/programas/proinfa/10438_10762.pdf)>. Acesso em: 3 fev. 2020. 28
- [9] TIBA, C. **Atlas solarimétrico do Brasil: banco de dados terrestre**. [S.l.]: UFPE, 2000. Executado pelo grupo de pesquisas em fontes alternativas de energia da

UFPE, Centro de Pesquisas em Energia Elétrica CEPEL/ELETROBRAS, e Companhia Hidro Elétrica do São Francisco. 28

- [10] ISE, w. s. o. P. G. Fraunhofer Institute for S. E. S. **Photovoltaics Report 2019**. 2019. Acessado em 08 de janeiro de 2020. Disponível em: <<https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>>. Acesso em: 08 jan. 2020. 28
- [11] SOLARGIS Bankable Solar data for better decisions. Acessado em 12 de dezembro de 2019. Disponível em: <<https://solargis.com/maps-and-gis-data/overview>>. Acesso em: 13 dez. 2019. 17, 29
- [12] BECQUEREL, A.-E. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. **Comptes rendus de l'Académie des Sciences**, v. 9, n. 145, p. 1, 1839. 29
- [13] FRITTS, C. E. On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use. **American Journal of Science**, American Journal of Science, n. 156, p. 465–472, 1883. 29
- [14] CHAPIN, D. M.; FULLER, C.; PEARSON, G. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 25, n. 5, p. 676–677, 1954. 29, 39, 40
- [15] CHILVERY, A. K.; BATRA, A. K.; YANG, B.; XIAO, K.; GUGGILLA, P.; AGGARWAL, M. D.; SURABHI, R.; LAL, R. B.; CURRIE, J. R.; PENN, B. G. Perovskites: transforming photovoltaics, a mini-review. **Journal of Photonics for Energy**, International Society for Optics and Photonics, v. 5, n. 1, p. 057402, 2015. 17, 30, 39
- [16] FANG, P.; EPHRATH, L.; NOWAK, W. Polycrystalline silicon films on aluminum sheets for solar cell application. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 25, n. 10, p. 583–584, 1974. 30
- [17] CHU, T.; LIEN, J.; MOLLENKOPF, H.; CHU, S.; HEIZER, K.; VOLTMER, F.; WAKEFIELD, G. Polycrystalline silicon solar cells on low cost foreign substrates. **Solar Energy**, Elsevier, v. 17, n. 4, p. 229–235, 1975. 30
- [18] UDA, H.; TANIGUCHI, H.; YOSHIDA, M.; YAMASHITA, T. Polycrystalline thin film CdS/CdTe solar cells. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 17, n. 3, p. 585, 1978. 30, 39

- [19] CONTRERAS, M.; TUTTLE, J.; DU, D.; QI, Y.; SWARTZLANDER, A.; TENNANT, A.; NOUFI, R. Graded band-gap Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> thin-film solar cell absorber with enhanced open-circuit voltage. **Applied physics letters**, American Institute of Physics, v. 63, n. 13, p. 1824–1826, 1993. 30, 39
- [20] GABOR, A. M.; TUTTLE, J. R.; ALBIN, D. S.; CONTRERAS, M. A.; NOUFI, R.; HERMANN, A. M. High-efficiency CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells made from (In<sub>x</sub>, Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursor films. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 65, n. 2, p. 198–200, 1994. 30, 39
- [21] SHARMA, S.; JAIN, K. K.; SHARMA, A. et al. Solar cells: in research and applications—a review. **Materials Sciences and Applications**, Scientific Research Publishing, v. 6, n. 12, p. 1145, 2015. 30
- [22] HIRAMOTO, M.; FUJIWARA, H.; YOKOYAMA, M. Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments. **Applied physics letters**, American Institute of Physics, v. 58, n. 10, p. 1062–1064, 1991. 30
- [23] O’RDGAN, B.; GRATZEL, M. A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal tio<sub>2</sub>. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737–739, 1991. 30, 39, 42, 70, 103
- [24] BIREL, Ö. An overview on the some phenothiazine derivative molecules used in organic dye-sensitized solar cells. **Electronic Journal of Vocational Colleges**, p. 89–98, 2015. 30
- [25] SHARMA, G.; DAPHNOMILI, D.; ANGARIDIS, P. A.; BISWAS, S.; COUTSOLELOS, A. Effect of thiourea incorporation in the electrolyte on the photovoltaic performance of the dssc sensitized with pyridyl functionalized porphyrin. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 102, p. 459–465, 2013. 30
- [26] APOSTOLOPOULOU, A.; KARAGEORGOPOULOS, D.; RAPSOMANIKIS, A.; STATHATOS, E. Dye-sensitized solar cells with zinc oxide nanostructured films made with amine oligomers as organic templates and gel electrolytes. **Journal of Clean Energy Technologies**, v. 4, n. 5, p. 311–315, 2016. 30
- [27] MATHEW, S.; YELLA, A.; GAO, P.; HUMPHRY-BAKER, R.; CURCHOD, B. F.; 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**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 242, 2014. 30, 42

- [28] SURESH, S.; UNNI, G. E.; NI, C.; SREEDHARAN, R. S.; KRISHNAN, R. R.; SATYANARAYANA, M.; SHANMUGAM, M.; PILLAI, V. M. Phase modification and morphological evolution in nb2o5 thin films and its influence in dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 419, p. 720–732, 2017. 30, 93
- [29] ÜCKER, C. L.; GULARTE, L. T.; FERNANDES, C. D.; GOETZKE, V.; MOREIRA, E. C.; RAUBACH, C. W.; MOREIRA, M. L.; CAVA, S. S. Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 102, n. 4, p. 1884–1892, 2019. 30, 31, 38, 93
- [30] MOGHADDAM, H. A.; MOHAMMADI, M. R. Tio2–batio3 nanocomposite for electron capture in dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 100, n. 5, p. 2144–2153, 2017. 30, 90
- [31] BELLA, F.; GALLIANO, S.; GERBALDI, C.; VISCARDI, G. Cobalt-based electrolytes for dye-sensitized solar cells: recent advances towards stable devices. **Energies**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 9, n. 5, p. 384, 2016. 30
- [32] BELLA, F.; POPOVIC, J.; LAMBERTI, A.; TRESSO, E.; GERBALDI, C.; MAIER, J. Interfacial effects in solid–liquid electrolytes for improved stability and performance of dye-sensitized solar cells. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 9, n. 43, p. 37797–37803, 2017. 30
- [33] HUANG, Z.-S.; MEIER, H.; CAO, D. Phenothiazine-based dyes for efficient dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, The Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 13, p. 2404–2426, 2016. 30
- [34] GONG, J.; LIANG, J.; SUMATHY, K. Review on dye-sensitized solar cells (dsscs): fundamental concepts and novel materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 16, n. 8, p. 5848–5860, 2012. 31
- [35] REDMOND, G.; FITZMAURICE, D.; GRAETZEL, M. Visible light sensitization by cis-bis (thiocyanato) bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylato) ruthenium (ii) of a transparent nanocrystalline zno film prepared by sol-gel techniques. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 6, n. 5, p. 686–691, 1994. 31
- [36] LAW, M.; GREENE, L. E.; JOHNSON, J. C.; SAYKALLY, R.; YANG, P. Nanowire dye-sensitized solar cells. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 6, p. 455–459, 2005. 31

- [37] SARKAR, K.; BRADEN, E. V.; FRÖSCHL, T.; HÜSING, N.; MÜLLER-BUSCHBAUM, P. Spray-deposited zinc titanate films obtained via sol-gel synthesis for application in dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 36, p. 15008–15014, 2014. 31, 37, 38, 39, 93
- [38] YU, J.; LI, D.; ZHU, L.; XU, X. Application of ZnTiO<sub>3</sub> in quantum-dot-sensitized solar cells and numerical simulations using first-principles theory. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 681, p. 88–95, 2016. 31, 35, 37, 38
- [39] GIRISH, K.; PRASHANTHA, S.; NAIK, R.; NAGABHUSHANA, H. Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>: A novel host lattice for Sm<sup>3+</sup> doped reddish orange light emitting photoluminescent material for thermal and fingerprint sensor. **Optical Materials**, Elsevier, v. 73, p. 197–205, 2017. 31, 35, 36, 47
- [40] PINTO, R. B.; PERALTA-ZAMORA, P.; WYPYCH, F. Fabrication of ZnO-Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> nanocomposite from zinc hydroxide nitrate and its photocatalytic efficiency. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Elsevier, v. 353, p. 46–52, 2018. 31, 36, 39, 47, 74
- [41] KHATUA, L.; PANDA, R.; SINGH, A.; NAYAK, A. K.; SATAPATHY, P.; PRADHAN, D.; SAHOO, P. K.; PARASHAR, S.; DAS, S. K. Growth of significantly low dimensional zinc orthotitanate (zn<sub>2</sub>tio<sub>4</sub>) nanoparticles by solid state reaction method. **Science of Sintering**, v. 50, n. 1, 2018. 31
- [42] LIU, S.; LIU, J.; WANG, T.; WANG, C.; GE, Z.; LIU, J.; HAO, X.; DU, N.; XIAO, H. Preparation and photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells based on zinc titanium mixed metal oxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier, v. 568, p. 59–65, 2019. 31
- [43] LUO, J.; XING, X.; YU, R.; XING, Q.; ZHANG, D.; CHEN, X. Synthesis and characterization of (Zn, Co) TiO<sub>3</sub> by modified low temperature preparing route. **Journal of alloys and compounds**, Elsevier, v. 402, n. 1, p. 263–268, 2005. 31, 38
- [44] XIAO, Q.; ZHANG, J.; XIAO, C.; TAN, X. Photocatalytic decolorization of methylene blue over Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O under visible light irradiation. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 142, n. 2-3, p. 121–125, 2007. 31, 38, 39
- [45] CHAVES, A. C.; LIMA, S. J.; ARAÚJO, R. C.; MAURERA, M. A. M.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; SIMÕES, L. G.; SOLEDADE, L. E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. dos. Photoluminescence in disordered Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 179, n. 4, p. 985–992, 2006. 31, 35, 38, 46, 47

- [46] ARIN, J.; THONGTEM, S.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T. Template synthesis of  $Zn_2TiO_4$  and  $Zn_2Ti_3O_8$  nanorods by hydrothermal-calcination combined processes. **Materials Letters**, Elsevier, v. 193, p. 270–273, 2017. 31, 37, 38
- [47] MOREIRA, M.; MAMBRINI, G.; VOLANTI, D.; LEITE, E.; ORLANDI, M.; PIZANI, P.; MASTELARO, V.; PAIVA-SANTOS, C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline batio3 nanoparticles. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 20, n. 16, p. 5381–5387, 2008. 31
- [48] FASSBENDER, R. U.; LILGE, T. S.; CAVA, S.; ANDRÉS, J.; SILVA, L. F. da; MASTELARO, V. R.; LONGO, E.; MOREIRA, M. L. Fingerprints of short-range and long-range structure in  $BaZr_{(1-x)}Hf_{(x)}O_3$  solid solutions: an experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 17, p. 11341–11349, 2015. 18, 31, 38, 56, 63, 84
- [49] CHAKRABORTY, M.; RAI, V. K.; MITRA, K. Investigation on the electrical and optical properties of some zinc titanate ceramics. **Pramana**, Springer, v. 92, n. 3, p. 46, 2019. 35, 38, 49, 50, 73, 74
- [50] PHANI, A.; PASSACANTANDO, M.; SANTUCCI, S. Synthesis of nanocrystalline  $ZnTiO_3$  perovskite thin films by sol–gel process assisted by microwave irradiation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 68, n. 3, p. 317–323, 2007. 35, 48
- [51] XIN, Y.; ZHAO, C.-l.; ZHOU, Y.-l.; WU, Z.-j.; YUAN, J.-m.; LI, W.-s. Synthesis and characterization of  $ZnTiO_3$  with high photocatalytic activity. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Elsevier, v. 25, n. 7, p. 2272–2278, 2015. 35, 36, 39
- [52] MANCHALA, S.; NAGAPPAGARI, L. R.; VENKATAKRISHNAN, S. M.; SHANKER, V. Facile synthesis of noble-metal free polygonal  $Zn_2TiO_4$  nanostructures for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution under solar light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, 2018. 35, 36
- [53] ALI, Z.; ALI, S.; AHMAD, I.; KHAN, I.; ALIABAD, H. R. Structural and optoelectronic properties of the zinc titanate perovskite and spinel by modified becke–johnson potential. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 420, p. 54–57, 2013. 35, 48, 49

- [54] JAIN, P.; KUMAR, D.; KUMAR, A.; KAUR, D. Structural, optical and dielectric properties of ZnTiO<sub>3</sub> ceramics. **Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 4, p. 299–304, 2010. 35
- [55] BIAGIONI, C.; PASERO, M. The systematics of the spinel-type minerals: An overview. **American Mineralogist**, Mineralogical Society of America, v. 99, n. 7, p. 1254–1264, 2014. 35
- [56] PERFLER, L.; KAHLENBERG, V.; JAKOPIC, G.; SCHAUR, A.; TRIBUS, M.; SCHMIDMAIR, D.; KAINDL, R. Thermal expansion, mechanical and optical properties of gallium and aluminum substituted Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> spinels. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 95, p. 367–379, 2017. 35, 38, 45, 82, 83, 84, 86
- [57] YAMAGUCHI, O.; MORIMI, M.; KAWABATA, H.; SHIMIZU, K. Formation and transformation of ZnTiO<sub>3</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 70, n. 5, p. C–97, 1987. 35
- [58] CHEN, Z.; DERKING, A.; KOOT, W.; DIJK, M. V. Dehydrogenation of isobutane over zinc titanate thin film catalysts. **Journal of Catalysis**, Elsevier, v. 161, n. 2, p. 730–741, 1996. 35, 74
- [59] LI, C.; BANDO, Y.; NAKAMURA, M.; KIMIZUKA, N.; KITO, H. Precipitate within the spinel-type Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> matrix studied by high-resolution analytical transmission electron microscopy. **Materials research bulletin**, Elsevier, v. 35, n. 3, p. 351–358, 2000. 35, 74
- [60] MANIK, S.; PRADHAN, S. Preparation of nanocrystalline microwave dielectric Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and ZnTiO<sub>3</sub> mixture and X-ray microstructure characterization by Rietveld method. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, Elsevier, v. 33, n. 1, p. 69–76, 2006. 35, 74
- [61] LIU, X.; ZHAO, M.; GAO, F.; ZHAO, L.; TIAN, C. Effects of WO<sub>3</sub> additions on the phase structure and transition of zinc titanate ceramics. **Journal of alloys and compounds**, Elsevier, v. 450, n. 1-2, p. 440–445, 2008. 35, 38
- [62] WATTANAWIKKAM, C.; KANSA-ARD, T.; PECHARAPA, W. X-ray absorption spectroscopy analysis and photocatalytic behavior of ZnTiO<sub>3</sub> nanoparticles doped with Co and Mn synthesized by sonochemical method. **Applied Surface Science**, Elsevier, 2018. 35, 38, 39, 59, 73, 74
- [63] ASHOK, C.; RAO, K. V. Synthesis of nanostructured metal oxide by microwave-assisted method and its humidity sensor application. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier, v. 4, n. 2, p. 3816–3824, 2017. 37

- [64] MACEDO, K.; OLIVEIRA, G.; PEREIRA, K.; MENDES, L.; ARAÚJO, A.; CASSELLA, R. Titanium-zinc polycitrate precursor: Influence of thermal treatment on structural, thermal, optical characteristics of zinc titanates. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 236, p. 121768, 2019. 37, 38, 47, 50, 74, 78
- [65] HOU, L.; HOU, Y.-D.; ZHU, M.-K.; TANG, J.; LIU, J.-B.; WANG, H.; YAN, H. Formation and transformation of ZnTiO<sub>3</sub> prepared by sol-gel process. **Materials Letters**, Elsevier, v. 59, n. 2-3, p. 197-200, 2005. 38, 90
- [66] GUPTA, T.; CHO, J.; PRAKASH, J. et al. Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities. **Materials Today Chemistry**, Elsevier, v. 20, p. 100428, 2021. 39
- [67] VOHL, P.; PERKINS, D.; ELLIS, S.; ADDISS, R.; HUI, W.; NOEL, G. GaAs thin-film solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, IEEE, v. 14, n. 1, p. 26-30, 1967. 39
- [68] KAMAT, P. V. Quantum dot solar cells. semiconductor nanocrystals as light harvesters. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 112, n. 48, p. 18737-18753, 2008. 39, 40
- [69] KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 131, n. 17, p. 6050-6051, 2009. 39, 40
- [70] AN'AMT, M.; RADIMAN, S.; HUANG, N.; YARMO, M. A.; ARIYANTO, N.; LIM, H.; MUHAMAD, M. Sol-gel hydrothermal synthesis of bismuth-TiO<sub>2</sub> nanocubes for dye-sensitized solar cell. **Ceramics International**, Elsevier, v. 36, n. 7, p. 2215-2220, 2010. 39
- [71] SAIDI, W.; HFAIDH, N.; RASHEED, M.; GIRTAN, M.; MEGRICHE, A.; MAAOUI, M. E. Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on optical and structural properties of TiO<sub>2</sub> as a new blocking layer for multiple dye sensitive solar cell application (DSSC). **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 73, p. 68819-68826, 2016. 39
- [72] JULIAN, C. C. Physics of solar energy. **New York: John &Wiley and sons inc**, 2011. 21, 41, 42
- [73] ZHOU, H.; WU, L.; GAO, Y.; MA, T. Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Elsevier, v. 219, n. 2-3, p. 188-194, 2011. 42

- [74] ZHANG, G.; BALA, H.; CHENG, Y.; SHI, D.; LV, X.; YU, Q.; WANG, P. High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary  $\pi$ -conjugated spacer. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, n. 16, p. 2198–2200, 2009. 42
- [75] SHARMA, K.; SHARMA, V.; SHARMA, S. Dye-sensitized solar cells: fundamentals and current status. **Nanoscale research letters**, Springer, v. 13, n. 1, p. 381, 2018. 43, 44
- [76] SEMALTI, P.; SHARMA, S. N. Dye sensitized solar cells (dsscs) electrolytes and natural photo-sensitizers: A review. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, American Scientific Publishers, v. 20, n. 6, p. 3647–3658, 2020. 17, 43, 44
- [77] PANG, B.; LIN, S.; SHI, Y.; WANG, Y.; CHEN, Y.; MA, S.; FENG, J.; ZHANG, C.; YU, L.; DONG, L. Synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /graphene composite as a novel counter electrode for high performance dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 297, p. 70–76, 2019. 44
- [78] ELLIOTT, C. M.; PRIETO, A. L. Transition metal polypyridine complexes: Studies of mediation in dye-sensitized solar cells and charge separation. **U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information**, 2017. 44
- [79] ZHANG, X.; YUE, Y.; LI, W.; CUI, G.; WANG, J. N-doped mesocarbon microbeads-carbon nanotubes as high performance counter electrodes of a dye-sensitized solar cell. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Elsevier, v. 93, p. 485–491, 2018. 44
- [80] MURAKAMI, T. N.; KOUMURA, N. Performance enhancement of dye-sensitized solar cells with organic dyes. In: IEEE. **Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD), 2013 Twentieth International Workshop on**. [S.l.], 2013. p. 83–86. 44
- [81] WENHAM, S. R. **Applied photovoltaics**. [S.l.]: Routledge, 2011. 44
- [82] GCELL by G24 power. Acessado em 20 junho de 2020. Disponível em: <<http://www.gcell.com/>>. Acesso em: 20 jun. 2020. 44
- [83] MA, L.; LIU, M.; PENG, T.; FAN, K.; LU, L.; DAI, K. Fabrication and properties of meso-macroporous electrodes screen-printed from mesoporous titania nanoparticles for dye-sensitized solar cells. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 118, n. 2-3, p. 477–483, 2009. 44

- [84] MARIANI, P.; VESCE, L.; CARLO, A. D. The role of printing techniques for large-area dye sensitized solar cells. **Semiconductor Science and Technology**, IOP Publishing, v. 30, n. 10, p. 104003, 2015. 44
- [85] SASTRAWAN, R.; BEIER, J.; BELLEDIN, U.; HEMMING, S.; HINSCH, A.; KERN, R.; VETTER, C.; PETRAT, F.; PRODI-SCHWAB, A.; LECHNER, P. et al. New interdigital design for large area dye solar modules using a lead-free glass frit sealing. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Wiley Online Library, v. 14, n. 8, p. 697–709, 2006. 44
- [86] HOLLIMAN, P. J.; DAVIES, M. L.; CONNELL, A.; VELASCO, B. V.; WATSON, T. M. Ultra-fast dye sensitisation and co-sensitisation for dye sensitized solar cells. **Chemical communications**, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 38, p. 7256–7258, 2010. 44
- [87] WATSON, T.; HOLLIMAN, P.; WORSLEY, D. Rapid, continuous in situ monitoring of dye sensitisation in dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 12, p. 4321–4325, 2011. 44
- [88] GORNI, G.; ZAMA, I.; MARTELLI, C.; ARMIENTO, L. Fabrication of dye-sensitized solar modules based on a prototyping pilot line and their integration into energy storage microsystems. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 39, n. 1, p. 85–91, 2019. 44
- [89] NAWAZ, A.; SHARIF, R.; RHEE, H.-W.; SINGH, P. K. Efficient dye sensitized solar cell and supercapacitor using 1-ethyl 3-methyl imidazolium dicyanamide incorporated pvdf–hfp polymer matrix. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Elsevier, v. 33, p. 381–384, 2016. 45
- [90] ARSYAD, W. O. S.; BAHAR, H.; PRIJAMBOEDI, B.; HIDAYAT, R. Revealing the limiting factors that are responsible for the working performance of quasi-solid state dsscs using an ionic liquid and organosiloxane-based polymer gel electrolyte. **Ionics**, Springer, v. 24, n. 3, p. 901–914, 2018. 45
- [91] ZHANG, W.; WANG, Z.; TAO, L.; DUAN, K.; WANG, H.; ZHANG, J.; PAN, X.; HUO, Z. A promising heat-induced supramolecular metallogel electrolyte for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Springer, v. 23, n. 5, p. 1563–1570, 2019. 45
- [92] HOSSEINNEZHAD, M.; GHARANJIG, K.; YAZDI, M. K.; ZARRINTAJ, P.; MORADIAN, S.; SAEB, M. R.; STADLER, F. J. Dye-sensitized solar cells based on

natural photosensitizers: A green view from iran. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, p. 154329, 2020. 45

- [93] RICE, R. W. **Mechanical properties of ceramics and composites: grain and particle effects**. [S.l.]: CRC Press, 2000. 45
- [94] MUSEU de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert. Acessado em 30 junho de 2018. Disponível em: <<https://museuhe.com.br/banco-de-dados/>>. Acesso em: 30 jun. 2018. 45
- [95] KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. [S.l.]: Bookman Editora, 2009. 21, 46, 47, 48
- [96] GUO, Q.; VANEY, J.-B.; VIRTUDAZO, R.; MINAMI, R.; MICHIEUE, Y.; YAMABE-MITARAI, Y.; MORI, T. Thermoelectric Properties of Variants of  $\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Te}_4$  with Spinel-Related Structure. **Inorganic chemistry**, ACS Publications, v. 57, n. 9, p. 5258–5266, 2018. 46
- [97] GIRISH, K.; PRASHANTHA, S.; NAIK, R.; NAGABHUSHANA, H.; ANANTHARAJU, K. Effect of  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Li}^+$  co-doping on the luminescence properties of  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphor for display applications. **SN Applied Sciences**, Springer, v. 1, n. 8, p. 926, 2019. 47
- [98] HERNANDEZ-GARCIA, F.; TORRES-DELGADO, G.; CASTANEDO-PEREZ, R.; ZELAYA-ANGEL, O. Gaseous benzene degradation by photocatalysis using  $\text{ZnO}+\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  thin films obtained by sol-gel process. **Environmental Science and Pollution Research**, Springer, v. 23, n. 13, p. 13191–13199, 2016. 47
- [99] BHALLA, A.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. **Materials research innovations**, Taylor & Francis, v. 4, n. 1, p. 3–26, 2000. 47
- [100] KUBICEK, M.; BORK, A. H.; RUPP, J. L. Perovskite oxides—a review on a versatile material class for solar-to-fuel conversion processes. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 24, p. 11983–12000, 2017. 47
- [101] SALHI, B.; WUDIL, Y.; HOSSAIN, M.; AL-AHMED, A.; AL-SULAIMAN, F. Review of recent developments and persistent challenges in stability of perovskite solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 90, p. 210–222, 2018. 48

- [102] WANG, D.; WRIGHT, M.; ELUMALAI, N. K.; UDDIN, A. Stability of perovskite solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 147, p. 255–275, 2016. 48
- [103] TONUI, P.; OSENI, S. O.; SHARMA, G.; YAN, Q.; MOLA, G. T. Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 91, p. 1025–1044, 2018. 17, 48, 49
- [104] MCLEOD, J.; MOEWES, A.; ZATSEPIN, D.; KURMAEV, E.; WYPYCH, A.; BOBOWSKA, I.; OPASINSKA, A.; CHOLAKH, S. Predicting the band gap of ternary oxides containing  $3d^{10}$  and  $3d^0$  metals. **Physical Review B**, APS, v. 86, n. 19, p. 195207, 2012. 49
- [105] MOTTANA, A.; CRESPI, R.; LIBORIO, G.; PRINZ, M.; HARLOW, G. E.; PETERS, J. **Simon and Schuster's guide to rocks and minerals**. [S.l.]: Simon and Schuster, 1978. 49
- [106] BARATON, M.; BUSCA, G.; PRIETO, M.; RICCHIARDI, G.; ESCRIBANO, V. S. On the vibrational spectra and structure of  $\text{FeCrO}_3$  and of the ilmenite-type compounds  $\text{CoTiO}_3$  and  $\text{NiTiO}_3$ . **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 112, n. 1, p. 9–14, 1994. 49
- [107] LEE, R.-B.; JUAN, J.-C.; LAI, C.-W.; LEE, K.-M. Ilmenite: Properties and photodegradation kinetic on reactive black 5 dye. **Chinese Chemical Letters**, Elsevier, v. 28, n. 7, p. 1613–1618, 2017. 49
- [108] BUDIGI, L.; NASINA, M. R.; SHAIK, K.; AMARAVADI, S. Structural and optical properties of zinc titanates synthesized by precipitation method. **Journal of Chemical Sciences**, Springer, v. 127, n. 3, p. 509–518, 2015. 49, 83, 84
- [109] SALAVATI-NIASARI, M.; SOOFIVAND, F.; SOBHANI-NASAB, A.; SHAKOURI-ARANI, M.; FAAL, A. Y.; BAGHERI, S. Synthesis, characterization, and morphological control of  $\text{ZnTiO}_3$  nanoparticles through sol-gel processes and its photocatalyst application. **Advanced Powder Technology**, Elsevier, v. 27, n. 5, p. 2066–2075, 2016. 51
- [110] DETTE, C.; PÉREZ-OSORIO, M. A.; KLEY, C. S.; PUNKE, P.; PATRICK, C. E.; JACOBSON, P.; GIUSTINO, F.; JUNG, S. J.; KERN, K.  $\text{TiO}_2$  anatase with a bandgap in the visible region. **Nano letters**, ACS Publications, v. 14, n. 11, p. 6533–6538, 2014. 51, 90

- [111] ORELLANA-GARCÍA, F.; ÁLVAREZ, M. A.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FONTECHA-CÁMARA, M. Á. Photoactivity of organic xerogels and aerogels in the photodegradation of herbicides from waters. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 181, p. 94–102, 2016. 51
- [112] KRYLOVA, G.; BRIOUDE, A.; ABABOU-GIRARD, S.; MRAZEK, J.; SPANHEL, L. Natural superhydrophilicity and photocatalytic properties of sol-gel derived zntio 3-ilmenite/r-tio 2 films. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 45, p. 15101–15110, 2010. 51
- [113] ZEGHBROECK, B. V. Principles of semiconductor devices. **Colorado University**, v. 34, 2004. 51, 52
- [114] HUMMEL, R. E. **Electronic properties of materials**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2011. 52, 53
- [115] PARKER, G. **Introductory semiconductor device physics**. [S.l.]: CRC Press, 2004. 53
- [116] WANG, K.; ZHOU, Z.; ZHAO, P.; YIN, Z.; SU, Z.; SUN, J. Synthesis of a highly efficient Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ceramic modified with a gluconic acid-based carbon coating for high-temperature CO<sub>2</sub> capture. **Applied Energy**, Elsevier, v. 183, p. 1418–1427, 2016. 53
- [117] WANG, J.-C.; DOMMATI, H.; HSIEH, S.-J. Review of additive manufacturing methods for high-performance ceramic materials. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, Springer, v. 103, n. 5-8, p. 2627–2647, 2019. 53
- [118] YANG, G.; PARK, S.-J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. **Materials**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 12, n. 7, p. 1177, 2019. 17, 21, 53, 55, 56, 57, 58
- [119] MOREY, G. W. Hydrothermal synthesis. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 36, n. 9, p. 279–285, 1953. 53, 54
- [120] REKA, A. A.; PAVLOVSKI, B.; MAKRESKI, P. New optimized method for low-temperature hydrothermal production of porous ceramics using diatomaceous earth. **Ceramics International**, Elsevier, v. 43, n. 15, p. 12572–12578, 2017. 53
- [121] LEE, K.-T.; CHOI, B.-H.; WOO, J.-U.; KANG, J.-S.; PAIK, J.-H.; CHU, B.-U.; NAHM, S. Microstructural and optical properties of the zns ceramics sintered by

- vacuum hot-pressing using hydrothermally synthesized zns powders. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 38, n. 12, p. 4237–4244, 2018. 53
- [122] LIU, Y.; ZHANG, Y.; QIU, C.; QI, C.; SUN, B.; ZENG, X.; ZHU, J.; SHU, Y.; HE, J. Hydrothermal synthesis and characterization of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$  nanocomposites and their application in igzo ceramics. **Ceramics International**, Elsevier, v. 45, n. 4, p. 4381–4391, 2019. 53
- [123] SHI, W.; SONG, S.; ZHANG, H. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 13, p. 5714–5743, 2013. 53, 54
- [124] SHANDILYA, M.; RAI, R.; ZEB, A. Structural and dielectric relaxor properties of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$  ceramics prepared through a hydrothermal route. **Advances in Applied Ceramics**, Taylor & Francis, v. 117, n. 5, p. 255–263, 2018. 54
- [125] MOURÃO, H.; MENDONÇA, V. d.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009. 17, 54
- [126] KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 27, n. 12, p. 1393–1405, 1992. 54, 56
- [127] SUN, J.; WANG, W.; YUE, Q. Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies. **Materials**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 9, n. 4, p. 231, 2016. 55
- [128] KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 43, n. 46, p. 6250–6284, 2004. 56
- [129] DALLINGER, D.; KAPPE, C. O. Microwave-assisted synthesis in water as solvent. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 107, n. 6, p. 2563–2591, 2007. 56
- [130] BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010. 21, 56
- [131] GONÇALVES, R.; LIMA, A.; GODINHO, M.; MOURA, A.; ESPINOSA, J.; LONGO, E.; MARQUES, A. Synthesis of  $\text{Pr}^{3+}$ -doped  $\text{CaTiO}_3$  using polymeric precursor

and microwave-assisted hydrothermal methods: A comparative study. **Ceramics International**, Elsevier, v. 41, n. 10, p. 12841–12848, 2015. 57

- [132] CHYBCZYŃSKA, K.; MARKIEWICZ, E.; BŁASZYK, M.; HILCZER, B.; ANDRZEJEWSKI, B. Dielectric response and electric conductivity of ceramics obtained from bifeo<sub>3</sub> synthesized by microwave hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 671, p. 493–501, 2016. 57
- [133] MOREIRA, M. L.; BORDIN, J. R.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. A description of the formation and growth processes of CaTiO<sub>3</sub> mesocrystals: a joint experimental and theoretical approach. **Molecular Systems Design & Engineering**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 7, p. 1255–1266, 2020. 57
- [134] MANFROI, D. C.; ANJOS, A. dos; CAVALHEIRO, A. A.; PERAZOLLI, L. A.; VARELA, J. A.; ZAGHETE, M. A. Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: photocatalytic and structural properties. **Ceramics International**, Elsevier, v. 40, n. 9, p. 14483–14491, 2014. 57
- [135] DĄBROWSKA, S.; CHUDOBA, T.; WOJNAROWICZ, J.; ŁOJKOWSKI, W. Current trends in the development of microwave reactors for the synthesis of nanomaterials in laboratories and industries: a review. **Crystals**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 10, p. 379, 2018. 57
- [136] DABODIYA, T. S.; SELVARASU, P.; MURUGAN, A. V. Tetragonal to monoclinic crystalline phases change of bivo<sub>4</sub> via microwave-hydrothermal reaction: in correlation with visible-light-driven photocatalytic performance. **Inorganic chemistry**, ACS Publications, v. 58, n. 8, p. 5096–5110, 2019. 57
- [137] GULARTE, L. T.; FERNANDES, C. D.; MOREIRA, M. L.; RAUBACH, C. W.; JARDIM, P. L.; CAVA, S. S. In situ microwave-assisted deposition of cos counter electrode for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, Elsevier, v. 198, p. 658–664, 2020. 57, 94
- [138] LI, C.; LI, K.; LI, H.; ZHANG, Y.; OUYANG, H.; LIU, L.; SUN, C. Effect of reaction temperature on crystallization of nanocrystalline zirconia synthesized by microwave-hydrothermal process. **Journal of alloys and compounds**, Elsevier, v. 561, p. 23–27, 2013. 58
- [139] NIE, L.; DENG, K.; YUAN, S.; ZHANG, W.; TAN, Q. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of hierarchically porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow microspheres with enhanced Cu<sup>2+</sup> adsorption performance. **Materials Letters**, Elsevier, v. 132, p. 369–372, 2014. 58

- [140] REN, T.-Z.; YUAN, Z.-Y.; SU, B.-L. Microwave-assisted preparation of hierarchical mesoporous- macroporous boehmite AlOOH and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Langmuir**, ACS Publications, v. 20, n. 4, p. 1531–1534, 2004. 58
- [141] WU, H.; WU, G.; WANG, L. Peculiar porous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres: facile synthesis and electromagnetic properties. **Powder technology**, Elsevier, v. 269, p. 443–451, 2015. 58
- [142] MA, R.; BANDO, Y.; ZHANG, L.; SASAKI, T. Layered MnO<sub>2</sub> nanobelts: hydrothermal synthesis and electrochemical measurements. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 16, n. 11, p. 918–922, 2004. 58
- [143] LI, Z.; LIN, Z.; WANG, N.; HUANG, Y.; WANG, J.; LIU, W.; FU, Y.; WANG, Z. Facile synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro-ellipsoids by surfactant-free hydrothermal method for sub-ppm level H<sub>2</sub>S detection. **Materials & Design**, Elsevier, v. 110, p. 532–539, 2016. 58
- [144] ZHAO, S.; LIU, T.; SHI, D.; ZHANG, Y.; ZENG, W.; LI, T.; MIAO, B. Hydrothermal synthesis of urchin-like MnO<sub>2</sub> nanostructures and its electrochemical character for supercapacitor. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 351, p. 862–868, 2015. 58
- [145] LOZANO-SÁNCHEZ, L.; LEE, S.-W.; SEKINO, T.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V. Practical microwave-induced hydrothermal synthesis of rectangular prism-like CaTiO<sub>3</sub>. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 13, p. 2359–2362, 2013. 58
- [146] HAN, C.; LIU, J.; YANG, W.; WU, Q.; YANG, H.; XUE, X. Photocatalytic activity of CaTiO<sub>3</sub> synthesized by solid state, sol-gel and hydrothermal methods. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Springer, v. 81, n. 3, p. 806–813, 2017. 58
- [147] ZAKHAROVA, G.; THAUER, E.; WEGENER, S.; NÖLKE, J.-H.; ZHU, Q.; KLINGELER, R. Hydrothermal microwave-assisted synthesis of Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> as an anode for lithium-ion battery. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Springer, v. 23, n. 7, p. 2205–2212, 2019. 59
- [148] RODRIGUES, B. S.; BRANCO, C. M.; CORIO, P.; SOUZA, J. S. Controlling bismuth vanadate morphology and crystalline structure through optimization of microwave-assisted synthesis conditions. **Crystal Growth & Design**, ACS Publications, v. 20, n. 6, p. 3673–3685, 2020. 59

- [149] MAURYA, I. C.; SENAPATI, S.; SINGH, S.; SRIVASTAVA, P.; MAITI, P.; BAHADUR, L. Effect of particle size on the performance of tio2 based dye-sensitized solar cells. **ChemistrySelect**, Wiley Online Library, v. 3, n. 34, p. 9872–9880, 2018. 59, 74, 78, 80
- [150] KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. [S.l.]: Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 66
- [151] ICSD - Inorganic Crystal Structure Database. Acessado em 30 de novembro de 2018. Disponível em: <<http://bdec.dotlib.com.br>>. Acesso em: 30 nov. 2018. 67
- [152] LTD., J. **Scanning Electron Microscope A to Z – Basic Knowledge for Using the SEM**. [S.l.]: Copyright, JEOL Ltd, 2009. 67
- [153] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 121, n. 3048, p. 501–502, 1928. 68
- [154] HOLLER, F.; SKOOG, D.; CROUCH, S.; PASQUINI, C.; UNICAMP, E. D. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2009. ISBN 9788577804603. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=P110PwAACAAJ>>. 68, 69
- [155] PERKOWITZ, S. **Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy**. [S.l.]: Elsevier, 2012. 69
- [156] GILLILAND, G. Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, Elsevier, v. 18, n. 3-6, p. 99–399, 1997. 69
- [157] AGILENT, T. **Cary 100/300/4000/5000/6000i /7000 Spectrophotometers - User's Guide**. [S.l.]: Agilent Technologies, 2016. 69
- [158] SHIMADZU, C. **UV-Vis-NIR Spectroscopy**. [S.l.]: Shimadzu Global Analytical and Mesuaring Instruments, 2014. 69
- [159] KUBELKA, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. **Josa**, Optical Society of America, v. 38, n. 5, p. 448–457, 1948. 69, 88
- [160] LANG, E. S.; TIRLONI, B.; OLIVEIRA, G. M. de; PEREIRA, M. B. Synthesis, thermogravimetry, optical features and X-ray structural characterization of a new Hg–Te dinuclear cluster compound obtained using an ultrasonic bath. **Journal of Organometallic Chemistry**, Elsevier, v. 724, p. 135–138, 2013. 70, 90

- [161] LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. **Journal of sol-gel science and technology**, Springer, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012. 70, 74
- [162] JIAO, Y.; ZHANG, F.; MENG, S.; KOSYACHENKO, L. Dye sensitized solar cells principles and new design. **Solar Cells-Dye-Sensitized Devices**, IntechOpen, v. 1, n. 1, 2011. 18, 70
- [163] KANG, C.; XIAO, K.; YAO, Z.; WANG, Y.; HUANG, D.; ZHU, L.; LIU, F.; TIAN, T. Hydrothermal synthesis of graphene-ZnTiO<sub>3</sub> nanocomposites with enhanced photocatalytic activities. **Research on Chemical Intermediates**, Springer, v. 44, n. 11, p. 6621–6636, 2018. 73
- [164] BHAGYALEKSHMI, G.; SHA, A. N.; RAJENDRAN, D. N. Luminescence kinetics of low temperature nano ZnTiO<sub>3</sub>: Eu<sub>3+</sub> red spinel under NUV excitation. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 30, n. 11, p. 10673–10685, 2019. 74
- [165] SANTHOSH, N.; BHOJANAA, K.; VIJAYAKUMAR, P.; PANDIAN, M. S.; RAMASAMY, P.; PANDIKUMAR, A. Electron migration between inter and intra particles in the soft-template processed titania nanospheres and its influences in the photovoltaic performance of the dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 31, n. 5, p. 3910–3923, 2020. 74, 78, 80
- [166] ABDELOUHAB, Z. A.; DJOUADI, D.; CHELOUCHE, A.; TOUAM, T. Structural, morphological and Raman scattering studies of pure and Ce-doped ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal route using nonorganic precursor. **Jornal of Sol-gel Science and Technology**, Springer, 2020. 81, 82
- [167] PADMAVATHY, V.; SANKAR, S. Influence of rare earth (La and Y) codoping on optical properties of ZnO: Ag nanograins. **Optik**, Elsevier, v. 220, p. 165133, 2020. 81, 82
- [168] ZHU, K.-R.; ZHANG, M.-S.; CHEN, Q.; YIN, Z. Size and phonon-confinement effects on low-frequency Raman mode of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystal. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 340, n. 1-4, p. 220–227, 2005. 81, 82
- [169] AYED, S.; ABDELKEFI, H.; KHEMAKHEM, H.; MATOUSSI, A. Solid state synthesis and structural characterization of zinc titanates. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 677, p. 185–189, 2016. 82, 86

- [170] MEBREK, A.; ALLEG, S.; BENAYACHE, S.; BENABDESLEM, M. Preparation and characterization of spinel type  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  nanocomposite. **Ceramics International**, Elsevier, v. 44, n. 9, p. 10921–10928, 2018. 82
- [171] BERNERT, T.; RUIZ-FUERTES, J.; BAYARJARGAL, L.; WINKLER, B. Synthesis and high (pressure, temperature) stability of  $\text{ZnTiO}_3$  polymorphs studied by Raman spectroscopy. **Solid State Sciences**, Elsevier, v. 43, p. 53–58, 2015. 82
- [172] ARIN, J.; THONGTEM, S.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T. Characterization of  $\text{ZnO-TiO}_2$  and zinc titanate nanoparticles synthesized by hydrothermal process. **Research on Chemical Intermediates**, Springer, v. 43, n. 5, p. 3183–3195, 2017. 82, 83, 84
- [173] WONGRATANAPHISAN, D.; SANTHAVEESUK, T.; CHOOPUN, S. Raman scattering of internal dynamics in spinel  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  nanostructures. **Integrated Ferroelectrics**, Taylor & Francis, v. 142, n. 1, p. 37–43, 2013. 82
- [174] WANG, Z.; SAXENA, S.; ZHA, C. *In situ* X-ray diffraction and Raman spectroscopy of pressure-induced phase transformation in spinel  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . **Physical Review B**, APS, v. 66, n. 2, p. 024103, 2002. 82
- [175] ACOSTA-SILVA, Y.; CASTANEDO-PEREZ, R.; TORRES-DELGADO, G.; MÉNDEZ-LÓPEZ, A.; ZELAYA-ANGEL, O. Analysis of the photocatalytic activity of  $\text{CdS+ZnTiO}_3$  nanocomposite films prepared by sputtering process. **Superlattices and Microstructures**, Elsevier, v. 100, p. 148–157, 2016. 82
- [176] SANTHAVEESUK, T.; WONGRATANAPHISAN, D.; MANGKORNTONG, N.; CHOOPUN, S.  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  nanostructures prepared by thermal oxidation method. In: TRANS TECH PUBL. **Advanced Materials Research**. [S.l.], 2008. v. 55, p. 641–644. 82, 83, 84
- [177] KUSHWAHA, S.; NAGARAJAN, R. Black  $\text{TiO}_2$ -graphitic carbon nanocomposite from a single source precursor and its interaction with colored and colorless contaminants under visible radiation. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 132, p. 110983, 2020. 83, 84
- [178] YUVARAJ, S.; VIGNESH, R. H.; VASYLECHKO, L.; LEE, Y.; SELVAN, R. K. Synthesis and electrochemical performance of  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  and its core-shell structure of  $\text{Co}_2\text{TiO}_4 @ \text{C}$  as negative electrodes for Li-ion batteries. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 73, p. 69016–69026, 2016. 83, 84

- [179] SEKHAR, M. C.; REDDY, B. P.; PRAKASH, B. P.; PARK, S.-H. Effects of Annealing Temperature on Phase Transformation of  $\text{CoTiO}_3$  Nanoparticles and on their Structural, Optical, and Magnetic Properties. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, Springer, v. 33, n. 2, p. 407–415, 2020. 83, 84
- [180] ZUÑIGA-IBARRA, V.; SHAJI, S.; KRISHNAN, B.; JOHNY, J.; KANAKKILLAM, S. S.; AVELLANEDA, D.; MARTINEZ, J. A.; ROY, T. D.; RAMOS-DELGADO, N. Synthesis and characterization of black  $\text{TiO}_2$  nanoparticles by pulsed laser irradiation in liquid. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 483, p. 156–164, 2019. 83, 84
- [181] BASSI, A. L.; CATTANEO, D.; RUSSO, V.; BOTTANI, C. E.; BARBORINI, E.; MAZZA, T.; PISERI, P.; MILANI, P.; ERNST, F.; WEGNER, K. et al. Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: the influence of size and stoichiometry. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 98, n. 7, p. 074305, 2005. 83, 84
- [182] ALI, G. W.; GUIRGUIS, O. W.; GOBARA, M.; MUSTAFA, S. F.; EL-ZAHER, N. A.; ABDEL-FATTAH, W. I. On the optical characterization and biological implications of titania phases. **Optical Materials**, Elsevier, v. 109, p. 110269, 2020. 83, 84
- [183] BOBOWSKA, I.; OPASIŃSKA, A.; WYPYCH, A.; WOJCIECHOWSKI, P. Synthesis and dielectric investigations of  $\text{ZnTiO}_3$  obtained by a soft chemistry route. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 134, n. 1, p. 87–92, 2012. 86
- [184] ZHOU, G. W.; LEE, D.-G.; KIM, Y.-H.; KIM, C.-W.; KANG, Y.-S. Preparation and Spectroscopic Characterization of Ilmenite-Type  $\text{CoTiO}_3$  Nanoparticles. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Korean Chemical Society, v. 27, n. 3, p. 368–372, 2006. 86
- [185] RUJIWATRA, A.; SEMAKUL, N.; SURINWONG, S.; CHAREONPANICH, M. Co-ti-o complex oxides: Hydrothermal synthesis, phase characterization, color analysis and catalytic activity assessment. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 4, p. 857–867, 2015. 86
- [186] SAMAVATI, A.; AWANG, A.; SAMAVATI, Z.; ISMAIL, A. F.; OTHMAN, M.; VELASHJERDI, M.; ROSTAMI, A. et al. Influence of zno nanostructure configuration on tailoring the optical bandgap: Theory and experiment. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 263, p. 114811, 2021. 90

- [187] LILGE, T. S.; STIGGER, A. R. das N.; FERNANDES, C. D.; GULARTE, L. T.; RAUBACH, C. W.; CAVA, S. da S.; JARDIM, P. L. G.; VALERIO, M. E. G.; MOREIRA, M. L. Increase of voc using heterojunctions of batio3 without sensitization. **Ceramics International**, Elsevier, v. 46, n. 4, p. 4907–4913, 2020. 90, 93
- [188] LINABURG, M. R.; MCCLURE, E. T.; MAJHER, J. D.; WOODWARD, P. M. Cs<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>PbCl<sub>3</sub> and Cs<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>PbBr<sub>3</sub> Solid Solutions: Understanding Octahedral Tilting in Lead Halide Perovskites. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 29, n. 8, p. 3507–3514, 2017. 90
- [189] YOON, K. H.; CHO, J.; KANG, D. H. Physical and photoelectrochemical properties of the TiO<sub>2</sub>–ZnO system. **Materials research bulletin**, Elsevier, v. 34, n. 9, p. 1451–1461, 1999. 90
- [190] CONESA, J. C. Band structures and nitrogen doping effects in zinc titanate photocatalysts. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 208, p. 11–18, 2013. 90, 91
- [191] VENKATACHALAM, P.; ANANDALAKSHMI, K. Organic dye sensitized tio2–nb2o5 electron collecting bilayer photoanode for efficient power conversion in solar cells. **Optical Materials**, Elsevier, v. 109, p. 110335, 2020. 94
- [192] PYDZIŃSKA-BIAŁEK, K.; GLINKA, A.; DRUSHLIAK, V.; NOWACZYK, G.; FLORCZAK, P.; ZIÓŁEK, M. Impact of improvements in mesoporous titania layers on ultrafast electron transfer dynamics in perovskite and dye-sensitized solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 38, p. 21947–21960, 2020. 94
- [193] CHIRANI, M. R.; KOWSARI, E.; AMOLI, H. S.; YOUSEFZADEH, M.; CHINNAPPAN, A.; RAMAKRISHNA, S. Covalently functionalized graphene oxide with cobalt–nitrogen-enriched complex containing iodide ligand as charge carrier nanofiller for eco-friendly high performance ionic liquid-based dye-sensitized solar cell. **Journal of Molecular Liquids**, Elsevier, p. 115198, 2020. 94
- [194] KIM, J.; LEE, H.; KIM, D. Y.; KIM, S.; SEO, Y. Cobalt-Based Electrolytes for Efficient Flexible Dye-Sensitized Solar Cells. **MRS Advances**, Springer, v. 4, n. 8, p. 481–489, 2019. 94
- [195] RAJAMANICKAM, N.; ISOGAMI, S.; RAMACHANDRAN, K. Effect of Co doping for improved photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells in BaSnO<sub>3</sub> nanostructures. **Materials Letters**, Elsevier, v. 275, p. 128139, 2020. 94

- [196] KHAN, M.; SABIR, M.; MUSTAFA, G. M.; FATIMA, M.; MAHMOOD, A.; ABUBSHAIT, S. A.; ABUBSHAIT, H. A.; IQBAL, M. 300 keV cobalt ions irradiations effect on the structural, morphological, optical and photovoltaic properties of Zn doped TiO<sub>2</sub> thin films based dye sensitized solar cells. **Ceramics International**, Elsevier, 2020. 94
- [197] BEULA, R. J.; SUGANTHI, D.; ABIRAM, A.; VIDHYA, B. Transforming polymorphs of Co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: an efficient photo-electrode for dye-sensitized solar cells. **Applied Nanoscience**, Springer, p. 1–9, 2019. 94