

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Instituto de Física e Matemática
Programa de Pós-Graduação em Física



Dissertação

**Otimização da Eficiência de Células Solares Sensibilizadas por
Corantes por meio do Controle Topográfico de Filmes de TiO_2 via
Eletroforese**

Lázaro Coelho Nunes

Pelotas, 2025

Lázaro Coelho Nunes

**Otimização da Eficiência de Células Solares Sensibilizadas por
Corantes por meio do Controle Topográfico de Filmes de TiO_2 via
Eletroforese**

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

Orientador: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim.

Pelotas, 2025

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

N972o Nunes, Lazaro Coelho

Otimização da Eficiência de Células Solares Sensibilizadas por Corantes por meio do Controle Topográfico de Filmes de TiO_2 via Eletroforese [recurso eletrônico] / Lazaro Coelho Nunes ; Pedro Lovato Gomes Jardim, orientador. — Pelotas, 2025.

81 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2025.

1. Topografia. 2. CSSCs. 3. Dióxido de titânio. 4. Eletroforese. I. Jardim, Pedro Lovato Gomes, orient. II. Título.

CDD 541.35

Lázaro Coelho Nunes

Otimização da Eficiência de Células Solares Sensibilizadas por Corantes por meio
do Controle Topográfico de Filmes de TiO_2 via Eletroforese

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

Data da defesa: 06 de agosto de 2025

Banca examinadora:

Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim (Orientador)
Doutor em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Luciano Timm Gularte
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas.

Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira
Doutor em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Wagner Tenfen
Doutor em Física pela Universidade Federal de Santa Catarina.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, principalmente, aos meus pais adotivos, Miguelita e Epifânio, por todo o apoio e incentivo durante minha vida; aos meus irmãos, pelos conselhos, ajuda e apoio durante minha jornada. Agradeço à torcida da minha família biológica, que, mesmo distante, tem orgulho da minha evolução acadêmica.

Agradeço ao meu orientador, Professor Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim, pela orientação, apoio, paciência e valiosa contribuição ao longo desta jornada. Sou profundamente grato pela confiança e pelo incentivo desde o início. Muito obrigado por acreditar no meu potencial e por me orientar com tanta maestria.

Agradeço à Universidade Federal de Pelotas (UFPel) por ter me proporcionado este mestrado, que me fez crescer como profissional.

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

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelos recursos financeiros destinados à compra de equipamentos laboratoriais.

Agradeço ao Laboratório Multiusuário de Análises de Superfícies (LAMAS) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pelas medidas topográficas e à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pelas medidas morfológicas.

Agradeço aos integrantes do grupo de pesquisa Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica – CCAF do Campus Capão do Leão pelo apoio e auxílio nas atividades experimentais, especialmente a Cristian, Ramon, Vinicius pela ajuda nas caracterizações ópticas e elétricas, bem como no aperfeiçoamento do *Dip-Coating* para eletroforese. A colega Ananda pela doação de material, a Daniele e Fenike pelo auxílio nas análises das medidas e montagem dos filmes.

As minhas amigas Samantha, Fenike e Inaiara, pelo apoio durante esse processo — aconselhando-me nos momentos difíceis e compartilhando risadas nos momentos felizes. Sem vocês, com certeza o fardo teria sido mais árduo. Sou profundamente grato por terem estado comigo nesse momento.

Resumo

Nunes, Lázaro Coelho. **Otimização da Eficiência de Células Solares Sensibilizadas por Corantes por meio do Controle Topográfico de Filmes de TiO_2 via Eletroforese**. 2025. 81 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2025.

Este estudo visa investigar o papel da topografia da camada semicondutora de células solares sensibilizadas por corantes (CSSCs) composta de dióxido de titânio comercial (P25) na conversão energética. E nesse sentido, correlacionando a transmitância, o transporte de cargas e a eficiência fotovoltaica da CSSC com a espessura e a rugosidade do filme semicondutor. Os filmes foram depositados por eletroforese, utilizando uma diferença de potencial (DDP) de 3,0 V e tempos de deposição de 2, 8, 16, 24 e 32 minutos, seguidos de sinterização a 450 °C por 2 horas. Uma célula de referência utilizada para comparação foi depositada pelo método de raspagem. Para caracterizar as propriedades morfológicas, ópticas, topográficas e elétricas dos filmes e do pó, foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), UV-Visível, Interferometria de Luz Branca, medidas JxV e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. As análises de MEV mostraram que o dióxido de titânio comercial (P25) apresenta forma aproximadamente esférica e caráter poroso, e que o aumento no tempo de deposição dos filmes resulta em maior uniformidade e compactação. Nos resultados de transmitância, observou-se uma redução na intensidade da luz transmitida com o aumento do tempo de deposição. A análise da energia de banda proibida indicou um *band gap* óptico compatível com os valores encontrados na literatura. A topografia, obtida por interferometria, revelou que as deposições formaram filmes uniformes, com a presença de algumas fissuras e ondulações nos filmes mais espessos, resultando em variações de espessura e rugosidade para diferentes tempos de deposição. Os filmes depositados por eletroforese apresentaram espessuras variando de 1,86 a 20,5 μm , e mostraram valores relevantes na eficiência de conversão solar, com 1,31% para o melhor filme obtido por essa técnica. Para a célula de referência, com espessura de 20,6 μm , obteve-se uma eficiência de 1,42%. Os resultados indicam que a eficiência das CSSCs está estreitamente relacionada com as propriedades do filme semicondutor e com a interface filme/corante/eletrolito. De modo que, tanto a excitação fotoeletrônica determinada pela quantidade de corante adsorvido quanto o transporte de cargas, são influenciados diretamente pela espessura e densidade do filme que são fatores cruciais no processo de conversão energética. Com base nessas análises, estabeleceram-se os critérios topográficos mais relevantes para o desempenho das CSSCs. A partir desse panorama, propõe-se a otimização da topografia dos filmes por meio de um estudo sistemático, visando identificar simultaneamente os parâmetros topográficos ideais, como porosidade e espessura, de forma a maximizar a eficiência de conversão energética das células.

Palavras-chave: topografia; CSSCs; dióxido de titânio; eletroforese.

Abstract

Nunes, Lázaro Coelho. **Optimization of Dye-Sensitized Solar Cell Efficiency through Topographic Control of TiO_2 Films via Electrophoresis**. 2025. 81 p. Dissertation (Master in Physics) - Institute of Physics and Mathematics, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2025.

This study aims to investigate the role of the semiconductor layer topography of dye-sensitized solar cells (DSSCs) composed of commercial titanium dioxide (P25) in energy conversion. In this regard, we correlate the transmittance, charge transport, and photovoltaic efficiency of the DSSC with the thickness and roughness of the semiconductor film. The films were deposited by electrophoresis, using a potential difference (PD) of 3,0 V and deposition times of 2, 8, 16, 24, and 32 minutes, followed by sintering at 450 °C for 2 hours. A reference cell used for comparison was deposited by the scratch method. Scanning Electron Microscopy (SEM), UV-Visible, White Light Interferometry, JxV measurements, and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) techniques were used to characterize the morphological, optical, topographic, and electrical properties of the films and powder. SEM analyses showed that commercial titanium dioxide (P25) has a roughly spherical shape and porous character, and that increasing film deposition time results in greater uniformity and compactness. Transmittance results showed a reduction in transmitted light intensity with increasing deposition time. Bandgap energy analysis indicated a band gap. The optical properties were consistent with those found in the literature. The topography, obtained by interferometry, revealed that the depositions formed uniform films, with some cracks and undulations in the thicker films, resulting in variations in thickness and roughness for different deposition times. The films deposited by electrophoresis had thicknesses ranging from 1,86 to 20,5 μm and demonstrated significant values in solar conversion efficiency, with 1,31% for the best film obtained using this technique. For the reference cell, with a thickness of 20,6 μm , an efficiency of 1,42% was obtained. The results indicate that the efficiency of DSSCs is closely related to the properties of the semiconductor film and the film/dye/electrolyte interface. Thus, both photoelectronic excitation, determined by the amount of adsorbed dye, and charge transport are directly influenced by film thickness and density, which are crucial factors in the energy conversion process. Based on these analyses, the most relevant topographical criteria for DSSC performance were established. Based on this overview, we propose optimizing film topography through a systematic study, aiming to simultaneously identify optimal topographical parameters, such as porosity and thickness, to maximize the cells' energy conversion efficiency.

Keywords: topography; DSSCs; titanium dioxide; electrophoresis

Lista de Figuras

Figura 1	Melhores regiões para instalar painéis fotovoltaicos e irradiação solar global diária.....	17
Figura 2	Representação de uma CSSC.....	19
Figura 3	Princípio operacional de uma CSSC de TiO_2	22
Figura 4	Perfilômetro Óptico 3D.....	25
Figura 5	Processo elétrico A) curvas (J-V) de uma CSSC iluminada e no escuro, B) equipamento para medidas elétricas.....	27
Figura 6	Espectros EIE de uma CSSC caracterizada em condições de circuito aberto: (a) representação gráfica de Nyquist, (b) representação gráfica de Bode fase e Bode módulo de Z.....	31
Figura 7	Instrumentação utilizada na medida de Espectroscopia UV-VIS com feixe colimado.....	33
Figura 8	Esquema da técnica de deposição por Eletroforese (EPD).....	38
Figura 9	Imagens por MEV do pó de TiO_2 Degussa P25, A) com ampliação de 200Kx e B) com 100Kx	40
Figura 10	Imagens de MEV dos filmes de A) 1, B) 8 e C)16 minutos.....	41
Figura 11	Filmes depositados por EDP com distintos tempos de imersão.....	42
Figura 12	MEV da seção transversal dos filmes de A) 1, B) 8 e C) 16 minutos.....	43
Figura 13	Espectroscopia UV-Vis (A) refletância difusa e (B) transmitância.....	43
Figura 14	Análise do espectro de absorção de luz pelo corante N-3 nos filmes de TiO_2	45
Figura 15	Mapa tridimensional dos filmes de TiO_2 por Eletroforese e DB.....	47
Figura 16	Mapa 3D do degrau dos filmes de TiO_2 por Eletroforese e DB.....	48

Figura 17	Espessura e rugosidade dos filmes de EDP pelo tempo de deposição.....	49
Figura 18	Ajuste entre a transmitância e as espessuras dos filmes de EDP no comprimento de onda de 550 nm.....	51
Figura 19	Curvas JxV das CSSCs construídas por EDP e DB.....	52
Figura 20	Diagrama de Nyquist no escuro das CSSCs para os filmes depositados por EDP e DB.....	54
Figura 21	Diagrama de Bode no escuro das CSSCs para os filmes depositados por EDP e DB.....	54
Figura 22	Diagrama de Nyquist sob iluminação das CSSCs para os filmes depositados por EDP e DB.....	59
Figura 23	Teste de tempo de imersão por EDP, da esquerda para direita temos os filmes de 2, 4, 8 e 16 minutos, A) pós sinterização, B) após teste de aderência.....	73
Figura 24	Teste de variação de DDP, da esquerda para direita temos os filmes de 1,5, 3,0, 4,0 e 6,0 V em filmes de 16 minutos de EDP, A) pós sinterização, B) após teste de aderência.....	74
Figura 25	Testes de temperatura a 450 °C com DDP de 1,5 V e 3,0 V (da esquerda para direita) em filmes com 16 minutos de EDP, para os tempos de sinterização de 30 minutos A) sinterizado e B) pós teste de aderência, 1 hora em C) sinterizado e D) pós teste de aderência e com 2 horas em E) sinterizado e F) pós teste de aderência.....	75
Figura 26	Testes de temperatura a 500 °C com DDP de 1,5 V e 3,0 V (da esquerda para direita) em filmes com 16 minutos de EDP, para os tempos de sinterização de 30 minutos A) sinterizado e B) pós teste de aderência, 1 hora em C) sinterizado e D) pós teste de aderência e com 2 horas em E) sinterizado e F) pós teste de aderência.....	76
Figura 27	Testes de temperatura a 650 °C com DDP de 1,5 V e 3,0 V (da esquerda para direita) em filmes com 16 minutos de EDP, para os tempos de sinterização de 30 minutos A) sinterizado e B) pós teste de aderência, 1 hora em C) sinterizado e D) pós teste de aderência e com 2 horas em E) sinterizado e F) pós teste de aderência.....	77

Figura 28	Histograma do tamanho dos aglomerados de TiO_2	78
Figura 29	Filmes de TiO_2 fotossensibilizados com corante N-3.....	79
Figura 30	Padrões de DRX refinados por Rietveld do TiO_2 comercial Degussa (P25).....	70

Lista de tabelas

Tabela 1	Lista de reagentes usados na CSSC.....	36
Tabela 2	Dados topográficos dos filmes de TiO_2 de EDP e DB.....	48
Tabela 3	Parâmetros fotovoltaicos das CSSCs montadas para os filmes depositados por EDP e DB.....	52
Tabela 4	Parâmetros de EIE no escuro das CSSCs para os filmes de depositados por EDP e DB	57
Tabela 5	Parâmetros de EIE sob luz das CSSCs para os filmes de depositados por EDP e DB.....	60
Tabela 6	Parâmetros de difração de raios X para o pó de TiO_2 : ângulos 2θ e planos (hkl).....	81
Tabela 7	Fatores de Refinamento de Rietveld do TiO_2 Degussa (P25).....	81

Lista de Abreviaturas e Siglas

AAA	Classe de simulador solar conforme norma IEC 904-9
ACS	Do inglês “ <i>American Chemical Society</i> ”
AM	Do inglês “ <i>Air Mass</i> ”
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CB	Camada de Bloqueio
CCAF	Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica
CCD	Do inglês “ <i>Charge-Coupled Device</i> ”
CDMF	Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais
CSSC	Células Solares Sensibilizadas por Corante
CPE	Do inglês “ <i>Constant Phase Element</i> ”
DB	Do inglês “ <i>Doctor Blade</i> ”
DDP	Diferença de Potencial
DRX	Difração de Raios-X
EDP	Do inglês “ <i>Electrophoretic Deposition</i> ”
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EIS	Do inglês “ <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> ”
FF	Do inglês “ <i>Fill Factor</i> ”
FTO	Do inglês “ <i>Fluorine-Doped Tin Oxide</i> ”
HOMO	Do inglês “ <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ”
ITO	Do inglês “ <i>Indium Tin Oxide</i> ”
J-V	Densidade de corrente-Diferença de potencial
LAMAS	Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies
LUMO	Do inglês “ <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ”
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCE	Do inglês “ <i>Power Conversion Efficiency</i> ”
PD	Do inglês “ <i>Potential Difference</i> ”
RMS	Do inglês “ <i>Mean Square Roughness</i> ”
TCO	Do inglês “ <i>Transparent Conductive Oxide</i> ”
UV-Vis	Faixa espectral entre Ultravioleta e Visível
WLI	Do inglês “ <i>White Light Interferometry</i> ”

Sumário

1	Introdução.....	13
1.1	Energia Solar.....	16
1.2	Células Solares Sensibilizadas por Corantes (CSSCs).....	18
2	Objetivos.....	23
2.1	Objetivo Geral.....	23
2.2	Objetivo Específicos.....	23
3	Metodologia.....	24
3.1	Interferometria de Luz Branca.....	24
3.2	Parâmetros Fotovoltaicos.....	26
3.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	29
3.4	Caracterização morfológica.....	32
3.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
3.5	Caracterização óptica.....	33
3.5.1	Refletância Difusa UV-Vis.....	34
3.5.2	Transmitância UV-Vis.....	34
3.6	Construção da célula padrão de Grätzel para referência.....	35
3.7	Técnica de deposição por eletroforese (EDP).....	37
4	Resultados.....	40
5	Conclusão.....	63
	Referências.....	65
	Apêndices.....	72
	Apêndice A – Testes de Deposição por EDP.....	73
	Apêndice B – Histograma.....	78
	Apêndice C – Filmes fotossensibilizados com corante N-3.....	79
	Apêndice D – Difração de raios-X (DRX).....	80

1 Introdução

Com o crescimento da população mundial e o avanço das tecnologias, a demanda e o consumo de eletricidade aumentaram significativamente, acompanhados por um crescimento correspondente na produção de energia elétrica, assim como a preocupação mundial em relação à preservação ambiental diante dessa nova realidade, com isso, melhorias e novas alternativas energéticas têm sido necessárias para suportar esse paradigma emergente (1, 2).

Com os impactos causados pela grande geração de energia elétrica proveniente de fontes tradicionais e não renováveis e a preocupação com as mudanças climáticas, que cada vez mais têm se acentuado no mundo, a busca por alternativas de geração de energia limpa e sustentável tem sido amplamente explorada, sendo o caso da energia solar, eólica, entre outras (1, 3, 4). Dessa forma, essas fontes de energia renovável têm minimizado os danos ambientais e vêm contribuindo para solucionar grande parte dos problemas causados ao meio ambiente pelas fontes não renováveis na geração de energia elétrica (5, 6).

Nesse contexto, a energia solar é uma das principais fontes pesquisadas e tem ganhado destaque nesse cenário sustentável devido ao seu grande potencial energético. Essa energia, como o próprio nome indica, é obtida por meio do Sol, que chega ao nosso planeta na forma de radiação eletromagnética, podendo ser convertida em energia elétrica a partir de painéis solares compostos por materiais semicondutores (7). Suas vantagens incluem ter uma fonte quase inesgotável, necessitar de manutenção mínima, ser de fácil instalação, possibilidade de armazenamento de energia e ser viável para instalação em locais remotos e de difícil acesso (3,4).

As células solares podem ser classificadas em quatro gerações, cada uma com diferentes materiais e tecnologias (8, 9, 10, 11). As células de primeira geração, compostas principalmente de silício (Si) monocristalino e policristalino, são as mais comuns no mercado (8, 9, 11). Em seguida, temos as células de segunda geração, conhecidas como células de filmes finos, que incluem as CIGS (compostas de cobre, índio, gálio e selênio), as células solares de telureto de cádmio (CdTe) e as células de silício amorfo (8, 11). Essas tecnologias oferecem maior versatilidade e custo reduzido. Com os avanços tecnológicos em busca de um melhor custo-benefício,

surtem as células de terceira geração. Esse grupo é composto por células solares orgânicas, células de perovskita, células solares sensibilizadas por corantes (CSSCs) e células por pontos quânticos (8, 9, 10, 11). Acrescenta-se a essa classificação a quarta geração de células solares, constituída por óxidos, nanopartículas metálicas e nanomateriais orgânicos, como, por exemplo, o grafeno e seus derivados, além de nanotubos de carbono (10).

O uso e o aprimoramento das células solares têm se tornado comuns, como no caso das CSSCs. Esse tipo de célula foi desenvolvido pela primeira vez por Michael Grätzel e Brian O'Regan, em 1991, que se basearam em sistemas fotovoltaicos para melhorar o desempenho das células solares eletroquímicas. Eles utilizaram TiO_2 para obter filmes com camadas de alta área superficial, o que, juntamente com o corante sensibilizador, melhorou a estabilidade química e a eficiência da célula solar, obtendo eficiência em torno de 7% (12).

Em relação às células das gerações anteriores, as CSSCs apresentam um melhor custo-benefício, são de fabricação simples, utilizam materiais inovadores, entre eles materiais orgânicos, e possuem flexibilidade em relação a aprimoramentos de seus componentes, possibilitando grandes avanços estruturais com a aplicação de novas tecnologias (13).

Contudo, alguns parâmetros dessas células ainda necessitam de aprimoramento para otimizar sua conversão energética. Isso inclui a redução de recombinação de cargas, que ocorre entre o eletrólito e o substrato que contém o eletrodo de TCO (do inglês: *Transparent Conductive Oxide*), bem como a resolução de problemas de vazamentos durante a selagem da célula, a estabilidade do corante, o controle da espessura e porosidade do semicondutor, a prevenção da corrosão do contraeletrodo e o enfrentamento de fatores ambientais, como temperatura e umidade (14).

Para contornar parcialmente esses problemas, têm sido estudados diversos compostos como sensibilizadores mais estáveis, a implementação de camada de bloqueio entre o TCO e o semicondutor, eletrólitos em gel, além de métodos de deposição mais precisos, que permitem definir a espessura e a rugosidade com maior controle (9, 13, 14). Em relação às técnicas de construção das CSSCs, de modo geral, observa-se uma falta de controle sobre a topografia da camada semicondutora. Além

disso, a relação entre essa topografia e o desempenho da célula solar é, em muitos trabalhos da literatura, pouco considerada (13).

Ao analisar os filmes semicondutores, deve-se levar em conta sua topografia, pois ela está diretamente relacionada com as propriedades físicas. As propriedades elétricas e ópticas, grandezas que são o foco deste trabalho, as quais são influenciadas pela espessura e pelo perfil das camadas semicondutoras. Por exemplo, a resistência elétrica do filme é uma função de sua espessura e área, enquanto a resistividade intrínseca do material é influenciada por sua densidade e compactação, enquanto a transmitância está intimamente relacionada à espessura e à rugosidade, que afeta o espalhamento da luz.

Dessa forma, compreender como a topografia impacta a eficiência energética da célula solar, especialmente na CSSC, por meio de grandezas físicas no processo empírico, pode resultar na melhoria do estado da técnica na construção desses dispositivos fotovoltaicos.

Compreender os processos de espalhamento de luz e condução em superfícies de topografia distintas, bem como a correlação entre essas grandezas e a eficiência na conversão de energia da CSSC, pode oferecer uma contribuição científica significativa. Desse modo, a possibilidade de aprimorar a eficiência das células de Grätzel, e a relação custo-benefício, pode resultar na criação de um dispositivo fotovoltaico viável para o mercado consumidor, com pesquisa e produção realizadas nacionalmente.

Neste contexto, propõe-se realizar um estudo empírico e sistemático da influência da topografia em grandezas relevantes para a conversão de energia em CSSCs. O foco será na análise do transporte de cargas no eletrólito e no filme semicondutor de dióxido de titânio, além da transmitância de luz através deste filme. Para isso, propõem-se graduar parâmetros topográficos de interesse, como espessura, rugosidade e área superficial, por meio da variação da taxa e do tempo de deposição por eletroforese, técnica essa que possibilita uma deposição uniforme e controlada através de um procedimento simples.

Por fim, busca-se avaliar a influência desses parâmetros topográficos nas grandezas físicas envolvidas no processo de conversão energética das CSSCs e suas correlações com a eficiência do processo.

1.1 Energia Solar

Pesquisas e tendências de mercado indicam que a energia solar fotovoltaica é uma excelente opção, pois é limpa, sustentável, acessível a áreas remotas e apresenta baixo custo de fabricação e manutenção (6). No Brasil, a energia solar tem se destacado como uma fonte de energia limpa, com grande potencial para a transição energética do país. Com o aumento da capacidade instalada e a implementação de políticas de incentivo, a energia fotovoltaica vem se tornando cada vez mais relevante na matriz energética do Brasil e do mundo (15). A quantidade de painéis fotovoltaicos instalados no Brasil cresceu significativamente entre 2018 e 2024, a produção gerada por eles passou de 2.455 MW para 47.033 MW no segundo semestre de 2024 (15).

O país possui uma posição geográfica privilegiada para a geração de energia solar, especialmente nas regiões Centro-Oeste, Sudeste, Sul e Nordeste, que recebem altos índices de irradiância solar diariamente, a radiação global média diária é superior a 5 kWh/m² na maior parte destes territórios (16), conforme mostrado na Figura 1.

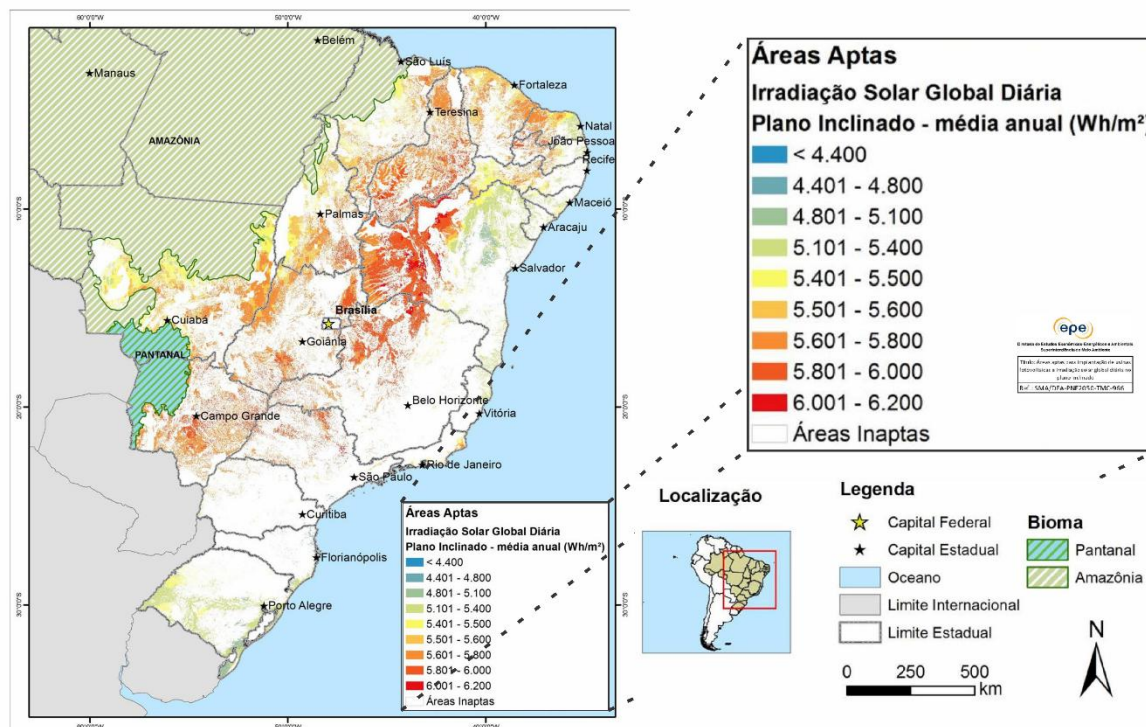
Diversificar a matriz energética no território brasileiro traz diversas vantagens, tanto ecológicas quanto econômicas. Em regiões ensolaradas, os painéis fotovoltaicos de geração distribuída e/ou centralizada são promissores, aproveitando o espaço disponível para gerar energia elétrica (17). O efeito fotovoltaico ocorre quando a luz solar é transformada em eletricidade por meio de materiais semicondutores. Esses materiais têm bandas de energia distintas, formadas por elétrons e vacâncias - também chamadas de lacunas (18).

Os fótons (partículas de luz) fornecem energia suficiente para romper as ligações dos elétrons na banda de valência, permitindo que esses elétrons se movam para a banda de condução, onde possuem uma energia de banda mais elevada. Assim, gera-se uma corrente elétrica que é utilizada para produzir eletricidade, e esse processo ocorre através das células solares, que são elementos individuais de um painel solar, feitos de materiais semicondutores capazes de realizar essa transformação (19).

As células solares mais comumente utilizadas no mercado são feitas de silício, conhecidas como a primeira geração de células solares, que constituem 80% das células solares comerciais utilizadas atualmente (20, 21). Essa geração de células é

bastante comercializada devido a abundância de seus materiais e altas eficiências e com passar do tempo tiveram seus custos reduzidos (22).

Figura 1 – Melhores regiões para instalar painéis fotovoltaicos e irradiação solar global diária



As células de segunda geração, são baseadas em silício amorfo, filmes finos de cobre, índio e gálio e selênio (CIGS) e telureto de cádmio/sulfeto de cádmio (CdTe/CdS). Empregam materiais fotovoltaicos que podem ser aplicados sobre uma base flexível, elas consomem menos material e têm um custo reduzido, no entanto, sua eficiência ainda é similar ou inferior a das células de primeira geração (20, 21).

A terceira geração de células solares é baseada em células solares de baixo custo e na inserção de novos materiais (nanomateriais). Destacam-se, nessa geração, as células sensibilizadas por corantes, as de perovskita, as células orgânicas, as células de pontos quânticos, as de multi-junções, entre outras (11, 20, 21). Essas células se destacam por terem um processo de fabricação mais econômico, oferecerem maior flexibilidade na montagem, serem mais amigáveis ecologicamente e apresentarem características de *band gap* e transporte de cargas que tem

desempenho superior em condições de baixa luminosidade, em comparação com as células das gerações anteriores (21, 23).

Temos também as células de quarta geração, que são células híbridas e possuem características das da terceira geração, com o acréscimo de nanoestruturas inorgânicas, como óxidos metálicos, nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas, grafeno e seus derivados (20, 24, 25). Devido ao uso desses materiais, continuam sendo células solares de baixo custo, com maior durabilidade e estabilidade, além de serem flexíveis. Dessa forma, tem-se uma célula mais aprimorada, sendo o grafeno o nanomaterial responsável pela maior parte do crescimento desse desempenho fotovoltaico (20, 22, 24, 25).

1.2 Células Solares Sensibilizadas por Corantes (CSSCs)

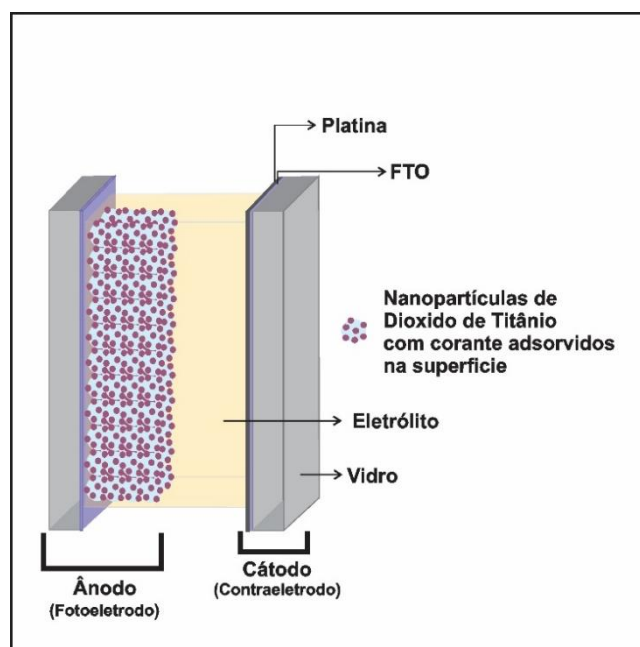
Células solares sensibilizadas por corante pertencem ao grupo das células fotoeletroquímicas, também conhecidas como células de terceira geração, e são compostas por nanomateriais orgânicos e inorgânicos. Seu funcionamento baseia-se no processo de conversão de energia semelhante ao das plantas durante a fotossíntese, no qual ocorre a captação de luz pela clorofila (9).

Nessa célula solar, há um suporte que contém interfaces anódicas e catódicas. Um esquema ilustrando uma CSSC com fotoeletrodo de dióxido de titânio sensibilizado com corante e um contraeletrodo de platina, com eletrólito entre as duas interfaces, é apresentado na Figura 2. O ânodo desempenha a função de fotoeletrodo que é constituído por um TCO geralmente de óxido de estanho dopado com flúor (do inglês: *Fluorine-Doped Tin Oxide* - FTO), sobre o qual é depositado um filme semiconductor nanoporoso fotossensível (11, 26). Segundo Carvalho, os óxidos mais comumente usados nesses filmes semicondutores são "óxidos metálicos como dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), dióxido de estanho (SnO_2) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)" (26, p. 29).

O TiO_2 é o mais utilizado na fabricação de células solares, devido à sua grande disponibilidade, baixo custo, não toxicidade e parâmetros ideais como estabilidade química, banda proibida ampla ($\sim 3,2$ eV), grande área superficial e facilidade de aplicação por diversos métodos de deposição (27, 28). Logo, esses filmes semicondutores devem possuir parâmetros como boa propriedade de espalhamento

de luz, ser de baixo custo, ter grande área superficial, banda proibida ideal e estabilidade química adequada, principalmente em relação a temperaturas elevadas (29, 26).

Figura 2 – Representação de uma CSSC



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Para alcançar alta conversão de energia fotovoltaica, é crucial controlar adequadamente a topografia do óxido no substrato condutor. A porosidade do filme semicondutor é determinada pelo método, a taxa e tempo de deposição, sendo desejável ter uma estrutura porosa para o processo de absorção do corante a posteriori. A espessura, é limitada pelos parâmetros de deposição e influencia diretamente a corrente elétrica na célula solar (30).

Essa camada é sensibilizada por um corante fotoexcitado, os corantes mais frequentemente utilizados como sensibilizadores em CSSCs incluem o rutênio (Ru), corantes de índio, corantes de cobalto, complexos de ferro e corantes naturais de plantas (31, 32). Dentre eles, o corante à base de complexos de polipiridil de rutênio (Ru) se destaca por sua alta eficiência em relação aos demais, devido à sua melhor estabilidade química, às propriedades fotoeletroquímicas adequadas e à alta capacidade de absorção no espectro visível, assim como também em converter fótons em elétrons no sistema (33, 34, 35, 36).

O papel do corante nas CSSCs é absorver a radiação na região visível ou no infravermelho próximo do espectro solar e gerar os fotoelétrons, que, devido à alinhamento apropriado das bandas, são transferidos para o filme de TiO_2 e, posteriormente, para o circuito externo da célula solar (12).

Para aumentar a absorção de fótons e, em seguida, injetar elétrons na camada semicondutora, é fundamental que a estrutura química dos sensibilizadores seja otimizada para garantir eficiência na conversão energética da CSSC. Para isso, pode-se buscar corantes que apresentem maior absorção de luz, maior estabilidade, maior afinidade com o material semicondutor e concentração na célula (37).

O cátodo constitui a parte do contraeletrodo, geralmente revestido com um material catalisador, sendo o mais utilizado a platina (Pt). Ela apresenta características excelentes que um contraeletrodo deve possuir. O contraeletrodo tem a função, na CSSC, de transferir os elétrons provenientes do circuito externo para regenerar o corante sensibilizador no eletrólito. O catalisador é utilizado em contato direto com o FTO e deve ser feito de um material com características essenciais, como alta condutividade elétrica, estabilidade química, baixa resistência elétrica e boa atividade catalítica de redução através do eletrodo cátodo (11, 26).

Por fim, tem-se o eletrólito, que desempenha um papel crucial no funcionamento da célula solar. Ele é um componente importante que atua como regenerador do corante sensibilizador, além de desempenhar o papel de mediador no processo de transferência de elétrons entre o contraeletrodo e o fotoeletrodo de TiO_2 sensibilizado por corante (33).

Este componente deve apresentar algumas propriedades essenciais para o desempenho e funcionamento eficaz da CSSC, incluindo uma boa capacidade de transporte de cargas do contraeletrodo para o sensibilizador, elevada constante dielétrica, estabilidade química a longo prazo, baixa absorção na faixa de luz visível, além de ser não tóxico e não corrosivo e no caso de eletrólitos líquidos, é importante que a viscosidade seja ideal (11, 38, 39). A solução mais comumente utilizada é geralmente constituída por um sal iônico, como o iodeto/triiodeto (27).

As CSSCs possuem um processo de construção mais simples do que as convencionais de silício, além de serem mais leves e flexíveis. A eficiência recorde certificada para esta tecnologia se aproxima de 14%, um avanço significativo que mantém o interesse da comunidade científica em seu aprimoramento (40).

A Figura 3 apresenta um esquema de funcionamento de uma CSSC quando luz solar está incidindo sobre ela, com seus respectivos processos: 1- fotoexcitação; 2- injeção dos elétrons na BC do TiO_2 ; 3- transporte dos elétrons pela conexão do caminho do circuito externo aos filmes depositados nos vidros; 4- difusão do eletrólito; 5- regeneração do corante sensibilizador; 6, 7 e 8 são reações de recombinações de cargas. E_F é a energia de Fermi e a diferença para o potencial redox do eletrólito E_{redox} , determina a voltagem máxima em circuito aberto V_{OC} .

Quando temos a incidência de luz solar na CSSC, os elétrons do sensibilizador (S) são excitados, transicionando do nível fundamental de energia (do inglês: *Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO) para um nível de maior energia (do inglês: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO) dado por (S^*) que são os elétrons excitados, como mostrado na etapa 1 da Figura 3, e na equação 1 abaixo:



Assim, na etapa 2, esses elétrons excitados do corante migram do LUMO e são injetados na banda de condução (BC) do TiO_2 , dado pela equação 2:

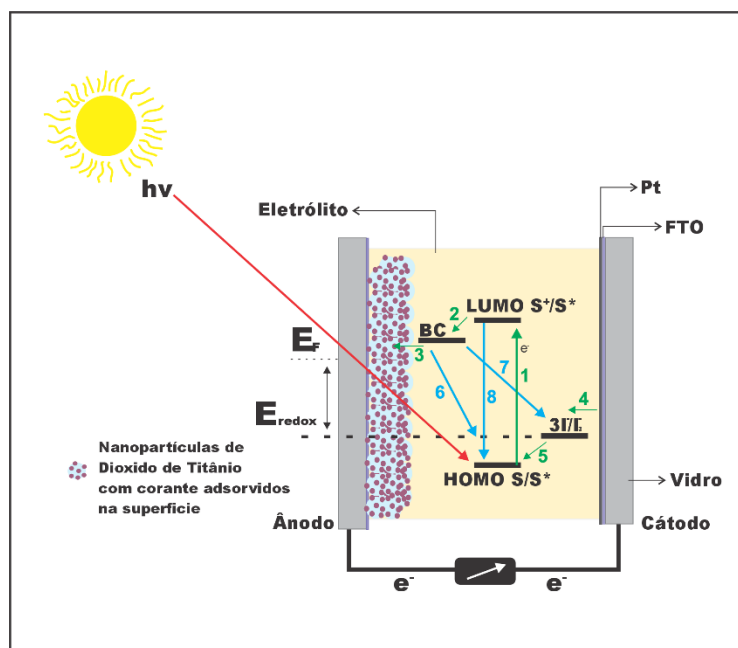


Com isso o elétron desloca-se pela banda de condução do semiconductor, passando pelo FTO e percorrendo o circuito externo da célula até chegar do contraeletrodo de Pt, o que caracteriza a etapa 3. A etapa 4, que é o processo de difusão do eletrólito iodeto/tri-iodeto (I^-/I_3^-), ocorre com intuito de regenerar o corante oxidado (S^+), demonstrado na etapa 5, de modo a evitar que ocorra recombinação de cargas do TiO_2 para corante (etapa 6) e para o eletrólito apresentado na etapa 7 (41, 11). Os processos 4 e 5 são dados, respectivamente, pelas equações 3 e 4, abaixo:



Além dos problemas já citados, como a recombinação de cargas, há também o decaimento do elétron do corante para seu estado fundamental (etapa 8), que é amenizado pela regeneração na etapa 5 (41, 42).

Figura 3 – Princípio operacional de uma CSSC de TiO_2



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Investigar a influência da topografia do filme semicondutor na eficiência fotovoltaica das CSSCs, analisando as propriedades ópticas e elétricas. Correlacionando a transmitância e o transporte de carga elétrica com a eficiência das células solares, visando a otimização da conversão energética.

2.2 Objetivo Específicos

- Construir célula padrão de Grätzel através do processo padrão de raspagem;
- Construir filmes de TiO_2 com uma topografia graduada pela técnica de deposição por eletroforese;
- Correlacionar os parâmetros ópticos e elétricos com a eficiência energética em função da topografia;
- Maximizar a eficiência das CSSCs por meios de parâmetros topográficos ótimos.

3 Metodologia

Esta seção apresenta detalhes relevantes da metodologia, incluindo as caracterizações empregadas neste trabalho, que são: morfológicas, topográficas, ópticas e elétricas, além das técnicas de deposição do TiO_2 e a montagem das CSSCs.

Os filmes foram depositados por duas técnicas distintas: raspagem e eletroforese, sendo a primeira utilizada como referência para comparação com os filmes obtidos por EDP em diferentes tempos de deposição. As técnicas de caracterização empregadas incluem: Interferometria de Luz Branca, medidas $J \times V$, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia UV-Vis.

Inicialmente, será apresentada uma revisão das principais técnicas de caracterização e suas configurações experimentais, seguida pela descrição detalhada de cada método de deposição.

3.1 Interferometria de Luz Branca

Neste trabalho, utilizaremos a técnica de interferometria de luz branca (do inglês: *White-Light Interferometry* – WLI) para analisar a topografia de filmes semicondutores de TiO_2 . Por meio dessa técnica, será possível obter dados quantitativos sobre a rugosidade, a área, declividade e a espessura dos filmes, possibilitando a correlação dessas grandezas com os parâmetros ópticos e elétricos.

A interferometria de luz branca é uma técnica óptica amplamente utilizada para medições de superfícies. De acordo com Pavliček e Soubusta, WLI é um método essencial para aferir as alturas de superfícies lisas e rugosas, utilizando uma fonte luminosa de banda larga no visível (43).

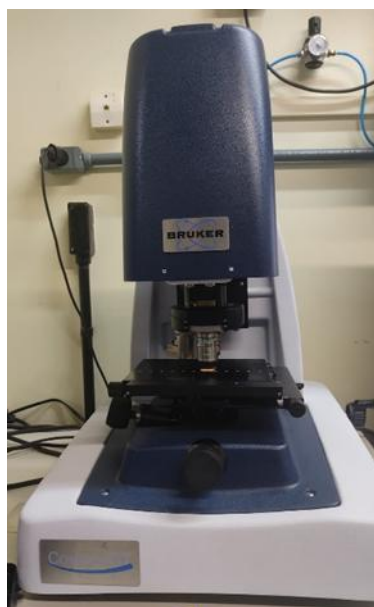
Um interferômetro de luz branca é composto por uma fonte de luz policromática, cujo feixe luminoso é dividido por um divisor de feixe (semi-espelho). Um desses feixes é refletido em um plano refletor (espelho), enquanto o outro, incidente, é refletido na superfície rugosa. Quando esses feixes se unem, define-se um máximo de intensidade, essa intensidade é detectada por um dispositivo de carga acoplada (CCD, do inglês: *Charge-Coupled Device*).

Esses máximos de intensidade são observados apenas em determinados contornos da superfície do material quando os caminhos ópticos percorridos pelo feixe de medição da superfície e pelo feixe de referência são próximos de zero (44). A amostra se desloca pela diferença de potencial em um piezoelétrico. A variação de altura está associada à variação de potencial. Podemos mapear a região do CCD onde os caminhos ópticos se equivalem e, ao variar a altura da amostra, montar um perfil tridimensional da amostra.

Essa abordagem é especialmente valiosa na análise de filmes finos de topografia micrométrica aplicados em células solares, fornecendo informações essenciais sobre a uniformidade e as propriedades topográficas da camada. A técnica é extremamente útil para caracterizar superfícies, seja para medições de rugosidade, área ou espessuras, graças a sua resolução nanométrica vertical e submicrométrica na horizontal, nas análises (44, 45).

Neste trabalho, utilizamos essa técnica de caracterização topográfica pouco comum na literatura, por ser uma das mais precisas em resolução, além de permitir o mapeamento de grandes áreas dos filmes e criar um perfil 3D, sem necessidade de contato direto com as amostras, e apresentar maior precisão em relação às técnicas mecânicas na análise de superfícies.

Figura 4 – Perfilômetro Óptico 3D



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

As análises topográficas dos filmes de TiO_2 foram realizadas por WLI no Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), utilizando o equipamento apresentado na Figura 4, o Perfilômetro Óptico 3D da marca Bruker, modelo Contour GTK, que utiliza o Vision64™ como interface computacional.

Para o tratamento dos dados, foi utilizado o *software* livre, o *Gwyddion*, que permite calcular a rugosidade, a espessura, a área e declividade dos filmes. Para a análise da rugosidade, área e declividade no *Gwyddion*, utilizamos o desvio médio quadrático (RMS, do inglês: *Mean Square Roughness*) da altura de uma área selecionada de 250 x 250 px dos dados da superfície dos filmes. É importante que a imagem tridimensional seja nivelada e que a média dos dados seja deslocada para zero, garantindo assim uma área plana para o tratamento dos dados.

Quanto à medição dos degraus dos filmes, esta foi feita a partir da diferença entre o valor médio dos filmes e o valor médio do substrato de FTO, sendo que este último foi nivelado e ajustado por um plano de três pontos, também deslocado para zero. Em seguida, selecionamos uma área do filme próxima da região central e mais distante da borda, e outra do substrato de FTO. A área do FTO também requer uma região com um intervalo de pontos bem resolvidos e não negativos. Isso nos permitirá obter dados consistentes do valor médio (altura) e calcular a diferença de altura entre o filme e o substrato. Os erros dos dados foram obtidos utilizando o erro estatístico da medição e o erro instrumental do equipamento.

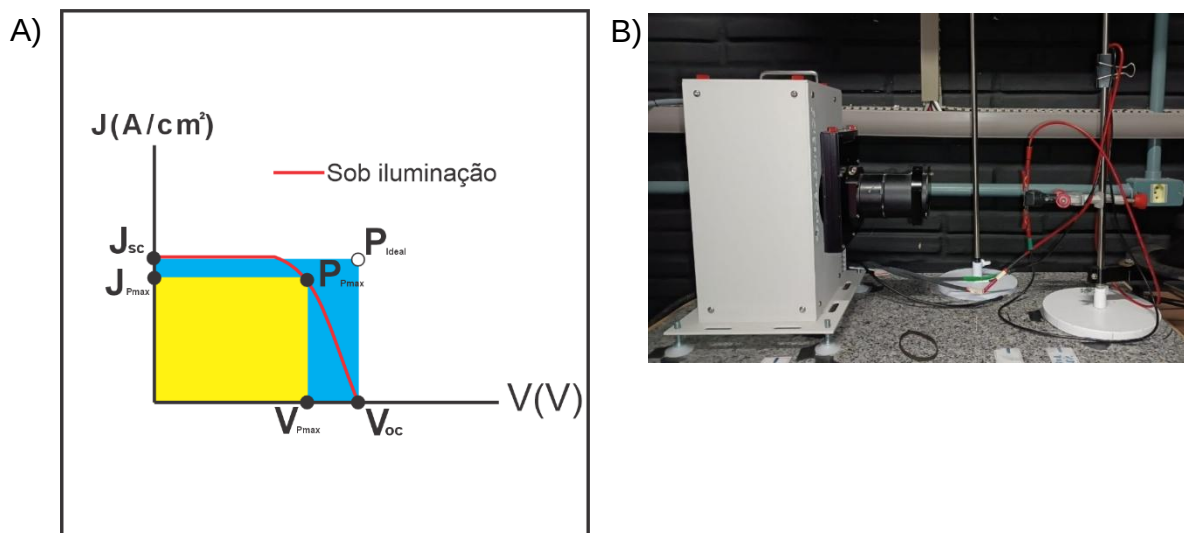
3.2 Parâmetros Fotovoltaicos

Para analisar os parâmetros elétricos e de eficiência energética de uma CSSC usa-se o gráfico de densidade de corrente por diferença de potencial (DDP) o $J \times V$, como mostra a Figura 5A e o equipamento da Figura 5B para obter os dados. É importante descrever os fatores fotovoltaicos relacionados ao desempenho elétrico das células (8, 46, 47), são eles:

- A DDP em circuito aberto (V_{oc} – do inglês: *Open Circuit Voltage*) ocorre quando não há geração de corrente elétrica, ou seja, quando temos o potencial máximo de geração da célula, além disso, mede o nível de tensão que a CSSC fornece sob condições de irradiação solar de $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (AM1,5G) com

temperatura de 25° C, e a resistência elétrica de carga infinita. De acordo com Augusto et al., esse parâmetro é uma medida quantitativa da recombinação da CSSC (48).

Figura 5 – Processo elétrico A) curvas (JxV) de uma CSSC iluminada, B) equipamento usado para medidas elétricas



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

- A densidade de corrente em curto-circuito (J_{sc} - do inglês: *Short Circuit Current Density*) descreve a capacidade máxima de corrente elétrica fornecida pela célula solar, dependente do fluxo de fótons que são incidentes sobre a célula em determinada área por unidade de tempo, considera-se sob condições de espectro solar padrão AM1,5G e resistência elétrica de carga nula. A J_{sc} está diretamente ligada com propriedades ópticas da célula, como absorção de luz e refletância, assim como, suas propriedades elétricas como as resistências e capacitâncias intrínsecas (49).
- Fator de preenchimento (FF, do inglês: *Fill Factor*) é um parâmetro determinado entre zero e um, que representa a razão entre a potência máxima gerada pela célula ($P_{max} = V_{Pmax} \cdot J_{Pmax}$) e a potência teórica ideal ($P_{ideal} = V_{oc} \cdot J_{sc}$), (49). Sendo determinado pela equação 5:

$$FF = \frac{V_{P_{max}} \cdot J_{P_{max}}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (5)$$

Na qual, $V_{P_{max}}$ e $J_{P_{max}}$ são a diferença de potencial e a densidade de corrente no ponto de potência máxima P_{max} .

- A eficiência η (do inglês: *Power Conversion Efficiency*, PCE) é um parâmetro fotovoltaico que serve para aferir o desempenho da célula solar em converter energia solar em energia elétrica. Sua relação é dada pela razão entre a potência máxima da célula P_{max} e a potência de irradiação incidente P_{in} , considera-se uma fonte luminosa padrão ($P_{in} = 100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) dada as condições padrão de teste para células solares. Logo, a η é dada pela equação 6, abaixo:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}} \cdot 100\% \quad (6)$$

A medida fotovoltaica da CSSC nos permite especificar alguns parâmetros relativos à capacidade de geração de energia elétrica quando as células são submetidas a condições que envolvem temperatura e radiação solar. Assim, com os parâmetros fotovoltaicos de V_{oc} e J_{sc} , podemos determinar o FF e sua eficiência energética η . As condições fotovoltaicas de JxV das CSSCs de TiO_2 são medidas sob iluminação de $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (AM 1,5 G), em temperatura ambiente de 25°C , utilizando uma carga através de um potenciostato (VersaSTAT 3 - AMETEK Scientific Instruments), em conjunto com um simulador solar de classe AAA (SLB-300A - ScienceTech), como mostrado na Figura 5B, no laboratório de medidas ópticas do grupo de Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). Os dados são tratados no *software Origin* da *OriginLab Corporation*, sendo assim possível obtermos os dados fotovoltaicos e plotar as curvas JxV.

3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE ou do inglês: *Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS) é uma importante ferramenta de caracterização que desempenha um papel fundamental na investigação e compreensão dos processos de recombinação e transporte de cargas envolvidos nas interfaces das CSSCs. Além disso, essa técnica é essencial para avaliar a qualidade das interfaces dessas células (50).

A aplicação dessa técnica baseia-se na aplicação de uma diferença de potencial alternada no material em estudo e na análise da corrente resultante em função da frequência, com o objetivo de obter informações sobre o processo de transporte de cargas em diferentes escalas de tempo. Esses tempos são influenciados por interfaces, barreiras de potencial e defeitos estruturais nos materiais relacionados à mobilidade dos portadores de carga (51, 52).

A medição na EIE é realizada por meio de um potenciostato e um analisador de respostas em termos de frequência, que pode operar em uma configuração com dois ou três eletrodos. Na EIE, aplica-se um sinal de tensão elétrica senoidal, como mostrado na equação 7 (51):

$$V(\omega, t) = V_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (7)$$

Onde V_0 é a amplitude do sinal e ω é a frequência angular. A corrente resultante é dada com uma mesma frequência (número de ciclos por segundo) de diferença de potencial, sendo $f = \omega/2\pi$, logo, temos a corrente alternada resultante que pode ser descrita pela equação 8:

$$I(\omega, t) = I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (8)$$

A amplitude da corrente é I_0 e o ângulo de fase θ representa a defasagem de fase. Dessa maneira, podemos definir a impedância $Z(\omega, t)$ como a razão entre a $V(\omega, t)$ e $I(\omega, t)$, como expresso na equação 9:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad (9)$$

Essa equação pode ser reescrita usando a notação de números complexos, sendo os valores de corrente e tensão dados na forma exponencial, respectivamente, por $I(\omega, t) = I_0 e^{i(\omega t - \theta)}$ e $V(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t}$, onde i é a unidade imaginária. Dessa forma, a impedância nessa condição é dada pela equação 10:

$$Z(\omega, t) = |Z|e^{i\theta} \quad (10)$$

Essa equação pode ser reescrita em termos da parte real e imaginária. Considerando a relação de Euler, temos, assim, a equação 11, que relaciona uma parte real (impedância), representada por $Z'(\omega) = |Z|\cos(\theta)$ e uma parte imaginária (reatância), dada por $Z''(\omega) = |Z|\sin(\theta)$:

$$Z(\omega, t) = Z'(\omega) + i Z''(\omega) \quad (11)$$

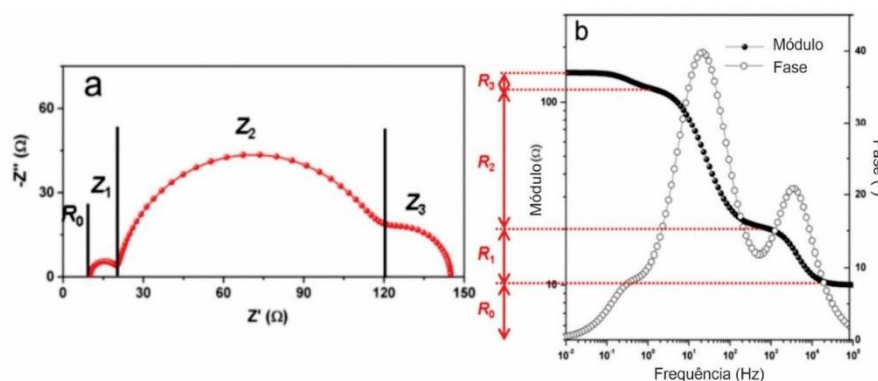
Para representar a EIE, são utilizados dois gráficos principais para a análise dos dados: um deles é o de Nyquist e o outro é o de Bode. O primeiro gráfico da Figura 6A se refere ao de Nyquist, no qual temos a parte imaginária Z'' no eixo Y em função da parte real Z' no eixo X. A Figura 6A ilustra esse gráfico para o caso de um CSSC. O primeiro semicírculo, Z_1 , correspondente às altas frequências (na faixa de kHz) está relacionado à impedância de transferência de cargas do contraeletrodo, que é revestido de platina. O arco, Z_2 (arco 2), correspondente às médias frequências (na faixa de 1-100 Hz), está associado ao processo de difusão e ao transporte de elétrons/recombinações no filme semiconductor. Por fim, o arco Z_3 , está relacionado à impedância do processo de difusão de cargas no eletrólito, arco de baixa frequência (na faixa de mHz) (50, 52).

As resistências associadas R_1 , R_2 , R_3 ao gráfico de Nyquist, podem ter seus valores determinados a partir dos diâmetros dos semicírculos. A resistência R_0 é determinada pela distância entre a origem dos eixos (imaginário e real) e o início do arco Z_1 . O segundo gráfico, o de Bode, exibe os máximos de frequência que estão relacionados com θ e $\log|Z|$ em função do logaritmo da frequência (53), conforme

mostrado na Figura 6B. A partir do gráfico de Bode, é possível obter dados sobre o tempo de vida da reação associada a cada interface (52).

A resposta obtida por EIE em sistemas eletroquímicos pode ser simulada por meio de circuitos elétricos equivalentes, os quais traduzem o comportamento das várias partes das CSSCs, caso do nosso objeto de estudo. Nesse sentido, em nossa abordagem, utilizamos o circuito de Randles (54, 55). Esses circuitos consistem em componentes resistivos, capacitivos e indutivos, com suas respectivas impedâncias associadas. Também é possível incluir outros elementos, como, por exemplo, em casos relacionados a CSSCs temos o Elemento de Constante de Fase (do inglês: *Constant Phase Element* – CPE) e a impedância de Warburg, que podem estar associados ao circuito de diversas formas (55).

Figura 6 - Espectros EIE de uma CSSC caracterizada em condições de circuito aberto: (a) representação gráfica de Nyquist (b) representação gráfica de Bode fase e Bode módulo de Z



Fonte: Adaptada de (51), (2017).

O CPE é um elemento com relação ao modelo tradicional de um capacitor, sendo de grande utilidade para obter informações capacitivas de interfaces que tenham um comportamento complexo ao de um capacitor considerado ideal, além de descrever sistemas que tenham superfícies com porosidade e rugosidade mais acentuadas (56). O CPE tem dois parâmetros, sendo o CPE – T = Q_n e CPE – P = n, que são, respectivamente, o pré-fator e o expoente do CPE, o valor de n quando igual a 1, significa que temos um comportamento de capacitor puro, esse parâmetro geralmente tem variações de 0,5 a 1, nos ajustes experimentais (55).

Por outro lado, a impedância de Warburg é um componente que representa a impedância que está relacionada ao transporte de íons ou portadores de carga através

da solução do eletrólito ou superfície porosa, em direção à interface do fotoeletrodo, no caso das CSSCs (56). Essa impedância de Warburg também descreve a dificuldade de transporte de massa das espécies redox até a superfície do fotoeletrodo, estando relacionado a difusão linear semi-infinita (56,57).

Cada meio e interface de uma CSSC, bem como os processos de recombinação podem ser associados a esses elementos em um circuito, sendo influenciados pelas propriedades individuais de cada componente da CSSC (58).

Essa técnica de espectroscopia é essencial para compreender os processos de transporte e recombinação de cargas elétricas nas interfaces das CSSCs, devido ao seu valioso mapeamento das impedâncias associadas a essas interfaces. Ela fornece parâmetros elétricos microscópicos das CSSCs, permitindo analisar as células tanto no escuro quanto sob iluminação, sendo utilizada neste trabalho para investigar a relação entre os parâmetros elétricos obtidos e as características topográficas, tema pouco abordado na literatura fazendo essa relação.

As medidas EIE foram realizadas no laboratório de medidas ópticas do grupo de Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). Com frequências de 10 mHz a 100 kHz com tensão de polarização de -0,637 V, sendo referente ao V_{oc} da célula de referência (DB), mas que difere para as demais células de EDP, com irradiação luminosa de $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$ (AM 1,5G). Os dados quais foram ajustados utilizando o *software Z-View* da *Scribner Associates Inc.*

3.4 Caracterização morfológica

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

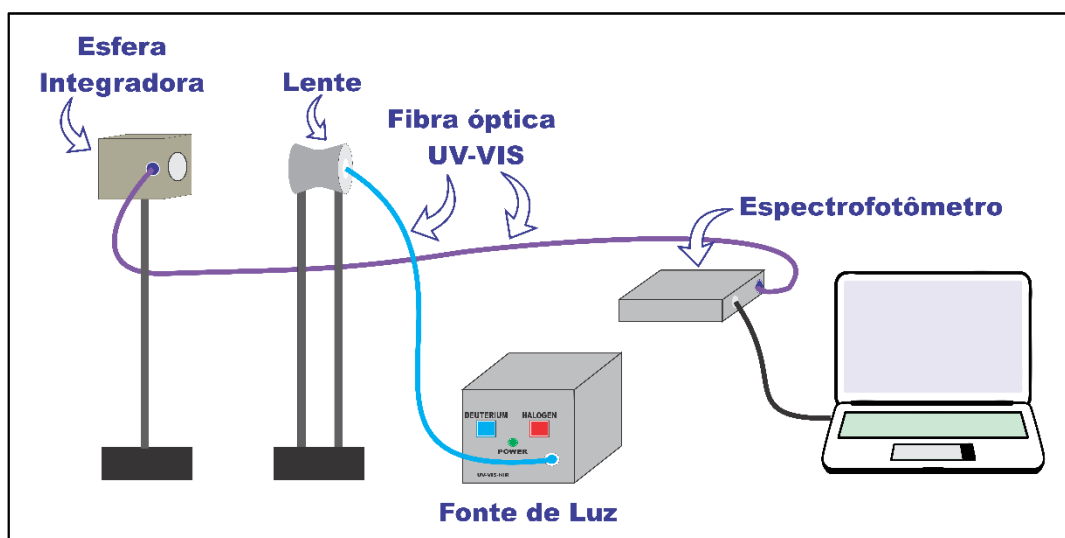
Para realizar a análise morfológica dos filmes e o pó de titânia, foi empregada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esse método nos possibilita obter medidas do tamanho médio dos grãos, além de analisar sua forma, porosidade e uniformidade dos filmes. Para este fim, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, modelo SUPRA-35, fabricado pela Zeiss, operando a 5 kV, pertencente à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

3.5 Caracterização óptica

Técnicas espectroscópicas ópticas são importantes na análise de propriedades ópticas em diversos materiais, essas técnicas consistem, geralmente, em medidas de absorção, emissão ou espalhamento de luz, as quais revelam propriedades específicas de cada material (66). Estamos interessados na técnica de espectroscopia UV-Vis, essa técnica de estudo óptico baseia-se na medição da absorção luminosa de um meio, usando, um espectrofotômetro.

A Figura 7 apresenta a configuração experimental da espectroscopia UV-Vis, com feixe de luz colimado e coleta total da luz transmitida da amostra usando uma esfera integradora, obtendo assim de espectros de transmissão e refletância com alta acurácia. Os equipamentos utilizados foram o espectrômetro de alta resolução *Ocean Optics HR2000+*; uma esfera integradora *Thorlabs IS200*; uma fonte de luz ultravioleta/infravermelho modelo *Ocean Optics DH-2000* com uma fibra óptica ultravioleta-visível; e mais duas fibras ópticas, uma UV-VIS conectada a fonte de luz até entrada da esfera integradora, onde fica a amostra na entrada da esfera, e a outra fibra óptica VIS-NIR conectada a saída da esfera integradora até o espectrofotômetro, que leva a luz coletada até o detector.

Figura 7 – Instrumentação utilizada na medida de Espectroscopia UV-VIS com feixe colimado



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

3.5.1 Refletância Difusa UV-Vis

Através da técnica Espectroscopia UV-vis, conseguimos obter a refletância do TiO₂ Degussa (P25). Para determinar o *band gap*, utilizamos a relação que converte refletância em absorbância em função da equação 12, de Kubelka-Munk (67, 68):

$$F(R) = \frac{\alpha}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (12)$$

Onde $F(R)$ é a função Kubelka-Munk, α é o coeficiente de absorção, S é o coeficiente de espalhamento de luz e R é a refletância. Em consonância, devemos também usar um método bem estabelecido do gráfico de Tauc (67, 69) para plotarmos o gráfico do *band gap*, que é baseado na equação 13, sendo:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A (h\nu - E_g) \quad (13)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, h representa a constante de Planck, ν é a frequência, E_g é a energia de *band gap* e n é o expoente de Tauc. Para o TiO₂, temos uma transição indireta, logo, $n = 2$ (69). As amostras do pó de TiO₂ para refletância difusa foram caracterizadas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando um espectrofotômetro de medição universal (UMS) Agilent Cary 7000 (UV-Vis), realizando as medições em um intervalo de 200 a 1000 nm.

3.5.2 Transmitância UV-Vis

A transmitância pode ser expressa como a fração de luz que atravessa um determinado material, quando temos uma luz incidente com determinado comprimento de onda. A transmitância (T) pode ser expressa pelo quociente da intensidade de luz transmitida (I) pela à intensidade de luz incidente (I_0) no meio (66), sendo expressa por $T = I/I_0$. O valor da transmitância em %, pode variar de 1 a 100%, visto que a I sempre será menor ou igual a I_0 . Para aferir a transmitância, realiza-se uma calibração do equipamento, na qual se mede, antes da análise com o filme fino, uma medida de referência, com e sem luz. Após posicionar o filme fino na trajetória do feixe de luz, procede-se à medição da transmitância. A luz incidente sobre o filme é transmitida e,

em seguida, coletada pela esfera integradora, que está conectada ao espectrofotômetro, que é responsável pela leitura da intensidade dessa luz em relação à da amostra de referência e é plotada em função do comprimento de onda. Dessa forma, pode-se determinar a transmitância da amostra em estudo como uma função do comprimento de onda. Essa técnica é útil para a obtenção da borda de absorção associada ao material utilizado no filme.

As medições de transmitância dos filmes semicondutores de TiO_2 foram realizadas no laboratório de óptica do grupo de Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), utilizando o espectrofotômetro de alta resolução *Ocean Optics HR2000+* na faixa de varredura de 188 –1100 nm, acoplado na esfera integradora *Thorlabs IS200* por fibra óptica. Esses dados foram obtidos a partir da média de três medições em diferentes pontos do filme semicondutor, com tempo de integração de 0,2 s e uma média de 200 *scans* para cada espectro.

3.6 Construção da célula padrão de Grätzel para referência

Neste trabalho, a célula padrão de Grätzel, mencionada anteriormente, possui uma estrutura composta por dois TCO. Para este trabalho optou-se por substratos de vidro revestidos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO), conferindo condutividade ao substrato. Uma das placas de vidro FTO recebe uma fina camada de platina (Pt), que funcionará como contraeletrodo da CSSC.

Para fabricação dos filmes dos fotoeletrodo, do filme do contraeletrodo e para montagem da CSSC foram utilizados os materiais descritos na Tabela 1. Esta metodologia segue o procedimento descrito por Gularte (42), para a preparação do contraeletrodo de platina em substratos de FTO, onde se utiliza uma solução de ácido cloroplatínico (5 mM) em álcool isopropanol, depositada no lado condutivo do FTO por pincelamento em três camadas. Cada camada é submetida a um tratamento térmico no forno tubular, com uma rampa de aquecimento de 5 °C por minuto, variando de 20°C até 385°C; posteriormente, o material é resfriado dentro do forno até atingir a temperatura ambiente. O outro FTO é revestido com nanopartículas de TiO_2 (P25). Utiliza-se, em média, 30 mg de TiO_2 Degussa P25 em pó, 10 µL de etilenoglicol, 10 µL de Triton X-100 e 15 µL de álcool etílico. Todos os materiais são misturados em um

tubo Eppendorf de 13 mL e passam por agitação magnética no Vortex por 5 minutos até formar uma pasta.

Para a deposição da pasta, utiliza-se uma fita adesiva Kapton para criar uma máscara quadrada de 1 cm² no FTO, conforme o padrão para as medições elétricas da CSSC, garantindo a reprodutibilidade dos filmes. A pasta é depositada pelo método da lâmina raspadora (do inglês: *Doctor Blade* – DB), esse processo consiste no movimento de uma lâmina niveladora (de vidro, metal ou plástico) deslizando sobre o substrato onde a pasta de TiO₂ foi aplicada. Parâmetros como pressão e velocidade da lâmina são determinantes para controlar a espessura da camada de filme depositado sobre o substrato (59). O filme de titânia passa por um processo de sinterização a uma temperatura de 450 °C por 2 horas em forno mufla, transformando-se em um filme semicondutor nanoporoso, com área superficial suficiente para ancorar o corante. Nessa superfície, um corante sensibilizador, o complexo de rutênio N-3, é impregnado para aprimorar a captação de luz solar. O filme semicondutor permanece submerso em uma solução composta por 25 mL de álcool etílico e 0,0176 g de N-3, em um invólucro contendo 5 mL dessa solução, sem exposição à luz, durante 24 horas, para melhor adsorção.

Tabela 1: Lista de reagentes usados na CSSC

Material	Fornecedor	Pureza
Óxido de Titânia (TiO ₂) P25, 21 nm.	Evonik	99,5%
Álcool Isopropílico P. A ACS	Êxodo Científica	99,5%
Álcool Etílico Absoluto P.A	Êxodo Científica	99,5%
Ácido Cloroplatínico (H ₂ PtCl ₆),	Honeywell Fluka TM	-
Álcool Etilenoglicol P.A.	Synth	99%
Triton X-100	Synth	-
Eletrólito Z-150	Solaronix	-
Meltonix 1170-60	Solaronix	-
Corante N-3	Sigma-Aldrich	-
Fita Kapton 15mm	GBS	-
Fita Scotch Magic	3M	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Depois, o filme é mantido em repouso fora da solução, no escuro, por mais 1 dia, até o momento da montagem da célula. Esse período de repouso melhora os parâmetros fotovoltaicos da CSSC, como a corrente de curto-circuito e a DDP em circuito aberto (60). O contraeletrodo possui dois orifícios, perfurados com o auxílio de um micro retífica e uma broca diamantada. Um dos furos serve como suspiro, permitindo a saída do ar após junção do fotoeletrodo e do contraeletrodo e a injeção do eletrólito.

Os eletrodos são unidos e o sistema é selado, por um espaçador termoplástico de 60 μm (Meltonix), e um eletrólito líquido comercial de iodeto/tri-iodeto (I^-/I_3^-) Z-150 é injetado entre eles por um dos orifícios do contraeletrodo. Dessa forma, obtém-se uma célula de referência de TiO_2 (P25), que servirá para comparação com as CSSCs montadas pela técnica de deposição por eletroforese (do inglês: *Electrophoretic Deposition* - EDP). As medidas topográficas do filme dessa célula são realizadas antes da montagem da célula e da imersão no corante, enquanto as medidas ópticas são realizadas com e sem corante e as elétricas são obtidas com a célula já montada.

3.7 Técnica de deposição por eletroforese (EDP)

A técnica de deposição por eletroforese (EDP), um método altamente vantajoso para CSSCs, pois permite a obtenção de filmes com espessura controlada devido ao ajuste da taxa e do tempo de deposição. Ao final do tópico, será apresentada a parte experimental aplicada a essa técnica para a deposição de filmes de TiO_2 (P25), na qual utilizamos diferentes tempos de imersão para obter filmes com espessuras variadas.

Esse processo eletroquímico de deposição tem se destacado na indústria atual. Suas vantagens incluem a formação de filmes com morfologias e topografias específicas, permitindo o controle da espessura por meio do tempo de imersão e da DDP aplicada. Este método requer equipamentos simples, oferece boa repetitividade e apresenta baixos custos de manutenção e fabricação dos filmes semicondutores (61).

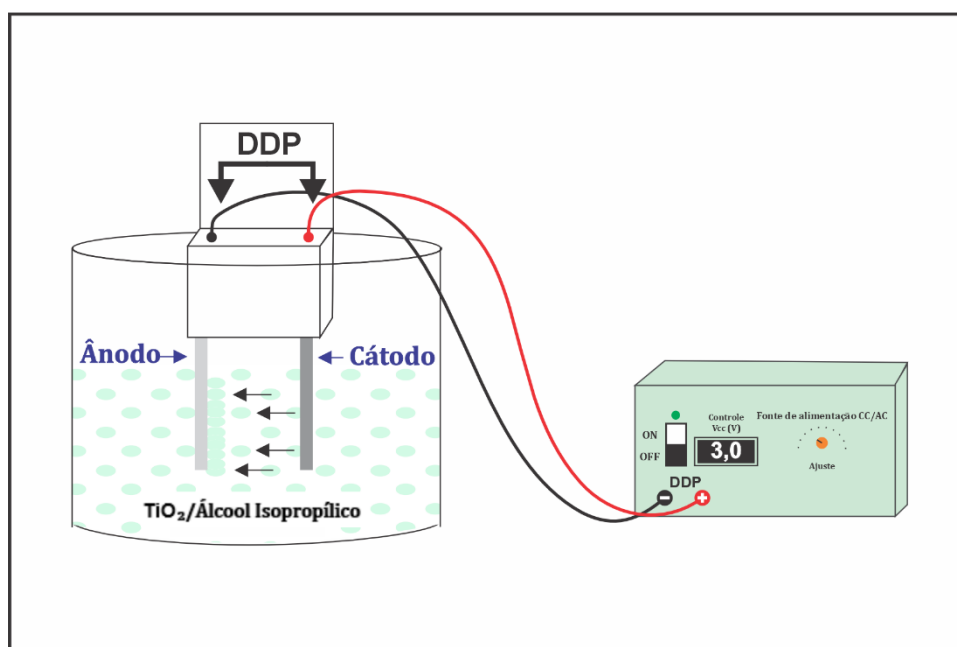
Nesse processo de deposição, as partículas do material a ser depositado se dispersam coloidalmente em um solvente e quando um campo elétrico externo é

aplicado usando uma fonte de alimentação de corrente contínua, as partículas carregadas movem-se em direção ao eletrodo de carga oposta, essa dispersão ocorre devido às forças eletrostáticas geradas pelo campo elétrico (62, 63).

Diversos fatores influenciam a topografia do filme obtido por essa técnica, sendo possível obter espessuras distintas em ordem de nanômetros e micrômetros ajustando o tempo de deposição e a voltagem aplicada na suspensão (64, 65).

Dessa forma, empregaremos a técnica de deposição por eletroforese para depositar os filmes de TiO_2 sobre o FTO, conforme é mostrado na Figura 8, na ilustração do método de deposição por EDP usando o equipamento *Dip-Coating* e uma fonte de alimentação CC/AC, o ânodo é o substrato de trabalho o FTO e o cátodo é uma placa de alumínio, que são conectados a fonte por meio de cabos de contato com garra jacaré.

Figura 8 - Esquema da técnica de deposição por Eletroforese (EPD)



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A suspensão foi preparada utilizando 20 mL de álcool isopropílico (17,30 g), no qual foram dispersos 0,1730 g de TiO_2 P25 comercial. Optamos pela medição em massa devido à balança ser o equipamento de maior precisão disponível no laboratório. A solução foi agitada magneticamente por 4 horas a uma temperatura de 25 °C. Após a agitação, medimos o pH da solução, que se manteve em 6. Em seguida,

a solução foi levada para banho de ultrassom por 30 minutos e após ao equipamento de *Dip-Coating*, adaptado para deposição de eletroforese usando uma fonte de alimentação CC/AC.

O FTO com a máscara de fita 3M Scotch Magic, com área de 1 cm², é inserido no equipamento, e aplicamos uma DDP de 3,0 V, com tempos de imersão de 2, 8, 16, 24 e 32 minutos, na solução em 25°C, para obter filmes com espessuras variadas, após cada deposição nesses determinados tempos a solução é colocada em banho de ultrassom por 10 minutos para que as nanopartículas não formem aglomerados rapidamente. Esse potencial foi o que proporcionou uma deposição mais uniforme, com maior adesão no substrato e menores fissuras nas bordas dos filmes, os tempos de deposição desse conjunto foram os oficiais para montagem das células.

A taxa de descida e subida do equipamento é controlada em 3 mm/s. Na subida nos últimos segundos do tempo de imersão, o equipamento é desligado para que o substrato suba com o filme sem ter uma DDP sendo aplicada. Após a deposição dos filmes, ainda com a máscara adesiva, eles foram deixados na posição horizontal para uma secagem inicial à temperatura ambiente. Em seguida, foram levados à estufa a 80 °C e mantidos por 5 minutos, promovendo a secagem completa do solvente e permitindo a remoção da fita sem danificar as bordas dos filmes.

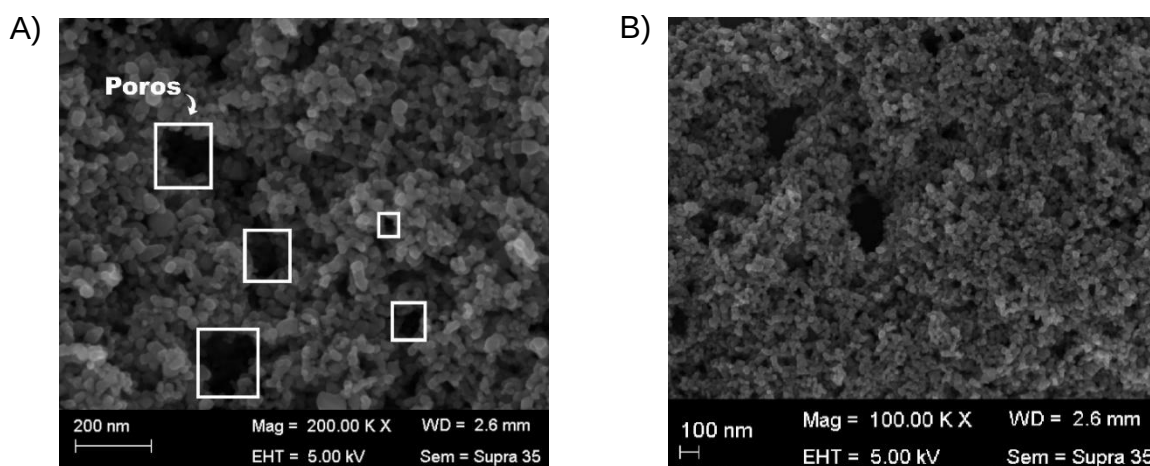
Posteriormente, foram armazenados em uma caixa organizadora para evitar contaminação externa. Após esse processo, os filmes foram levados para sinterização a 450 °C por 2 horas em um forno mufla. Em seguida, foram novamente armazenados na caixa organizadora. A montagem desses filmes é semelhante à descrita anteriormente para a célula padrão. As caracterizações topográficas e morfológicas desses filmes são realizadas antes da imersão no corante e da montagem da CSSC. As medidas ópticas foram feitas com os filmes tanto não corados quanto corados, enquanto as caracterizações elétricas foram realizadas com a célula montada.

No Apêndice A, estão as imagens dos filmes de teste para essa deposição. Foram realizadas deposições com variações de DDP, tempo de deposição, temperatura e tempos de sinterização para determinar os melhores parâmetros que resultassem em um filme com maior aderência ao FTO. A aderência foi testada utilizando uma fita 3M Scotch Magic.

4 Resultados

Para analisar a forma do pó de TiO_2 comercial, foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com imagens de 200.000x (Figura 9A) e 100.000x (Figura 9B) de magnitude, conforme é apresentada na Figura 9, respectivamente.

Figura 9 - Imagens por MEV do pó de TiO_2 Degussa (P25), A) com ampliação de 200Kx e B) com 100Kx



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

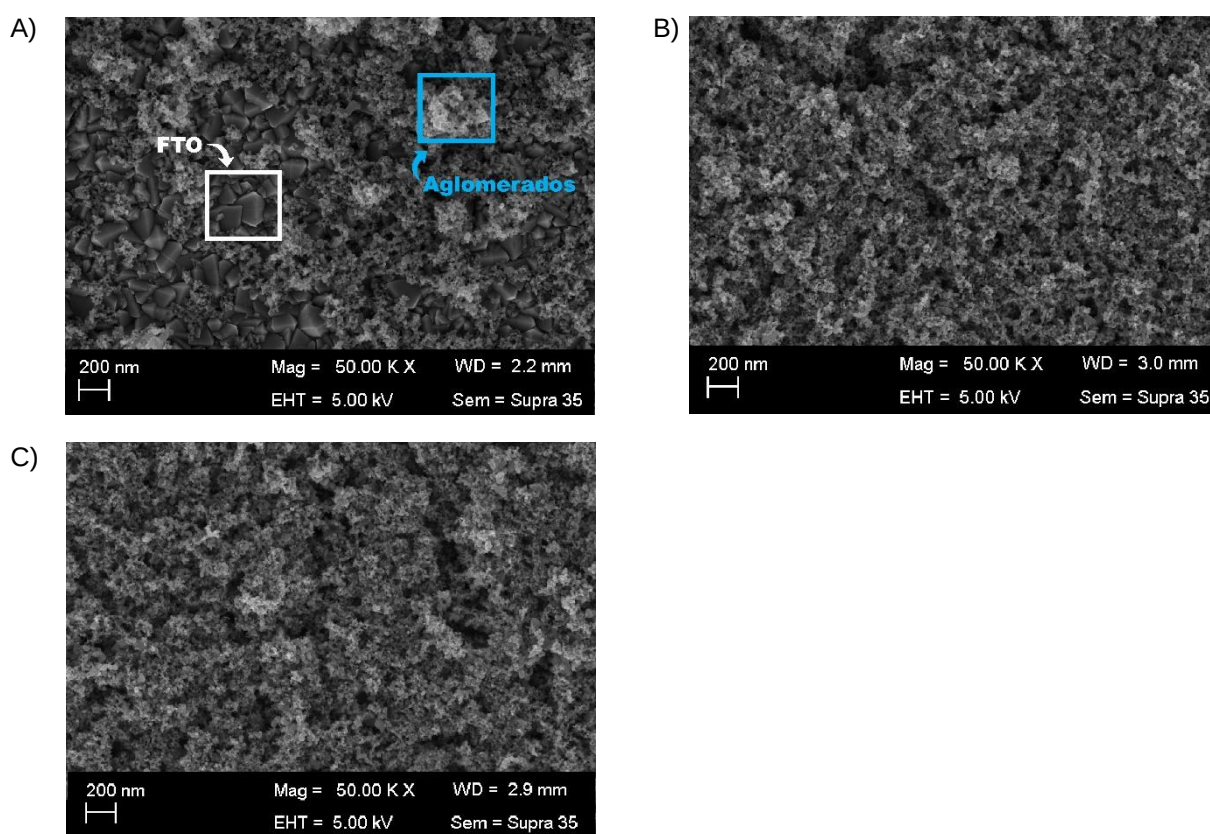
Analisando a Figura 9, observa-se que as nanopartículas de TiO_2 têm um formato aproximadamente esférico. A partir da Figura 9A, calculamos o tamanho médio das nanopartículas, que foi de 22,5 nm; o histograma está representado no Apêndice B. Sendo que algumas destas partículas se aglomeram formando estruturas de ordem submicrométrica de caráter poroso.

Na Figura 10 temos as imagens de MEV com magnitude de 50.000x das superfícies dos filmes depositados por EDP usando como máscara fita 3M Scotch Magic, sendo sinterizados a 450 °C por 2 horas, com parâmetros de deposição de 1, 8 e 16 minutos, com uma DDP constante de 3.0 V. As medidas de MEV do pó e dos filmes foram realizadas com um conjunto de 1, 8 e 16 minutos, que foram o primeiro conjunto de amostras realizadas para análises. Observa-se que os filmes obtidos de 8 minutos (Figura 10B) e 16 minutos (Figura 10C) apresentam superfícies porosas que recobrem totalmente o substrato. Já o filme obtido após 1 minuto (Figura 10A) exibe presença de aglomerados e permite a visualização da superfície do substrato de FTO, indicando recobrimento parcial. Por se tratar do recobrimento de um filme

dielétrico, à medida que o tempo de imersão aumenta, a taxa de deposição tende a diminuir pela redução do campo elétrico, o que influencia na forma como os aglomerados de TiO_2 se organizam.

Como pode ser observado, o filme de 16 minutos (Figura 10C) apresenta um caráter menos rugoso em comparação ao filme de 8 minutos (Figura 10B). Isso tem influência direta na adsorção do corante sensibilizador e na captura de luz. Assim, espera-se que filmes mais espessos apresentem menor adsorção de corante devido à maior compactação superficial, o que impactaria na redução da eficiência energética.

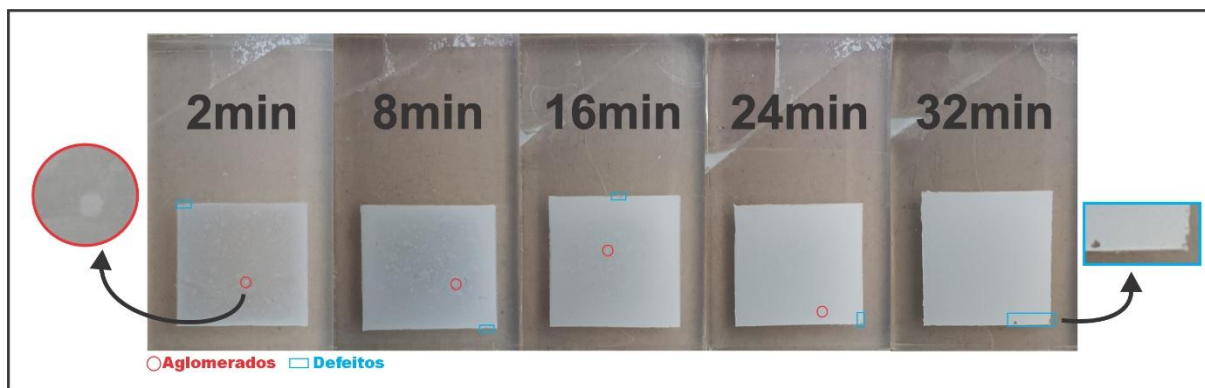
Figura 10 – Imagens de MEV dos filmes de A) 1, B) 8 e C) 16 minutos



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Na Figura 11, está o conjunto de amostras dos filmes depositados por EDP com tempos distintos. Os filmes apresentam aspectos irregulares, algumas ondulações e aglomerados, além de problemas de fissuras perceptíveis nas bordas. Alguns filmes mais finos (com tempos de deposição menores) apresentam pouca homogeneidade, como o caso do filme de 2 minutos.

Figura 11 – Filmes depositados por EDP com distintos tempos de imersão

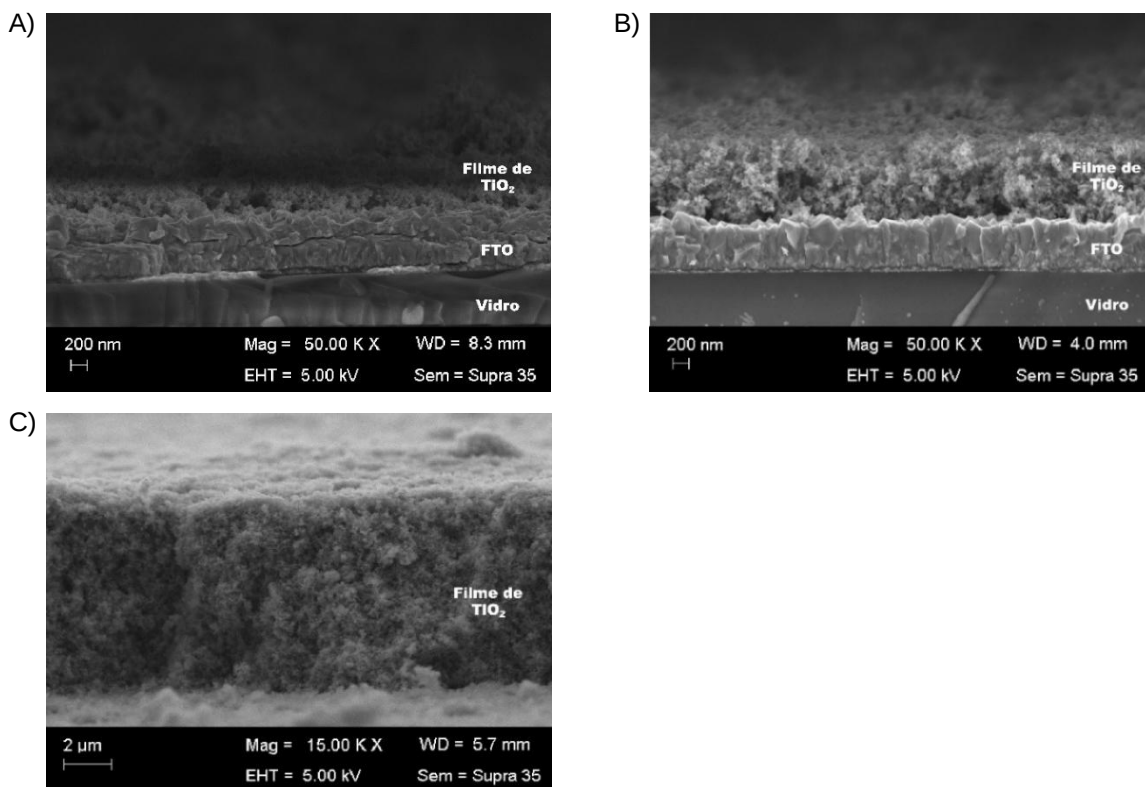


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Na Figura 12, apresentamos o MEV transversal para filmes de 1, 8 e 16 minutos. Na Figura 12A e 12B, é possível observar o substrato de vidro na parte inferior sobre o qual está depositado o filme fino de FTO na parte central compacta, e na parte superior encontra-se o filme de TiO_2 de caráter poroso. Observa-se que os filmes com tempos de deposição mais longos, como os de 8 e 16 minutos (Figuras 12B e 12C, respectivamente), apresentam crescimento de espessura. Os filmes de 8 e 16 minutos possuem espessuras da ordem de micrômetros e dezenas de micrômetros, respectivamente, enquanto o filme de 1 minuto (Figura 12A) apresenta espessura submicrométrica. O filme de 16 minutos parece possuir uma superfície mais lisa e compacta em relação ao filme de 8 minutos.

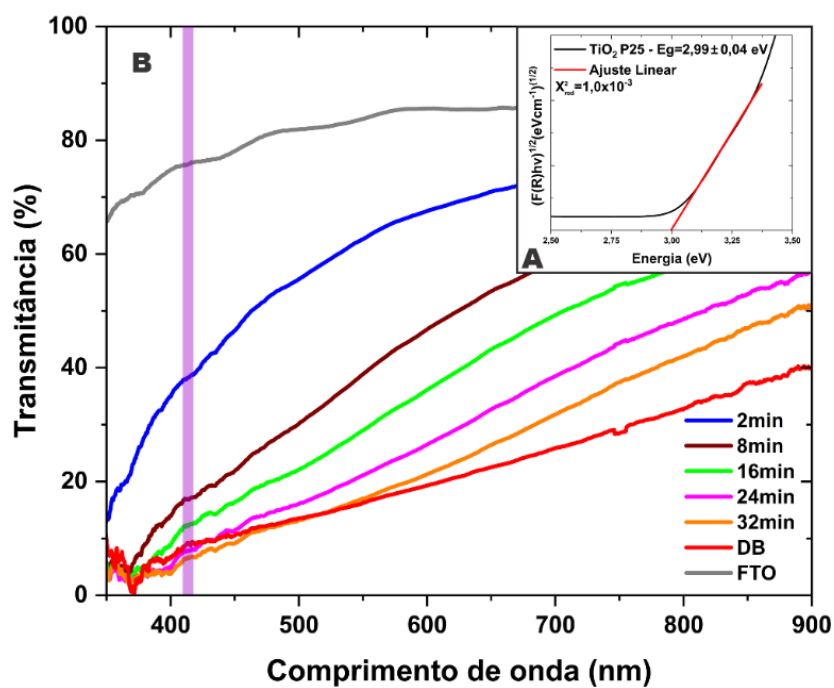
Na Figura 13A mostra a refletância difusa, na qual é apresentada a energia de *band gap* do TiO_2 Degussa (P25). A Figura 13B exhibe a transmitância do substrato de FTO, dos filmes depositados por EDP e do filme depositado pelo método DB. O *band gap* mostrado na Figura 13A foi obtido através da extrapolação de uma reta até o eixo da energia, a partir do ajuste (extrapolação) de uma reta da parte linear da função Kubelka-Munk $F(R)$ em função da energia, que apresenta um bom valor do χ^2_{red} , que é o qui-quadrado reduzido, o qual indica o quão bem o ajuste linear representa os dados. Vários ajustes lineares foram realizados na curva e o ajuste com o melhor coeficiente de determinação foi escolhido para extrapolação. O *band gap* óptico foi similar ao da fase rutilo sendo de $2,99 \pm 0,04$ eV para o TiO_2 , resultado condizente com a literatura, que geralmente apresenta valores de 3,1 e/ou 3,2 eV (69, 70).

Figura 12 - MEV da seção transversal dos filmes de A) 1 B) 8 e C) 16 minutos



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 13 – Espectroscopia UV-Vis (A) refletância difusa e (B) transmitância



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A partir da Figura 13B, fica evidente que, à medida que o tempo de deposição por eletroforese aumenta, a transmitância tende a decrescer para os filmes depositados por EDP. Além disso, o filme DB apresenta uma transmitância inferior em comparação com todos os outros filmes, possivelmente, devido a uma maior espessura, resultado da técnica de deposição utilizada.

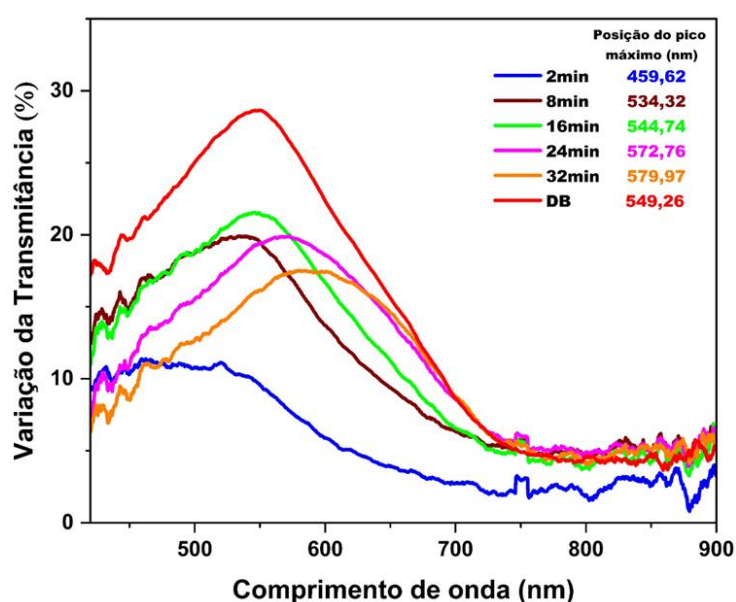
Entre o filme de 32 minutos e o filme DB, observa-se um comportamento muito similar para comprimentos de onda menores. No entanto, após 550 nm, o filme de 32 minutos passa a apresentar maior transmitância, o que pode estar relacionado à diferença na porosidade de aglomerados e fissuras presentes entre dois filmes de espessuras similares. Na faixa de 360 - 400 nm observa-se um decaimento na transmitância dos filmes, indicando a absorção característica do TiO_2 . Esse comportamento está em razoável concordância com o valor do *band gap* estimado a partir da refletância difusa, uma vez que, ao se converter esses comprimentos de onda (nm) para energia (eV), obtêm-se valores típicos da fase anatase de 3,35 eV e 3,10 eV, respectivamente.

Existe uma pequena discrepância entre esta faixa de valores e o gap calculado. Entretanto é importante considerar também possíveis variações associadas a efeitos morfológicos, como aglomerados maiores que 50 nm que podem exibir *Redshift*; à porosidade dos filmes; além do tamanho de grão ou partícula, que na faixa dos 20nm podem aumentar sítios superficiais, gerando absorção *sub-band gap* que podem influenciar a largura e a forma da borda de absorção óptica. A linha lilás no comprimento de onda de $\cong 414$ nm, está relacionada com a região de maior absorção do TiO_2 que usamos, com energia de 2,99 eV.

Na Figura 14, é apresentada no eixo vertical o valor da variação da transmitância obtida da diferença dos filmes não corados e corados de TiO_2 , no eixo horizontal o espectro, por meio dos quais é possível isolar e analisar a capacidade de adsorção do corante N-3 nos distintos fotoeletrodos. No canto superior direito tem a legenda de cada curva e os respectivos valores dos picos máximos de cada filme, valores referentes aos filmes depositados por EDP e DB. Analisando a Figura 14, percebe-se que considerando os espectros dos filmes de EDP, o de 16 minutos de deposição apresenta um valor mais intenso de absorção na região de 544,73 nm, em comparação aos demais filmes depositados.

Isto pode estar relacionado com a espessura, rugosidade ou porosidade. Filmes mais rugosos ou porosos apresentam maior área superficial para a adsorção do corante sensibilizador. Considerando a porosidade e a penetração do corante no filme, os filmes menos espessos podem conter uma quantidade menor de corante em comparação com os mais espessos, pois possuem menor volume disponível para a adsorção.

Figura 14 – Análise do espectro de absorção de luz pelo corante N-3 nos filmes de TiO_2



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Para tempos menores de deposição, como no caso do filme de 2 minutos, observa-se a presença de poucas nanopartículas de TiO_2 depositadas (como apresentada, por exemplo, na Figura 10A), o que resulta em menor adsorção de corante no filme e, conseqüentemente, em menor absorção de luz.

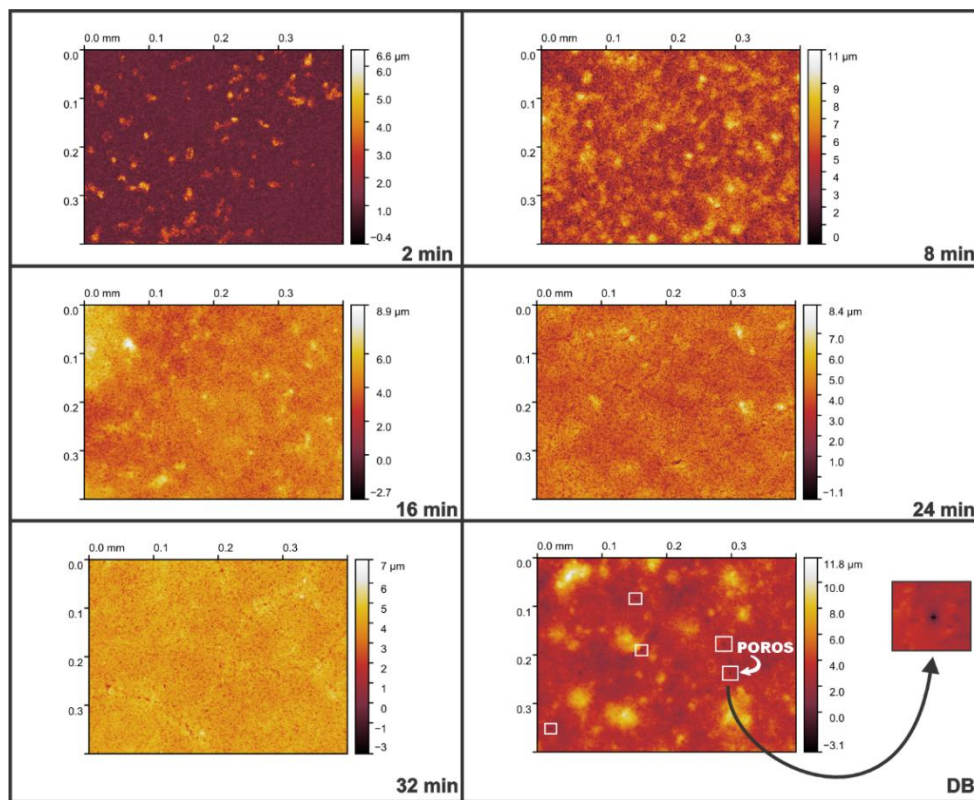
Os filmes com 8, 24 e 32 minutos de deposição apresentam níveis intermediários de absorção e variações nas posições espectrais, possivelmente associadas à alta taxa de deposição no caso do filme de 8 minutos e à presença de uma superfície mais compacta nos filmes de 24 e 32 minutos, os quais tornam a superfície mais densa superficialmente e com menos mesoporos. O filme DB apresenta uma adsorção de corante N-3 significativamente alta, possivelmente relacionada à sua elevada rugosidade e ao fato que o método de deposição proporcionar uma superfície com maior quantidade de mesoporos, que facilita na

percolação do corante N-3 ao filme. Como veremos a seguir, esse deslocamento de picos com intensidades distintas se reflete em diferentes colorações dos filmes, conforme mostrado no Apêndice C.

O desvio para o vermelho pode ser decorrente do aumento do tamanho dos aglomerados à medida que o tempo de deposição aumenta. Com a redução da DDP à medida que o filme dielétrico cresce, ele tende a se tornar mais compacto (Figura 12), pois atrai partículas menores, o que reduz a densidade superficial de corante e, consequentemente, a diferença de transmitância. O deslocamento para o vermelho observado nos filmes pode ser atribuído à presença de nanopartículas com dimensões da ordem de dezenas de nanômetros, dispostas a distâncias muito próximas entre si. Nessa configuração, essas partículas interagem eletromagneticamente por meio de acoplamento dipolar, o que leva à polarização mútua e ao reforço do momento dipolar efetivo do sistema. Como consequência, quando um feixe de luz incide sobre esses aglomerados, ocorre uma diminuição na frequência de ressonância das oscilações coletivas dos elétrons, o que implica uma redução na energia de absorção, ou seja, um aumento no comprimento de onda de absorção, fenômeno conhecido como deslocamento para o vermelho (*redshift*).

A Figura 15 apresenta as imagens 3D das superfícies dos filmes depositados por EDP e pela técnica de raspagem, as imagens foram tratadas pelo *software Gwyddion*. Analisando a Figura 15, nota-se que, o filme de 2 minutos, aparece reentrâncias que possivelmente correspondem ao substrato FTO. Estruturas de ordem submicrométrica surgem no filme de 8 minutos, que parecem recobrir todo o substrato. Para tempos de deposição superiores, de 16, 24 e 32 minutos, os filmes aparentam suavizar a rugosidade, de modo uniforme, muito similar a Figura 10C, que mostra a imagem da medida de MEV superficial do filme de 16 minutos de imersão. Por fim, no filme DB, percebe-se uma topografia com estruturas de ordem micrométrica. Esse filme parece ser compacto e apresenta pequenos poros, como pode ser observado na Figura 16, provavelmente oriundos da exaustão do solvente durante a secagem. Supomos que, como o filme é compactado durante a raspagem no processo de deposição, a evaporação do solvente forme bolsões de gás que acabam sendo expelidos pela superfície, originando esses poros.

Figura 15 – Mapa tridimensional dos filmes de TiO_2 por Eletroforese e DB



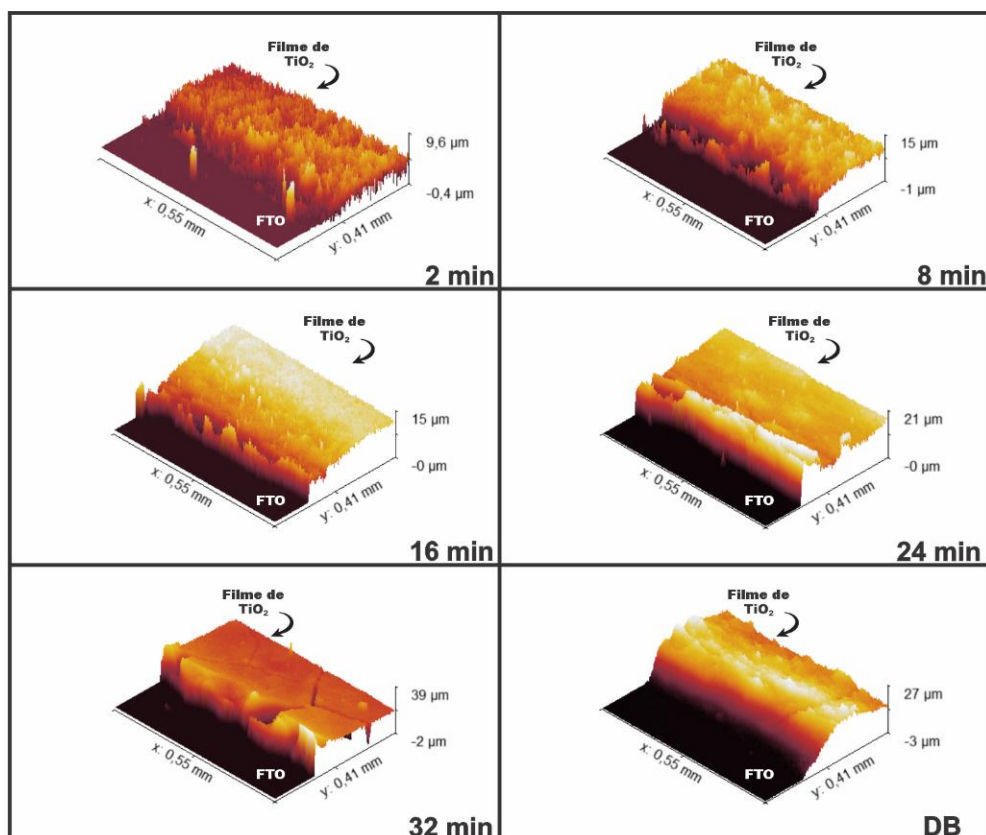
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Analisando os resultados da rugosidade R.M.S. (do inglês: *Root Mean Square*) apresentados na Tabela 2 calculados a partir da Figura 15, observa-se que o filme com menor tempo de deposição (2 minutos) apresenta menor recobrimento da superfície, a rugosidade pode ser associada às reentrâncias dos substratos e a presença de pequenos aglomerados de TiO_2 . A partir do filme de 8 minutos, há um aumento abrupto da rugosidade, devido a formação ou deposição dos aglomerados no substrato. A partir de 16 minutos até 32 minutos, percebe-se uma variação decrescente pequena na rugosidade. A alta rugosidade do filme DB refere-se as grandes ondulações presentes na superfície do filme.

A Figura 16 mostra o degrau dos filmes de TiO_2 , tanto para os filmes produzidos por EDP, de acordo com os tempos de deposição, quanto para o filme feito pelo método DB. A partir da Figura 16, observamos duas superfícies distintas: a de cima é o filme de TiO_2 e a de baixo (à esquerda) é o substrato de FTO. A diferença entre as médias das alturas das duas superfícies é a espessura do filme de TiO_2 . A Tabela 2

apresenta os valores da rugosidade, espessura, área e declividade dos filmes depositados pelo método de eletroforese e raspagem.

Figura 16 – Mapa 3D do degrau dos filmes de TiO_2 por Eletroforese e DB



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Tabela 2 – Dados topográficos dos filmes de TiO_2 de EDP e DB

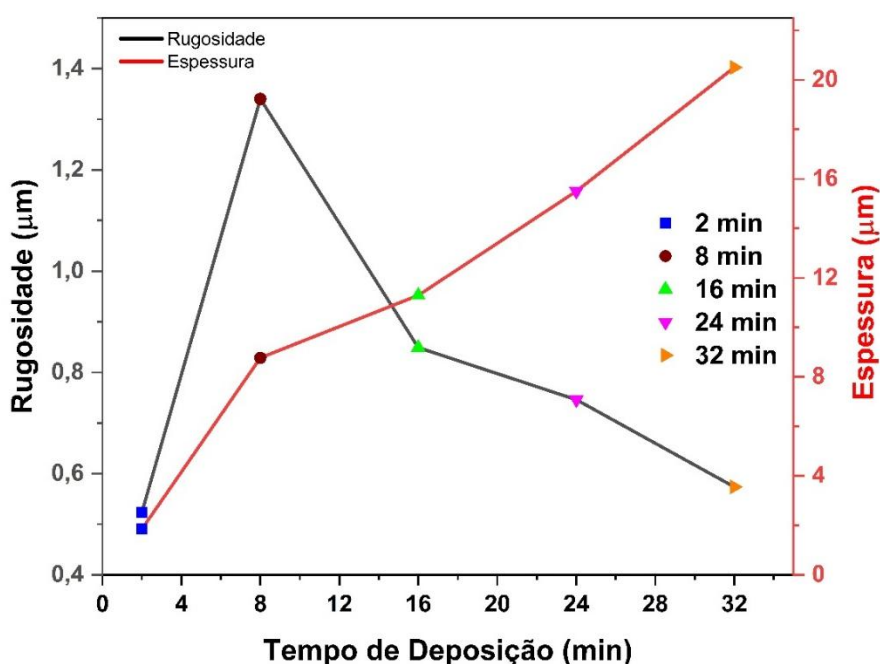
Filmes	Rugosidade (μm)	Espessura (μm)	Área	Declividade
2 min	$0,524 \pm 0,001$	$1,86 \pm 0,02$	$1,077 \pm 0,001$	$0,177 \pm 0,001$
8 min	$1,345 \pm 0,002$	$8,77 \pm 0,02$	$1,649 \pm 0,001$	$0,960 \pm 0,001$
16 min	$0,849 \pm 0,001$	$11,30 \pm 0,02$	$1,265 \pm 0,001$	$0,532 \pm 0,001$
24 min	$0,746 \pm 0,001$	$15,49 \pm 0,02$	$1,329 \pm 0,001$	$0,599 \pm 0,001$
32 min	$0,574 \pm 0,001$	$20,51 \pm 0,02$	$1,204 \pm 0,001$	$0,431 \pm 0,001$
DB	$1,277 \pm 0,002$	$20,6 \pm 0,8$	$1,224 \pm 0,001$	$0,456 \pm 0,001$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Ao analisar os degraus da Figura 16, observamos que os filmes de 2 e 8 minutos apresentam uma tendência a formar regiões uniformes, como é observado nos filmes de 16 e 24 minutos posteriormente, em contrapartida, para o filme de 32 minutos começa a aparecer fissuras mais acentuadas. O filme DB tem um caráter mais uniforme, fissuras e com poucas irregularidades.

Para explicar o comportamento da espessura e da rugosidade, consideramos a seguinte hipótese: inicialmente, como os filmes estão sem deposição, o potencial aplicado entre os eletrodos é alto, resultando em uma deposição rápida do filme e em um aumento abrupto da rugosidade e da espessura como observado do filme de 2 minutos para o de 8 minutos. À medida que o filme cresce, devido a presença do filme dielétrico o potencial aplicado se reduz diminuindo a taxa de deposição. As espessuras aumentam com o tempo de deposição, mas parecem tender a um platô ou valor limite, reduzindo progressivamente o aumento da rugosidade como apresentado na Figura 17. Com o filme mais espesso, partículas menores passam a ter prioridade na deposição, reduzindo a rugosidade, como observado para os filmes de 16, 24 e 32 minutos na Tabela 2.

Figura 17 – Espessura e rugosidade dos filmes de EDP pelo tempo de deposição



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

As técnicas de deposição e a topografia dos filmes podem explicar os diferentes níveis de adsorção do corante. Os filmes depositados por eletroforese apresentam porosidade característica, resultante da deposição inicial de grandes aglomerados, que, com o aumento do tempo de imersão, passam a ser substituídos por pequenos aglomerados de TiO_2 . É natural, nesse caso, esperar certa percolação do corante no interior do filme.

Outro fator que deve ser considerado é a área real da superfície desses filmes, uma vez que ela está diretamente relacionada à densidade superficial de corante. Caso não houvesse penetração do corante no filme, a área superficial definiria completamente a densidade de corante por unidade de área, assumindo uma deposição uniforme. No entanto, observamos que não parece haver uma relação direta entre a área superficial e a intensidade de adsorção do corante, o que indica que a adsorção tem um componente volumétrico. Nesse sentido, o filme de 8 minutos apresentaria a maior área superficial, mas baixa adsorção, devido à limitada percolação do corante no interior do filme, que ocorre por meio dos caminhos naturais formados pelas vacâncias de TiO_2 . A partir do filme de 16 minutos, observa-se uma diminuição da rugosidade, o que indica uma compactação na parte superior do filme. Essa compactação pode gerar reentrâncias ou poros durante a sinterização, permitindo maior percolação do sensibilizador. Para os filmes de 24 e 32 minutos, essa camada compacta é ainda mais espessa.

Devido à maior densidade superficial dessas camadas, ocorrem trincas durante a secagem, formando fissuras (Figura 16) pelas quais os gases aprisionados escapam do filme. Com isso, o volume de adsorção do corante é reduzido, uma vez que o corante percola apenas nas fissuras e não na área compacta, diminuindo a adsorção. Nota-se que essas fissuras (Figura 15) não se estendem até o substrato, restringindo-se provavelmente à parte mais superficial e compacta do filme. No caso do filme DB, depositado pelo método de raspagem, supõe-se que o filme seja mais poroso ao longo de toda a sua espessura em comparação com os filmes obtidos por EDP, apresentando um topo compactado devido à técnica de deposição. Isso favoreceria a formação de reentrâncias profundas durante a sinterização, aumentando a percolação e a adsorção do corante, além de formar poros na superfície. Nesse sentido, os valores de área e declividade apresentados na Tabela 2 são coerentes entre si, mas

não demonstram influência significativa na adsorção do corante, a qual pode estar mais relacionada à porosidade dos filmes.

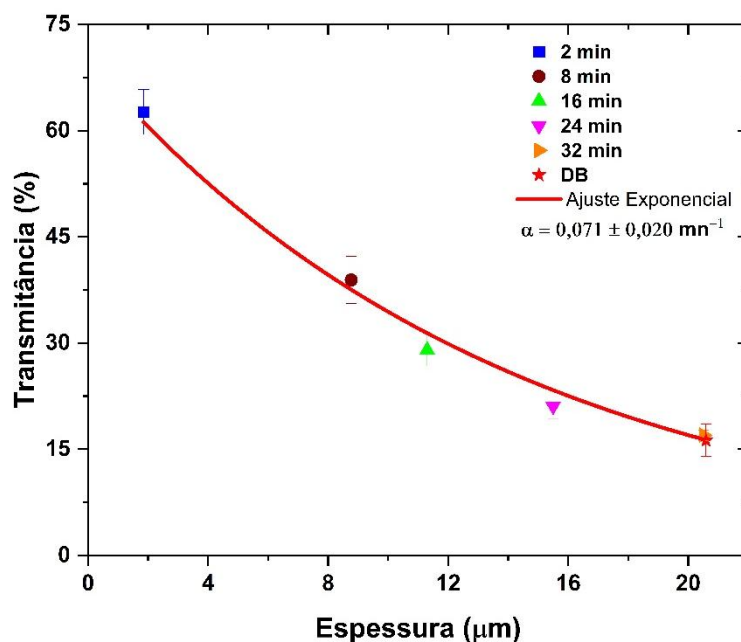
A Figura 18 mostra o gráfico da transmitância em função da espessura de todos os filmes depositados por EDP e DB no comprimento de onda de 550nm (região de máxima irradiância do espectro solar visível) indicando que a transmitância dos filmes apresenta uma dependência exponencial decrescente em relação à espessura. Este comportamento segue a Lei de Beer-Lambert (71,72), que é expressa pela equação 14 abaixo:

$$I = I_0 e^{-\sigma x} \quad (14)$$

No qual, I é a intensidade de luz transmitida, I_0 é a intensidade da luz incidente, σ é o coeficiente de absorção e x é a espessura do meio.

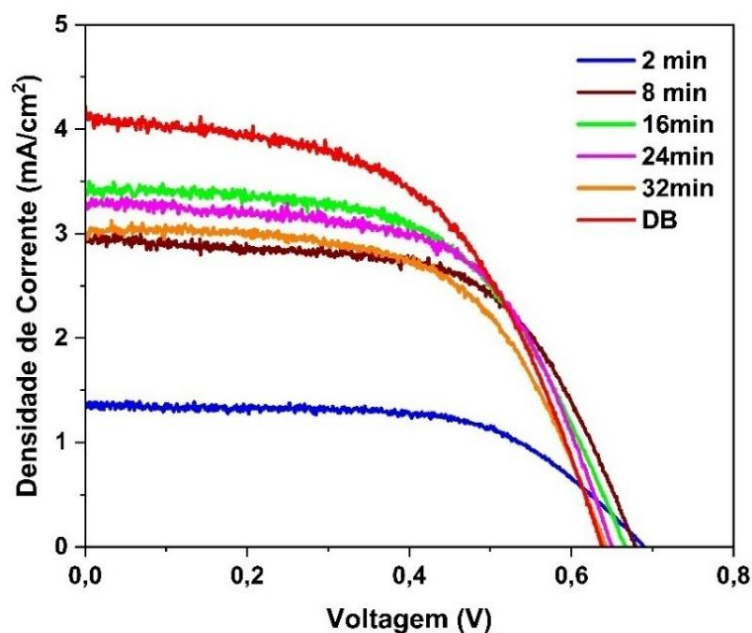
Apresentam-se, na Figura 19, as curvas JxV das CSSCs depositadas por eletroforese (EDP) e pelo método de raspagem (DB). Na Tabela 3, é apresentado os valores dos parâmetros fotovoltaicos. A partir da Figura 19, observa-se que o filme DB, com espessura de $20,6 \pm 0,8 \mu\text{m}$, resultou no maior valor de densidade de corrente (J_{sc}), atingindo $4,13 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Figura 18 – Ajuste entre a transmitância e as espessuras dos filmes de EDP no comprimento de onda de 550 nm



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 19 – Curvas JxV das CSSCs construídas por EDP e DB



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Tabela 3 – Parâmetros fotovoltaicos das CSSCs montadas para os filmes depositados por EDP e DB

Filmes	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	P_{max} (mW)
2min	$1,347 \pm 0,014$	$0,688 \pm 0,001$	$0,627 \pm 0,066$	$0,581 \pm 0,002$	$0,581 \pm 0,002$
8min	$2,9364 \pm 0,0040$	$0,678 \pm 0,001$	$0,617 \pm 0,028$	$1,228 \pm 0,005$	$1,228 \pm 0,005$
16min	$3,387 \pm 0,029$	$0,666 \pm 0,001$	$0,58 \pm 0,11$	$1,31 \pm 0,02$	$1,31 \pm 0,02$
24min	$3,303 \pm 0,011$	$0,649 \pm 0,001$	$0,612 \pm 0,044$	$1,312 \pm 0,008$	$1,311 \pm 0,008$
32min	$3,011 \pm 0,048$	$0,641 \pm 0,001$	$0,60 \pm 0,14$	$1,16 \pm 0,02$	$1,16 \pm 0,02$
DB	$4,13 \pm 0,12$	$0,637 \pm 0,001$	$0,54 \pm 0,16$	$1,421 \pm 0,003$	$1,415 \pm 0,003$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Conforme mostrado na Tabela 3, o valor de J_{sc} aumenta com o crescimento da espessura dos filmes de EDP até $11,30 \pm 0,014 \mu m$, correspondente ao filme com 16 minutos de deposição. Após esse tempo, a espessura dos filmes de 24 e 32 minutos continua aumentando, mas o valor de J_{sc} passa a diminuir, isso pode estar relacionado com a porosidade dos aglomerados, pois, no caso do filme de 24 minutos, mesmo apresentando um valor razoavelmente alto em comparação aos demais filmes de

EDP, exceto o de 8 minutos, pode haver uma redução na adsorção homogênea do corante em todo o filme, o que diminui o J_{sc} . Já o filme de 32 minutos, além das fissuras, apresenta uma superfície mais lisa, a fotocorrente parece ter pouca influência direta da espessura do filme, e, portanto, da intensidade de luz que o atravessa, bem como da resistência associada à espessura. Em vez disso, ela está fortemente correlacionada com a adsorção do corante no filme. Além disso, essa corrente pode ser significativamente influenciada pelos contatos elétricos durante a aferição.

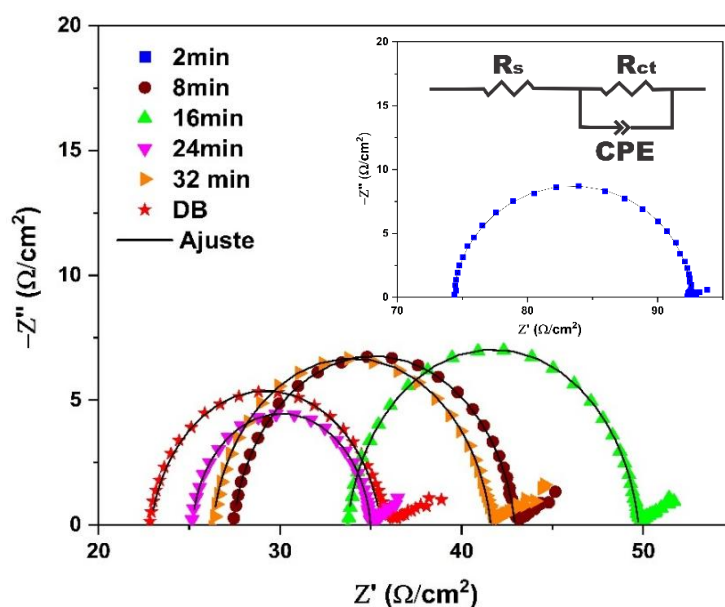
A diferença de potencial de circuito aberto (V_{oc}) apresenta uma tendência de queda com o aumento da espessura dos filmes, o que pode ser explicado pelos processos de recombinação de elétrons na interface TiO_2 /corante/eletrólito. À medida que a espessura aumenta, pode haver uma maior adsorção superficial de corante favorecendo a geração de mais elétrons, o que, por sua vez, deve ser mais proeminente para os filmes mais porosos e conseqüentemente aumentar a capacitância.

O fator de forma (FF) apresenta um comportamento distinto. Esse valor começa a decair entre os filmes depositados de 2 a 16 minutos e, em seguida, muda de comportamento nos filmes de 24 e 32 minutos, aumentando e depois diminuindo, respectivamente. O filme DB apresentou a maior eficiência, embora seu FF seja inferior ao dos filmes obtidos por EDP, esses valores são semelhantes aos relatados na literatura para essa técnica (73). Este comportamento pode ser explicado devido ao fato que o aumento da espessura afeta a célula gerando mais processos de recombinação na célula, o que termina reduzindo o fator de preenchimento. Um dos principais fatores que influenciam o fator de preenchimento é justamente a recombinação, que está associada à espessura e à porosidade do filme. Correntes de recombinação reduzem o FF, assim como a presença de caminhos alternativos de baixa resistência, provocados por fissuras e defeitos estruturais nos filmes.

A eficiência PCE e a potência máxima (P_{max}) das CSSCs por EDP seguem um comportamento semelhante ao da J_{sc} . Contudo, nos filmes de 16 e 24 minutos observa-se um aumento na eficiência entre esses tempos, sendo igual para ambos, o de 24 minutos mesmo tendo uma J_{sc} menor, apresenta uma eficiência igual devido ter FF maior que o de 16 minutos, enquanto a potência permanece constante entre eles.

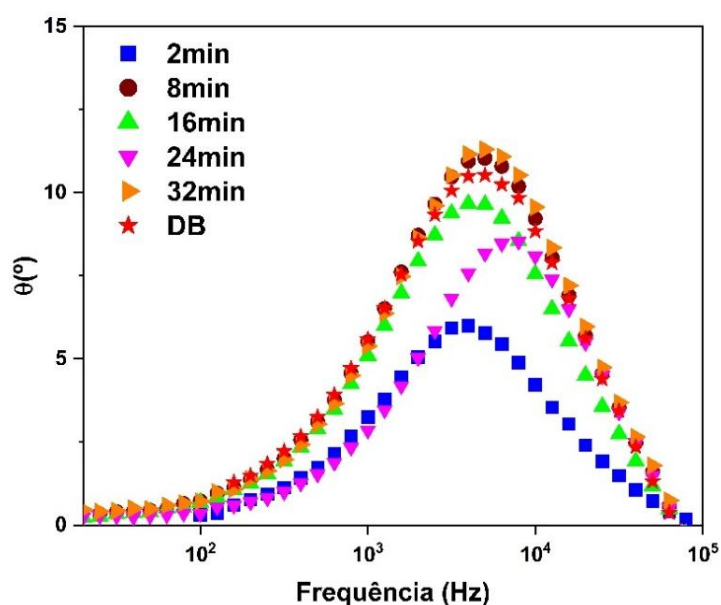
Na Figura 20 são apresentados os diagramas de Nyquist no escuro para os filmes de 8, 16, 24, 32 minutos e DB na parte principal, enquanto na imagem reduzida no alto, do lado direito encontra-se o diagrama de Nyquist do filme de 2 minutos. Na Figura 21 temos o diagrama de Bode obtidos da análise EIE, respectivamente, das CSSCs em condição de escuro, dos fotoeletrodos depositados por EDP e DB.

Figura 20 - Diagrama de Nyquist no escuro das CSSCs para os filmes depositados por EDP e DB



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 21 - Diagrama de Bode no escuro das CSSCs para os filmes depositados por EDP e DB



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A partir da Figura 20, observa-se uma resistência à transferência de carga (R_{ct}), mas como não ocorre o processo de injeção de cargas do corante para o fotoeletrodo de TiO_2 , os elétrons se movem na rede de aglomerados do filme de TiO_2 antes que cheguem ao eletrólito e reajam, sendo considerada, nesse caso, uma resistência à recombinação para fins de análise no escuro.

O circuito equivalente apropriado para as células que foi utilizado para o ajuste encontra-se dentro da Figura 20 no canto superior direito, o qual é composto por um elemento de resistência em série (R_s), uma resistência de recombinação de carga (R_{ct}) e um elemento CPE (substituindo um capacitor o qual leva em conta a não idealidade dos processos de recombinação do sistema, tendo um pré-fator Q ou Q_n , e um índice n que indica o comportamento capacitivo). O semicírculo de altas frequências não apareceu devido à alta condutividade da platina, sendo observado apenas o semicírculo de médias frequências, associado à interface do filme semicondutor e seus processos de recombinação/transporte de cargas elétricas. Mesmo aparecendo uma pequena linha reta inclinada nos gráficos EIE da Figura 20, que se refere aos processos de transporte de massa na célula, não a consideramos no circuito de Randles, pois, devido ao pequeno número de pontos, não foi possível fazer o ajuste da linha e se a considerarmos no ajuste não conseguimos obter um ajuste ideal. Dessa forma, foi utilizado o circuito de Randles convencional para a análise do comportamento da EIE no escuro, por representar os principais e dominantes processos eletroquímicos envolvidos nesse caso, ou seja, a resistência à recombinação de carga e as propriedades da capacitância de dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito.

Para o modelo do nosso circuito, no qual temos uma resistência série (R_s), em série com uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) que no caso do escuro é considerada como uma resistência à recombinação, paralelamente associada a um elemento de fase constante (CPE), temos que a impedância total que pode ser expressa em termos da parte real e imaginária (54), expressa na equação 16, como:

$$Z(\omega) = R_s + Z_{R_{ct}||CPE} = R_s + \left(\frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + Q(i\omega)^n} \right) \quad (15)$$

∴

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_{ct} + QR_{ct}^2 \omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right)}{1 + 2QR_{ct} \omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + Q^2 R_{ct}^2 \omega^{2n}} - i \frac{QR_{ct}^2 \omega^n \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)}{1 + 2QR_{ct} \omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + Q^2 R_{ct}^2 \omega^{2n}} \quad (16)$$

Os dados referentes à EIE no escuro são apresentados na Tabela 4, na qual, há um elemento capacitivo, chamado de capacitância equivalente da interface eletroquímica (C_{dl}), correspondente à ligação em paralelo de R_{ct} e o CPE. O valor de C_{dl} (55) foi obtido utilizando-se a expressão da equação 17, sendo:

$$C_{dl} = \frac{(R_{ct} \cdot Q_n)^{\frac{1}{n}}}{R_{ct}} \quad (17)$$

Com base no diagrama de Bode (Figura 21) é possível determinar o tempo de vida efetivo dos elétrons (74, 75) fotoinjectados no filme de TiO_2 antes de recombinarem, com uma $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$, que é frequência angular do pico da semicircunferência intermediária no espectro de impedância, onde f_{max} é a frequência máxima correspondente ao maior pico de intensidade no diagrama de Bode. Os tempos de vida dos elétrons (τ_{eff}) são apresentados na Tabela 4, e podem ser obtidos a partir da equação 18.

$$\tau_{eff} = \frac{1}{\omega_{max}} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (18)$$

A partir da Figura 20, observa-se que, de modo geral que a espessura dos filmes aumenta, ocorre uma diminuição no diâmetro do semicírculo, com exceção dos filmes de 16 e 24 minutos, que apresentam, respectivamente, um aumento e uma diminuição um pouco mais acentuados. A resistencia série da célula, R_s , decorre principalmente da resistência associada aos substratos de FTO; ao contraeletrodo; dos contatos elétricos na célula e da espessura do eletrólito. Seus valores apresentam uma tendência geral de decaimento com a espessura do eletrólito, ou seja, quanto maior o filme semiconductor, menor a espessura do eletrólito dentro da célula e, conseqüentemente, menor seria R_s .

Tabela 4 - Parâmetros de EIE no escuro das CSSCs para os filmes de depositados por EDP e DB

	2 min	8 min	16 min	24 min	32 min	DB
$R_s (\Omega/\text{cm}^2)$	74,360 $\pm 0,040$	27,440 $\pm 0,065$	33,820 $\pm 0,047$	25,170 $\pm 0,052$	26,300 $\pm 0,054$	22,890 $\pm 0,085$
$R_{ct} (\Omega/\text{cm}^2)$	18,250 $\pm 0,069$	15,49 $\pm 0,14$	15,810 $\pm 0,076$	9,805 $\pm 0,080$	15,300 $\pm 0,096$	12,66 $\pm 0,11$
Q_n ($\mu\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	3,394 $\pm 0,028$	5,76 $\pm 0,45$	5,249 $\pm 0,069$	5,45 $\pm 0,12$	6,615 $\pm 0,098$	10,11 $\pm 0,19$
n	0,970 $\pm 0,001$	0,920 $\pm 0,002$	0,940 $\pm 0,001$	0,940 $\pm 0,002$	0,920 $\pm 0,002$	0,890 $\pm 0,002$
$C_{dl} (\mu\text{F})$	2,512 $\pm 0,046$	2,56 $\pm 0,23$	2,881 $\pm 0,061$	2,91 $\pm 0,11$	2,97 $\pm 0,11$	3,34 $\pm 0,13$
$\tau_{eff} (\mu\text{s})$	40,0 $\pm 9,3$	31,75 $\pm 0,74$	40,0 $\pm 9,3$	20,0 $\pm 4,6$	31,75 $\pm 0,74$	31,75 $\pm 0,74$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

No entanto, alguns valores, como nos casos dos filmes obtidos em 8 e 24 minutos, não seguem esse comportamento, isso deve-se ao fato da dificuldade de mensurar a contribuição da resistência do eletrólito frente a outras resistências envolvidas, como a dos contatos.

A resistência à recombinação apresenta um comportamento quase decrescente com o aumento da espessura dos filmes, exceto para o filme de 24 minutos, que possui um valor de R_{ct} mais reduzido que pode ser afetado também pelo seu baixo τ_{eff} e problemas relacionados a montagem da célula, que aumenta a recombinação nesta célula. O aumento da espessura dos filmes acima de 11 μm provoca o aparecimento de fissuras, o que afeta diretamente no valor de R_{ct} , resultando maiores problemas de recombinação na interface TiO_2 /corante/eletrólito.

Com relação aos filmes depositados por EDP, pode-se justificar o valor superior na J_{sc} e PCE do filme de 16 minutos devido ao seu maior valor de R_{ct} e também por apresentar um maior tempo de vida dos elétrons em relação ao filme de 8, 24 e 32 minutos, o que pode estar ligado a um transporte eletrônico mais efetivo na porosidade dos nanoaglomerados de TiO_2 (76).

O filme de 2 minutos mesmo apresentando valores altos de R_{ct} e τ_{eff} , apresenta um J_{sc} menor devido seu baixo recobrimento de superfície, e sua alta R_{ct} possivelmente está associada diretamente com o eletrólito. A célula depositada por DB apresenta maior J_{sc} e PCE, principalmente devido à sua capacidade de acumular mais cargas, que condiz com seu alto valor de C_{dl} , sua baixa resistência à

recombinação pode ser explicada pela alta porosidade do filme de TiO_2 , que dificulta o transporte e promove a recombinação.

Os valores de V_{oc} estão em concordância com os valores de C_{dl} para todas as células, pois, conforme este aumenta, o outro diminui. A corrente de saturação reversa tende a aumentar com a diminuição do tempo de recombinação, o que leva à redução do V_{oc} . O tempo de recombinação, por sua vez, está relacionado com a resistência de recombinação e com a capacitância da dupla camada elétrica. No entanto, os tempos de recombinação, assim como a resistência à recombinação, podem ser reduzidos pela presença de corrente de *shunt*, isto é, por correntes que fluem por caminhos alternativos de baixa resistência, resultantes de imperfeições estruturais nos filmes.

Isso ocorre porque, ao aumentarmos a espessura dos filmes, aumenta capacidade de acúmulo de cargas no filme, o que, por consequência, reduz o V_{oc} , visto que utilizamos um espaçador com espessura fixa de 60 μm . Em relação ao elemento n , quanto menos rugosa a superfície do filme, mais ele se aproxima da unidade, o que está parcialmente em concordância com os valores de rugosidade (Tabela 2) e porosidade estimada. Esse elemento associado a porosidade nos informa quão capacitiva é a célula quando se aproxima de 1 (77).

Os resultados de EIE sob iluminação, reportados na literatura para CSSCs de TiO_2 , apresentam dois (78) ou três (79) semicírculos nos gráficos de Nyquist. Esses semicírculos estão geralmente relacionados, em ordem decrescente de frequência, com partes das interfaces, como: o contraeletrodo de platina e eletrólito; a interface TiO_2 /corante/eletrólito; e a difusão de Nernst do eletrólito.

As curvas com os valores de EIE para as CSSCs, sob irradiação espectral de 100 mW/cm^2 , apresentam dois semicírculos, conforme mostrado na Figura 22, que contém os diagramas de Nyquist para os filmes de 8, 16, 24 e 32 minutos, além do DB (imagem principal). Na imagem reduzida (superior esquerda), observa-se o diagrama referente ao filme de 2 minutos. Da esquerda para direita, observa-se a semicircunferência de médias frequências, referentes à transferência de carga na interface TiO_2 /corante/eletrólito, e a segunda, de baixas frequências, correspondente ao processo de difusão Warburg do par redox I^-/I_3^- , altas frequências não apareceu devido boa condutividade da platina no contraeletrodo. Utilizou-se o software Z-View para análise da EIE com um circuito equivalente contendo elementos, como: CPE, resistência série (R_s), resistência de transferência de carga (R_{ct}) e um componente

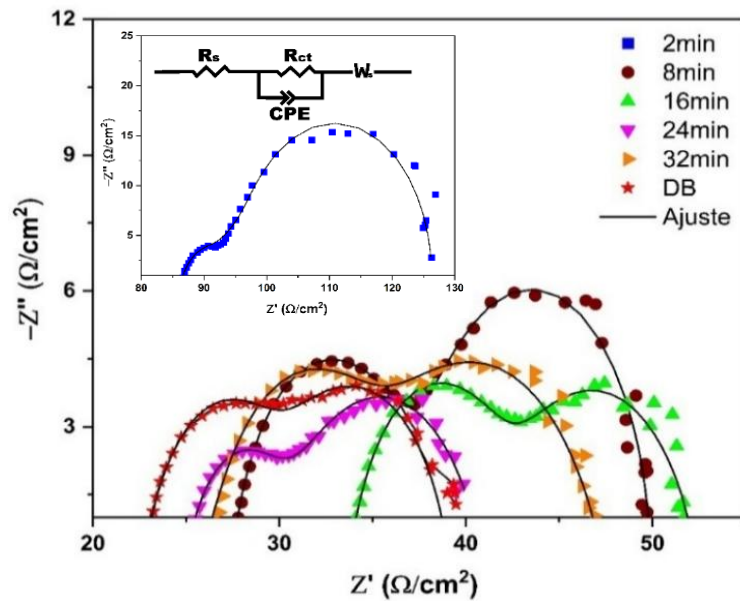
difusivo de Warburg (78), o circuito está representado na parte superior esquerda da Figura 22. Este circuito equivalente foi o que apresentou o melhor ajuste aos pontos experimentais. Por essa razão, acreditamos que ele represente adequadamente os processos eletroquímicos envolvidos. A impedância total desse circuito pode ser expressa como a soma de R_s , $Z_{R_{ct}||CPE}$ e a impedância de Warburg (Z_D), onde σ_D é o coeficiente de Warburg, assim podemos apresentar a impedância total (54, 57), como:

$$Z(\omega) = R_s + Z_{R_{ct}||CPE} + Z_D = R_s + \left(\frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + Q(i\omega)^n} \right) + \sigma_D(1-i) \cdot \omega^{-1/2} \quad (19)$$

$\therefore$

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_{ct} + QR_{ct}^2 \omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right)}{1 + 2QR_{ct} \omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + Q^2 R_{ct}^2 \omega^{2n}} + \sigma_D \cdot \omega^{-1/2} - i \frac{QR_{ct}^2 \omega^n \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)}{1 + 2QR_{ct} \omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + Q^2 R_{ct}^2 \omega^{2n}} - \sigma_D \cdot \omega^{-1/2} \quad (20)$$

Figura 22- Diagrama de Nyquist sob iluminação das CSSCs para os filmes depositados por EDP e DB



Fonte: Elaborado pelo (2025).

Analisando a Figura 22, observa-se que a diminuição do tamanho do semicírculo de médias frequências indica uma aceleração no processo de transporte

eletrônico do fotoeletrodo, o que condiz com os valores de R_{ct} que são mostrados na Tabela 5, onde R_D é a resistência de difusão; τ_D é o tempo difusional; e P o parâmetro Warburg e R_T é a resistência total (soma de todas as outras resistências).

Tabela 5 - Parâmetros de EIE sob luz das CSSCs para os filmes de depositados por EDP e DB

	2 min	8 min	16 min	24 min	32 min	DB
$R_s (\Omega/\text{cm}^2)$	86,010 $\pm 0,096$	27,340 $\pm 0,047$	33,450 $\pm 0,052$	24,700 $\pm 0,049$	25,530 $\pm 0,057$	22,440 $\pm 0,068$
$R_{ct} (\Omega/\text{cm}^2)$	3,42 $\pm 0,13$	7,794 $\pm 0,072$	6,482 $\pm 0,076$	3,576 $\pm 0,068$	6,710 $\pm 0,091$	5,380 $\pm 0,091$
Q_n ($\mu\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	13,0 $\pm 1,4$	10,47 $\pm 0,27$	10,99 $\pm 0,38$	14,93 $\pm 0,92$	19,17 $\pm 0,73$	18,54 $\pm 0,79$
n	0,97 $\pm 0,01$	0,940 $\pm 0,003$	0,94 $\pm 0,03$	0,92 $\pm 0,01$	0,89 $\pm 0,04$	0,92 $\pm 0,01$
$C_{dl} (\mu\text{F})$	9,46 $\pm 4,1$	5,76 $\pm 0,88$	5,97 $\pm 0,90$	6,33 $\pm 0,94$	6,3 $\pm 1,0$	8,3 $\pm 1,2$
$R_D (\Omega)$	36,85 $\pm 0,23$	14,79 $\pm 0,11$	12,470 $\pm 0,085$	12,63 $\pm 0,12$	15,10 $\pm 0,14$	11,28 $\pm 0,12$
$\tau_D (\text{ms})$	4,900 $\pm 0,070$	6,62 $\pm 0,15$	6,81 $\pm 0,25$	6,22 $\pm 0,22$	5,50 $\pm 0,20$	3,46 $\pm 0,18$
P	0,50 $\pm 0,01$	0,50 $\pm 0,01$	0,40 $\pm 0,01$	0,40 $\pm 0,01$	0,40 $\pm 0,01$	0,40 $\pm 0,01$
$R_T (\Omega/\text{cm}^2)$	126,3 $\pm 1,4$	49,92 $\pm 0,12$	52,40 $\pm 0,12$	40,90 $\pm 0,15$	47,34 $\pm 0,16$	39,10 $\pm 0,17$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A resistência série (R_s) não sofre alterações significativas, apresentando apenas uma pequena diminuição global, atribuída à melhora no transporte de cargas sob efeito da fotocorrente. Isso indica que essa resistência possui grande contribuição dos contatos elétricos durante a aferição. Esses valores estão também relacionados com a distância dentro da célula, visto que, quanto maior a espessura do filme semicondutor da célula, os processos de recombinação com o eletrólito tendem a aumentar. Consequentemente, espera-se que a R_D diminua com a redução da espessura do eletrólito, enquanto a C_{dl} tende a aumentar com a espessura do filme.

Alguns fatores são chave na determinação dos parâmetros obtidos por EIE. A geração de fotocorrente, promovida pela adsorção do corante, tende a aumentar a capacitância e reduzir as resistências do sistema. Já a espessura e a porosidade dos filmes estão diretamente associadas aos processos de recombinação e ao transporte de cargas: quanto maior a espessura e menor a porosidade, maior a resistência ao

transporte, maior a taxa de recombinação e maior a capacitância. Além disso, defeitos nos filmes contribuem para o aumento da recombinação, agravando essas limitações.

A redução da resistência de transferência de carga (R_{ct}) tem relação inversa com a J_{sc} , visto que, conforme esse valor diminui, há uma maior coleta de elétrons fotogerados na superfície do filme do fotoânodo até o FTO (78, 80). Sendo coerente com os maiores valores de densidade de corrente em curto-circuito e eficiência de conversão fotovoltaica dos filmes depositados por EDP como é o caso do filme de 16 minutos e o filme DB, o filme de 24 minutos mesmo com um valor muito baixo de R_{ct} não tem um valor de fotocorrente muito alto, devido seus problemas de recombinação e pelo fato de seu valor R_D ser um pouco maior, além da pouca absorção de luz.

O comportamento da C_{dl} nos filmes apresenta certa variação. O filme depositado por 2 minutos exibe uma alta capacitância, atribuída ao acúmulo de cargas nas interfaces do FTO. No entanto, é notório que esse mesmo filme apresenta valores baixos de J_{sc} e PCE devido à sua espessura extremamente reduzida, além de outros fatores já discutidos anteriormente. A partir do filme de 8 minutos até o de 32 minutos, incluindo o filme DB, observa-se um aumento progressivo da capacitância, o que está de acordo com a redução do V_{oc} observada nessas células, possivelmente relacionada também as características da transferência de carga e a espessura de eletrólito dessas células e a porosidade dos filmes.

O elemento de Warburg do sistema, atrelado a impedância, está relacionado com o eletrólito da célula, no qual as espécies redox se difundem entre o fotoeletrodo e contraeletrodo de platina, gerando uma resistência de difusão (R_D). Analisando os valores apresentados na Tabela 5, compreende-se o motivo pelo qual os filmes de 16 minutos e DB, apresentam melhores valores de J_{sc} e PCE. Isso ocorre porque, nesses dois casos, há uma redução nos valores de R_D , que está associada à adsorção do corante apresentada na Figura 14, visto que, para os filmes de 8, 24 e 32 minutos a baixa adsorção do corante possa ter influenciado nos valores de R_D , pois os que absorvem mais luz terão resistências menores. O tempo difusional τ_D parece estar relacionado à espessura do eletrólito, apresentando uma tendência de diminuição à medida que aumenta a espessura dos filmes, com exceção do filme de 16 minutos, que mostra um leve aumento. O filme de 2 minutos exibe um tempo difusional reduzido, possivelmente devido ao baixo recobrimento da superfície e baixa fotoexcitação, permitindo que o eletrólito entre em contato direto com o substrato de

FTO. Percebe-se também que, a J_{sc} possui uma tendência a aumentar com o inverso da resistência total ($1/R_T$). Contudo, não foi possível relacionar esse comportamento com as espessuras do filme e do eletrólito, pois há influência significativa da resistência dos contatos que diferem das resistências das medidas anteriores.

5 Conclusão

Este estudo teve como objetivo descrever a influência da topografia dos fotoânodos de dióxido de titânio em células solares sensibilizadas por corante (CSSC), buscando relacionar a transmitância e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) com os parâmetros fotovoltaicos das células. Para isso, utilizamos os métodos de deposição por lâmina raspadora (conhecido como *Doctor Blade*) para a fabricação de uma célula de referência, por se tratar da técnica amplamente utilizada e a deposição por eletroforese, com uma DDP fixa em 3,0V e tempos de imersão distintos, sendo eles: 2, 8, 16, 24 e 32 minutos.

Com o pó de TiO_2 , além das análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), também foram realizadas medidas reflectância difusa e de difração de raios X (DRX) que está apresentada na Apêndice D. Com os filmes de TiO_2 depositados foram realizadas caracterizações como: MEV; Transmitância UV-Vis, com filmes corados e não corados; interferometria de luz branca; caracterizações elétricas e EIE.

Os dados de MEV revelam a presença de partículas aproximadamente esféricas de dióxido de titânio, formando aglomerados submicrométricos e filmes de caráter porosos. Os filmes depositados por eletroforese demonstraram um aumento das suas espessuras com o prolongamento do tempo de deposição e apresentando crescimento seguido de redução na rugosidade. Isso ocorre porque períodos mais longos de deposição resultam em uma diminuição na taxa de deposição, o que leva à uma redução da rugosidade.

Em relação à transmitância, observou-se uma redução da intensidade à medida que o tempo de imersão aumentava, o que seria um indicativo do aumento na espessura dos filmes, em concordância com a lei de Beer-Lambert, indicando que a espessura dos filmes por EDP controlam a absorção da luz e que existe pouca variação da porosidade. A eficiência da célula depende claramente da absorção de luz pelo corante sensibilizador, como esperado. Isso indica que a adsorção do corante ocorre predominantemente de forma volumétrica, através dos poros do filme, e não de maneira superficial, que dependeria da área ou da rugosidade dos filmes.

O processo de deposição, portanto, tem influência direta na estrutura porosa e, conseqüentemente, na eficiência de adsorção do corante. A troca de cargas na interface eletrólito/filme parece ser o fator controlador do processo de conversão

fotovoltaica. O filme DB, devido à natureza do seu método de deposição (método de raspagem), aparenta ser mais poroso que os filmes obtidos por EDP, o que favorece a penetração do eletrólito nos poros do filme.

Por outro lado, o filme de EDP, por ser mais denso superficialmente, apresenta variação sutil de porosidade ao longo da espessura, o que pode resultar numa compactação da superfície e surgimento de fissuras à medida que a espessura aumenta, dificultando a penetração do eletrólito no filme. A mobilidade de carga pode ser afetada pela interação entre os elétrons e as paredes dos poros. Dessa forma, materiais com alta conectividade de poros podem facilitar o fluxo de corrente elétrica.

As capacitâncias medidas tendem a aumentar com a espessura e a diminuir com a porosidade do filme, provavelmente devido à maior dificuldade de transporte de cargas em filmes menos densos superficialmente. A recombinação, por sua vez, é favorecida por maiores porosidades e maiores espessuras, afetando diretamente tanto o tempo de recombinação quanto a mobilidade das cargas.

Dessa forma, a porosidade e a espessura dos filmes se mostram como os parâmetros mais relevantes para a otimização do desempenho das CSSCs. Enquanto o filme DB se destaca pela maior absorção de luz, os filmes de EDP apresentam melhor desempenho no transporte de cargas, em razão de sua estrutura mais compacta. Acreditamos, inclusive, que a eficiência do filme de 24 minutos poderia ter sido significativamente superior, não fosse a presença de defeitos estruturais no processo de montagem, que provocaram uma recombinação exacerbada.

Dessa análise, infere-se que deve existir uma espessura ótima e uma porosidade ótima que conciliem tanto a absorção eficiente de luz quanto o transporte eficaz de cargas. Para identificá-las, um estudo sistemático voltado à estimativa da resistividade do filme com e sem corante e da resistividade do eletrólito, por meio de melhorias nos contatos elétricos, poderia permitir a determinação da espessura ideal para o filme semicondutor.

Simultaneamente, variações controladas na taxa de deposição por EDP e/ou alteração sutil do pH da solução, permitiriam controlar o tamanho dos aglomerados a serem depositados, portanto, alterando a porosidade dos filmes. Isso nos possibilitaria encontrar a porosidade e espessura ideal que levaria um melhor desempenho fotovoltaico na conversão energética, equilibrando absorção de luz e transporte de carga nas células.

Referências

- 1 DA SILVA, Crisóstomo Hermes Soares Trajano et al. Tendências de novas tecnologias da energia solar. **Brazilian Journal of Development**, p. 55730-55750, 2022.
- 2 DE CARVALHO LOPES, João Paulo; DE ANDRADE, José Antônio Bento. Esquematização De Estrutura De Usina De Energia Solar No Brasil: Uma Revisão De Literatura. **Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação**, v. 9, n. 4, p. 1528-1537, 2023.
- 3 DE OLIVEIRA, Jéssica Rayane Hernandez. Energia Solar Fotovoltaica. **Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação**, v. 9, n. 3, p. 1945-1954, 2023.
- 4 MARVULLE, Isabella Victória Godonix Niz. **Energias Renováveis – O Uso da Energia Solar no Brasil**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Santa Maria, RS, 2023.
- 5 MARQUES, Wagner et al. O sol nasce para todos: sustentabilidade mediante telhas fotovoltaicas de concreto. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 14, n. 1, 2022.
- 6 OLIVEIRA, Jéssica Rayane Hernandez de. Energia Solar Fotovoltaica. **Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação**, [S. l.], v. 9, n. 3, p. 1945–1954, 2023.
- 7 ROCHA, Lucas da Cruz. **Estudo do potencial de implementação de usinas fotovoltaicas no campus de São Carlos da UFSCar**. 2024. 64 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Química) Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2024.
- 8 FLOREZ, Yosthyn Manuel Ariza. **Células solares de terceira geração: estudo do efeito da degradação nos parâmetros fotovoltaicos**. 2023. 100 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-graduação em Física Teórica e Experimental) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, SP, 2023.
- 9 LUDIN, Norasikin Ahmad et al. Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 386-396, 2014.
- 10 MATTOS, Guilherme Rodrigues da Silva. **Estudo da eficiência de células solares cobertas com compósitos metal-dielétrico formados por vidros dopados com íons de terras-raras e nanopartículas cristalinas**. 2023. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, SP, 2023.

- 11 TRACTZ, Gideã Taques et al. Células solares sensibilizadas por corante: perspectivas, materiais, funcionamento e técnicas de caracterização. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 3, 2020.
- 12 O'REGAN, Brian; GRÄTZEL, Michael. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737-740, 1991.
- 13 RICHHARIYA, Geetam; MEIKAP, Bhim Charan; KUMAR, Anil. Review on fabrication methodologies and its impacts on performance of dye-sensitized solar cells. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 11, p. 15233-15251, 2022.
- 14 NAJAFABADI, Hamed Azari; AHMADI, Morteza; GHANAATSHOAR, Majid. The influence of radio-frequency sputtered blocking layer on boosting the performance of BaSnO₃-based dye-sensitized solar cell. **Thin Solid Films**, v. 717, p. 138346, 2021.
- 15 ARAUJO, Margarete Afonso de Sousa Guilhon et al. Global Horizontal Irradiance in Brazil: A Comparative Study of Reanalysis Datasets with Ground-Based Data. **Energies**, v. 17, n. 20, p. 5063, 2024.
- 16 Brasil, EPE (Empresa de Pesquisa Energética). Plano Nacional de Energia 2050. **Ministério de Minas e Energia (MME)**, EPE, Brasília, DF. pg. 1-230. 2020.
- 17 SOARES, Alexsandra Maria de Almeida. **Transição da matriz elétrica no Brasil: avanços e entraves na expansão da energia solar**. 2022.156 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Sustentável) — Universidade de Brasília, Brasília, 2022.
- 18 SILVA, Heitor Marques Francelino da; ARAÚJO, Francisco José Costa. ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA NO BRASIL: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA. **Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação**, [S. l.], v. 8, n. 3, p. 859–869, 2022.
- 19 HEGEDUS, Steven; LUQUE, Antonio. Achievements and challenges of solar electricity from photovoltaics. **Handbook of photovoltaic science and engineering**, p. 1-38, 2011.
- 20 PASTUSZAK, Justyna; WĘGIEREK, Paweł. Photovoltaic cell generations and current research directions for their development. **Materials**, v. 15, n. 16, p. 5542, 2022.
- 21 SHARMA, Preetika et al. Evolution of PV technology from conventional to nano-materials. **Materials Today: Proceedings**, v. 28, p. 1593-1597, 2020.
- 22 LUCEÑO-SÁNCHEZ, José Antonio; DÍEZ-PASCUAL, Ana María; PEÑA CAPILLA, Rafael. Materials for photovoltaics: State of art and recent developments. **International journal of molecular sciences**, v. 20, n. 4, p. 976, 2019.

- 23 KAUR, Navdeep et al. Enhancing Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells: Incorporation of Cu₃VSe₄ Nanocrystals into TiO₂ Photoanodes. **ACS Applied Energy Materials**, 2024.
- 24 IQBAL, Muhammad Aamir et al. Overview, Generations, Recent Advancements and Future. **Thin Films Photovoltaics**, p. 5, 2022.
- 25 M. Chakraborty et al. "Solar cell: present scenario and future trendsA brief review." **International Journal of All Research Education & Scientific Methods**. n. 8, p. 484–90, 2020.
- 26 CARVALHO, Ismagno Cantanhede. **Células solares sensibilizadas com corantes: influência dos pigmentos naturais bixina, norbixina e do aditivo 2,2'-bipiridina na tensão e densidade de corrente**. 2019. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí, Teresina, PI, 2019.
- 27 PERI, Rajagopal et al. Improved performance of dye-sensitized solar cells upon sintering of a PEDOT cathode at various temperatures. **RSC advances**, v. 10, n. 8, p. 4521-4528, 2020.
- 28 SIDDIQUI, Hamna et al. Comprehensive review of carbon materials as counter electrodes in dye-sensitized solar cells: Efficiency assessment and deposition methods. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 172, p. 108074, 2024.
- 29 TRACTZ, Gideã Taques; BOSCHEN, Nayara Lais.; RODRIGUES, Paulo Rogério Pinto. Síntese e aplicação de TiO₂ em células solares: uma análise da proporção de isopropóxido de titânio. **Cerâmica**, v. 67, n. 381, p. 83–89, jan. 2021.
- 30 HARA, Kohjiro; MORI, Shogo. Dye-sensitized solar cells. **Handbook of photovoltaic science and engineering**, p. 642-674, 2011.
- 31 SONAI, Gabriela G. et al. Células solares sensibilizadas por corantes naturais: um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. **Química Nova**, v. 38, p. 1357-1365, 2015.
- 32 PASHAEI, Babak et al. Influence of ancillary ligands in dye-sensitized solar cells. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 16, p. 9485-9564, 2016.
- 33 NAZEERUDDIN, M. Khaja et al. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X= Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 14, p. 6382-6390, 1993.
- 34 AHMED, Usman; ANWAR, Ayaz. Application of natural dyes in dye-sensitized solar cells. In: **Dye-Sensitized Solar Cells**. Academic Press. p. 45-73. 2022.
- 35 HAO, Sancun et al. Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. **Solar energy**, v. 80, n. 2, p. 209-214, 2006.

- 36 YEOH, Mian-En; CHAN, Kah-Yoong. Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: a review. **International Journal of Energy Research**, v. 41, n. 15, p. 2446-2467, 2017.
- 37 HENDI, Awatif A. et al. Dye-sensitized solar cells constructed using titanium oxide nanoparticles and green dyes as photosensitizers. **Journal of King Saud University-Science**, v. 35, n. 3, p. 102555, 2023.
- 38 TOMAR, Neeraj et al. Ruthenium complexes based dye sensitized solar cells: Fundamentals and research trends. **Solar Energy**, v. 207, p. 59-76, 2020.
- 39 DIAS, Ivan Frederico Lupiano et al. Desenvolvimento de Dispositivos Fotovoltaicos e Diodos Emissores de Luz de Corantes Naturais: novos parâmetros de sustentabilidade. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 37, n. 2, p. 81-94, 2016.
- 40 JI, Jung-Min et al. 14.2% efficiency dye-sensitized solar cells by co-sensitizing novel thieno [3, 2-b] indole-based organic dyes with a promising porphyrin sensitizer. **Advanced Energy Materials**, v. 10, n. 15, p. 2000124, 2020.
- 41 BANDARA, T. M. W. J. et al. A review of the development of graphene-incorporated dye-sensitized solar cells. **Ionics**, v. 30, p. 1-21, 2024.
- 42 GULARTE, Luciano Timm. **Deposição assistida por micro-ondas de sulfeto de cobalto em superfícies eletrocatalíticas de contra eletrodo para células solares sensibilizadas por corante**. 2020. 104 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2020.
- 43 PAVLIČEK, Pavel; SOUBUSTA, Jan. Measurement of the influence of dispersion on white-light interferometry. **Applied optics**, v. 43, n. 4, p. 766-770, 2004.
- 44 BAKHTAZAD, Aref; CHOWDHURY, Sazzadur. An evaluation of optical profilometry techniques for CMUT characterization. **Microsystem Technologies**, v. 25, n. 9, p. 3627-3642, 2019.
- 45 SCHMIT, Joanna. 3D Interferometric Microscope for Topography and Real Color Imaging in Industrial Applications. In: **2014 International Symposium on Optomechatronic Technologies**. IEEE. p. 250-252. 2014.
- 46 CHUANG, Shun Lien. **Physics of photonic devices**. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2012.
- 47 ZEKRY, Abdelhalim; SHAKER, Ahmed; SALEM, Marwa. Solar cells and arrays: principles, analysis, and design. In: **Advances in renewable energies and power technologies**. Elsevier, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, p. 3-56, 2018.
- 48 AUGUSTO, André et al. Analysis of the recombination mechanisms of a silicon solar cell with low bandgap-voltage offset. **Journal of Applied Physics**, v. 121, n. 20, 2017.

- 49 PERDOMO, Andres David Pardo. **Optimization of LDS blends of Kb: C7 for applications in the p3ht:pc61bm organic photovoltaic device**. 2019. 68 f. Dissertação (Mestrado em Física) Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.
- 50 GUIMARÃES, Robson Raphael. **Influência das interfaces TiO₂/Corante, TiO₂/eletrólito e rutilo/anatase sobre a eficiência de fotoconversão das células de gratzel**. 2016. 211 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- 51 SACCO, Adriano. Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 814-829, 2017.
- 52 SEQUEIRA, Sara Isabel Holbeche. **Células solares sensibilizadas por novos corantes derivados de cumarinas**. 2012. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente) - Departamento De Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2012.
- 53 MACDONALD, J. Ross. Impedance spectroscopy. **Annals of biomedical engineering**, v. 20, p. 289-305, 1992.
- 54 YUAN, Xiao-Zi et al. **Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications**. London: Springer London, 2010.
- 55 SARKER, Subrata et al. Electrochemical impedance spectra of dye-sensitized solar cells: fundamentals and spreadsheet calculation. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, n. 1, p. 851705, 2014.
- 56 KARMAKAR, Subrata. Impedance Spectroscopy for Electroceramics and Electrochemical System. **arXiv preprint arXiv:2406.15467**, 2024.
- 57 LAZANAS, Alexandros Ch; PRODROMIDIS, Mamas I. Electrochemical impedance spectroscopy— a tutorial. **ACS measurement science au**, v. 3, n. 3, p. 162-193, 2023.
- 58 RHEE, Shi-Woo; KWON, Woosung. Key technological elements in dye-sensitized solar cells (DSC). **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 1481-1494, 2011.
- 59 SINGH, Palvinder; SACHDEVA, Amit. DSSC Fundamentals and Optimization Materials: A Review. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2024.
- 60 AKSOY, Seval et al. Effect of loading and standby time of the organic dye N719 on the photovoltaic performance of ZnO based DSSC. **Journal of Molecular Structure**, v. 1189, p. 181-186, 2019.

- 61 AZIZI, Tarek et al. Electrical Characterization and Efficiency Enhancement of Dye Sensitized Solar Cell Using Natural Sensitizer and TiO₂ Nanoparticles Deposited by Electrophoretic Technique. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 11, n. 4, p. 1004-1013, 2021.
- 62 ANTONELLI, Eduardo. **Deposição de nanopartículas de Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃ pela técnica de eletroforese para fabricação de filmes espessos ferroelétricos sinterizados a laser**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- 63 ZHANG, Dandan et al. Controllable electrophoresis deposition of TiO₂ mesoporous spheres onto Ti threads as photoanodes for fiber-shaped dye-sensitized solar cells. **RSC advances**, v. 5, n. 80, p. 65005-65009, 2015.
- 64 BESRA, Laxmidhar; LIU, Meilin. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in materials science**, v. 52, n. 1, p. 1-61, 2007.
- 65 CARMO, Felipe Felix do. **Deposição eletroforética de dióxido de titânio para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes**. 2016. 65 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Ceará – UFCE, Fortaleza, CE, 2016.
- 66 ZHANG, Jin Zhong. **Optical properties and spectroscopy of nanomaterials**. **World Scientific**, 2009
- 67 HARYŃSKI, Łukasz et al. A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data. **Optical Materials**, v. 127, p. 112205, 2022.
- 68 KUBELKA, Paul. Ein beitrag zur optik der farbanstriche. **Z. tech. Phys**, v. 12, p. 593-601, 1931.
- 69 SURESH, S. et al. Investigation on optical properties and photovoltaic performance of solid-state dye-sensitized solar cells comprised of photoanodes of titanium dioxide nanoparticles calcinated at different temperatures. **Results in Chemistry**, v. 5, p. 100898, 2023.
- 70 ALFANAAR, Roki et al. Synthesis of TiO₂/ZnO-anthocyanin hybrid material for dye sensitized solar cell (DSSC). In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2021.
- 71 XINGCAI, Li; KUN, Niu. Effectively predict the solar radiation transmittance of dusty photovoltaic panels through Lambert-Beer law. **Renewable energy**, v. 123, p. 634-638, 2018.
- 72 MAYERHÖFER, Thomas G.; PAHLOW, Susanne; POPP, Jürgen. The Bouguer-Beer-Lambert law: Shining light on the obscure. **ChemPhysChem**, v. 21, n. 18, p. 2029-2046, 2020.

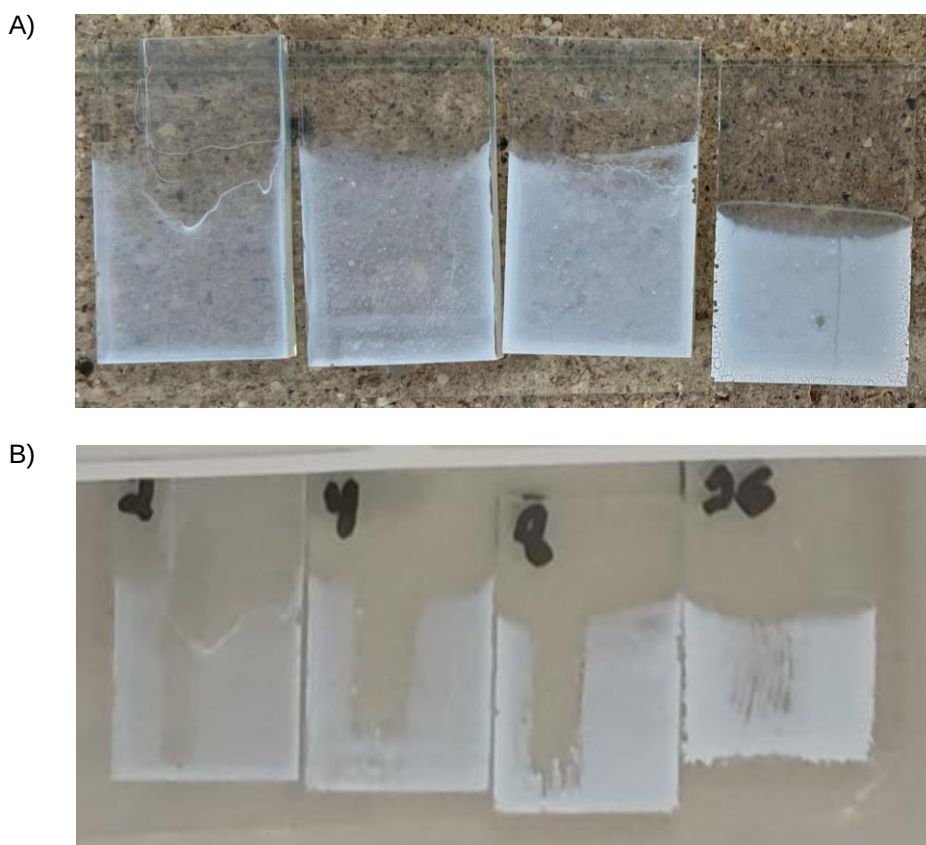
- 73 KONTOS, Athanassios I. et al. Nanostructured TiO₂ films for DSSCs prepared by combining doctor-blade and sol–gel techniques. **Journal of materials processing technology**, v. 196, n. 1-3, p. 243-248, 2008.
- 74 PEDRA, Thiago Kurz et al. Physical and Chemical Approaches of Photovoltaic Parameters in Dye-Sensitized Solar Cells to ZnO/ZnS: rGO-Based Photoelectrodes. **Applied Sciences**, v. 15, n. 1, p. 291, 2024.
- 75 MOHITE, Neeta et al. Nb₂O₅ porous nanotubes: potential approach as photoanode material for dye-sensitized solar cells. **Bulletin of Materials Science**, v. 47, n. 2, p. 111, 2024.
- 76 HUANG, Yuewu et al. Single-layer TiO₂ film composed of mesoporous spheres for high-efficiency and stable dye-sensitized solar cells. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3411-3418, 2018.
- 77 EVGENIJ, Barsoukov; MACDONALD, J. Ross. **Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications**. New Jersey: Wiley, 2005.
- 78 SHAO, Fang et al. Electrophoretic deposition of TiO₂ nanorods for low-temperature dye-sensitized solar cells. **RSC Advances**, v. 4, n. 15, p. 7805-7810, 2014.
- 79 WANG, Qing; MOSER, Jacques-E.; GRÄTZEL, Michael. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 31, p. 14945-14953, 2005.
- 80 YIN, Xiong et al. High-performance plastic dye-sensitized solar cells based on low-cost commercial P25 TiO₂ and organic dye. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 3, p. 1709-1715, 2012.
- 81 MELO, Felipe Noronha et al. Refinamento pelo método de rietveld do óxido comercial TiO₂ Degussa P25®. In: **12ª JICE-Jornada de Iniciação Científica e Extensão**. 2021.

Apêndices

Apêndice A – Testes de Deposição por EDP

Para testes de aderência dos filmes por meio de fita adesiva Scotch Magic, foi feito um conjunto de amostras com tempos distintos de deposição com 2, 4, 8 e 16 minutos (Figura 23), com DDD fixa em 3,0 V e tempo de sinterização em 10 minutos a 400 °C para verificar a adesão dos filmes. Com este teste definimos que o tempo de 16 minutos seria o padrão para os testes de DDP e sinterização variável, devido a maior aderência desse filme no substrato de FTO.

Figura 23 – Teste de tempo de imersão por EDP, da esquerda para direita temos os filmes de 2, 4, 8 e 16 minutos, A) pós sinterização, B) após teste de aderência

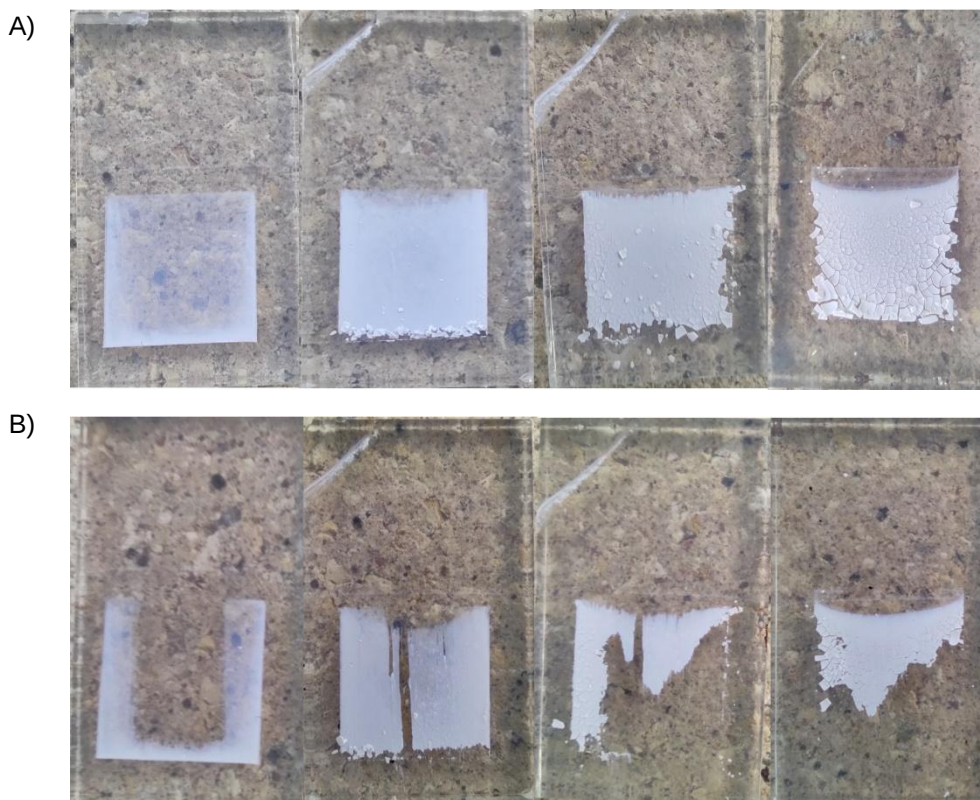


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Na Figura 24, temos os testes da DDP, onde teve-se variação de 1,5, 3,0, 4.5 e 6.0 V, com sinterização em 400 °C por 10 min e um tempo de deposição de 16 minutos para todos os filmes. A partir desse teste, definimos que, para os testes de sinterização, utilizaríamos os filmes depositados a 1,5 V e 3,0 V, pois buscávamos comparar um filme mais fino com outro que apresentasse maior aderência ao

substrato de FTO e menor presença de fissuras, característica observada no filme de 3,0 V.

Figura 24 – Teste de variação de DDP, da esquerda para direita temos os filmes de 1,5, 3,0, 4,0 e 6,0 V em filmes de 16 minutos de EDP, A) pós sinterização, B) após teste de aderência



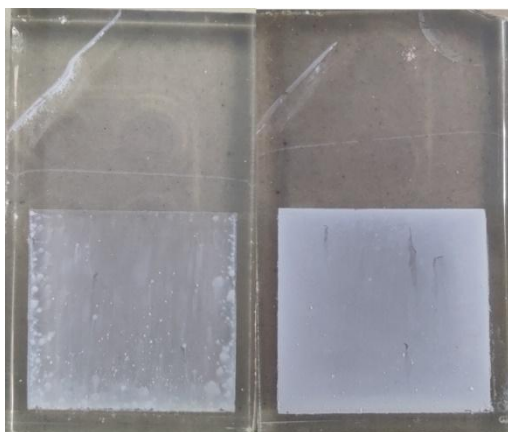
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Nas Figuras 25, 26 e 27, apresentamos os testes realizados sobre os tempos de sinterização dos filmes e suas respectivas temperaturas. Realizamos experimentos com tempos de 30 minutos, 1 hora e 2 horas, variando as temperaturas em 450, 500 e 650 °C. Os filmes foram depositados por 16 minutos, utilizando DDP de 1,5V e 3,0V.

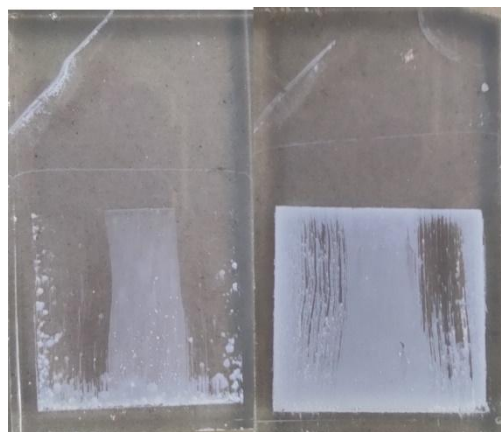
Após os testes de aderência, determinamos que a temperatura ideal de sinterização é 450 °C por 2 horas. Essa escolha se baseia no fato de que os filmes sinterizados nessas condições demonstraram boas respostas de aderência do filme no substrato de FTO, além de serem realizados a uma temperatura inferior, o que resulta em uma economia significativa de energia elétrica durante todo processo de fabricação da CSSC.

Figura 25 – Testes de temperatura a 450 °C com DDP de 1,5 V e 3,0 V (da esquerda para direita) em filmes com 16 minutos de EDP, para os tempos de sinterização de 30 minutos A) sinterizado e B) pós teste de aderência, 1 hora em C) sinterizado e D) pós teste de aderência e com 2 horas em E) sinterizado e F) pós teste de aderência.

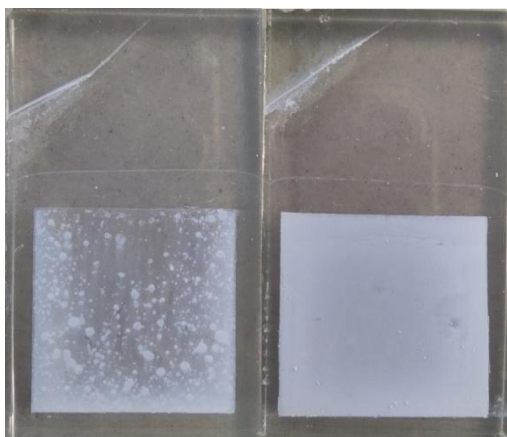
A)



B)



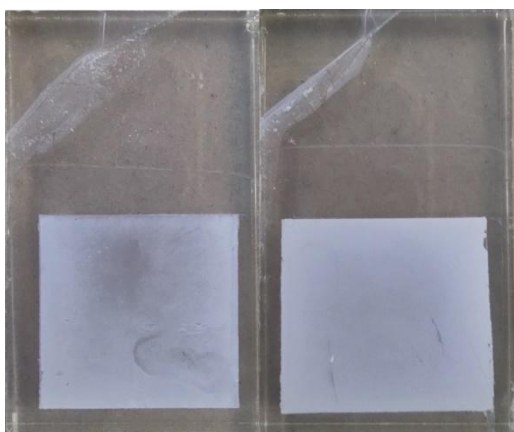
C)



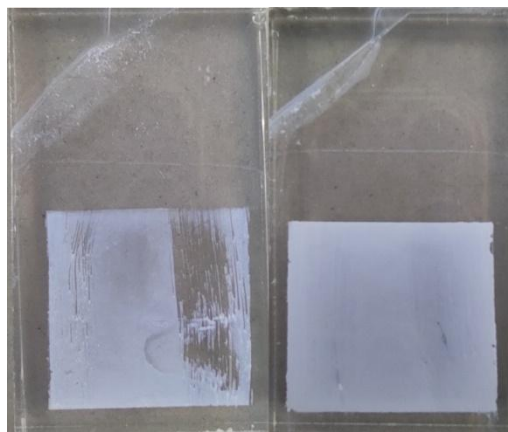
D)



E)



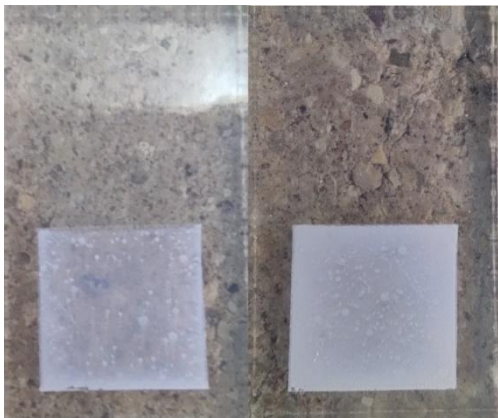
F)



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Figura 26 – Testes de temperatura a 500 °C com DDP de 1,5 V e 3,0 V (da esquerda para direita) em filmes com 16 minutos de EDP, para os tempos de sinterização de 30 minutos A) sinterizado e B) pós teste de aderência, 1 hora em C) sinterizado e D) pós teste de aderência e com 2 horas em E) sinterizado e F) pós teste de aderência.

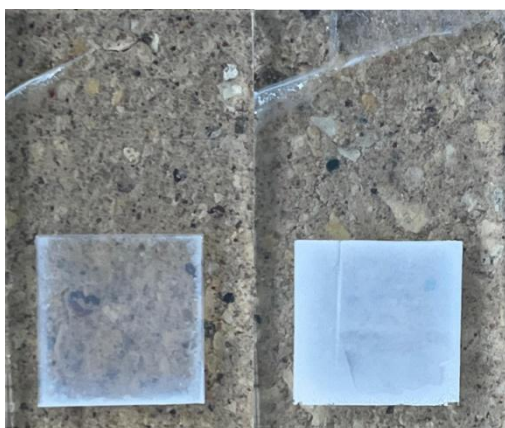
A)



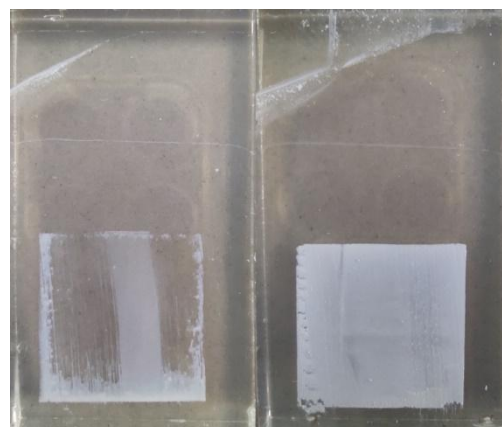
B)



C)



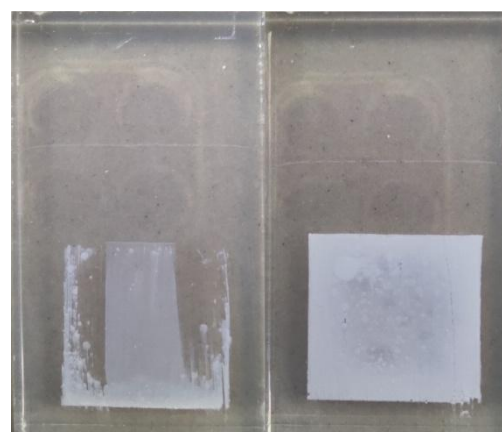
D)



E)



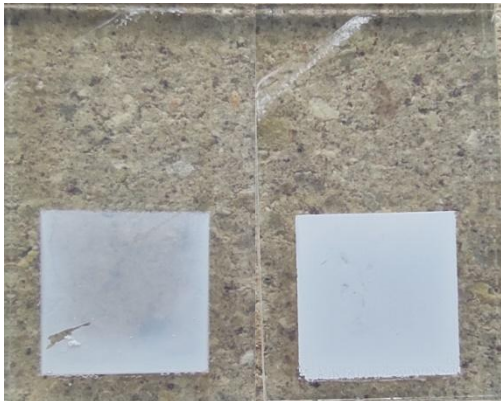
F)



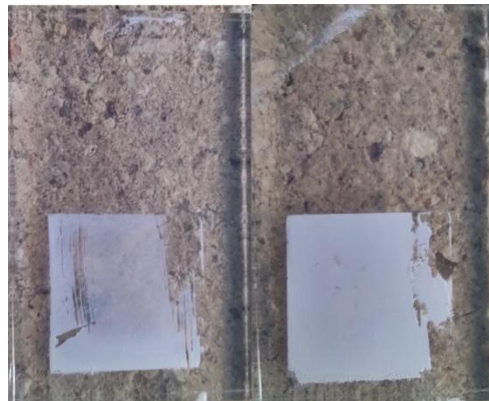
Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Figura 27 – Testes de temperatura a 650 °C com DDP de 1,5 V e 3,0 V (da esquerda para direita) em filmes com 16 minutos de EDP, para os tempos de sinterização de 30 minutos A) sinterizado e B) pós teste de aderência, 1 hora em C) sinterizado e D) pós teste de aderência e com 2 horas em E) sinterizado e F) pós teste de aderência

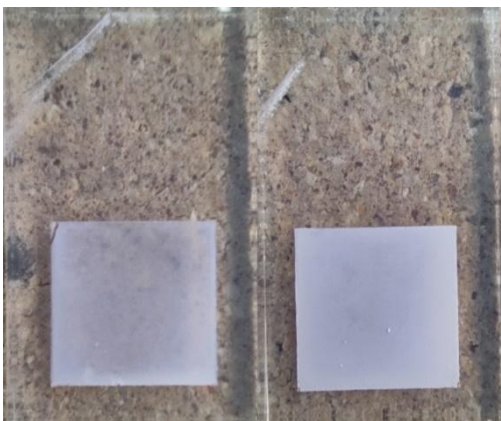
A)



B)



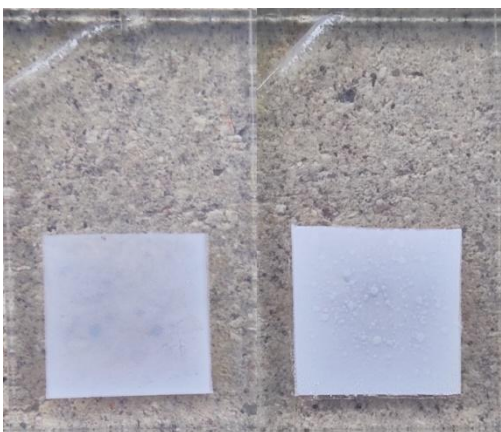
C)



D)



E)



F)

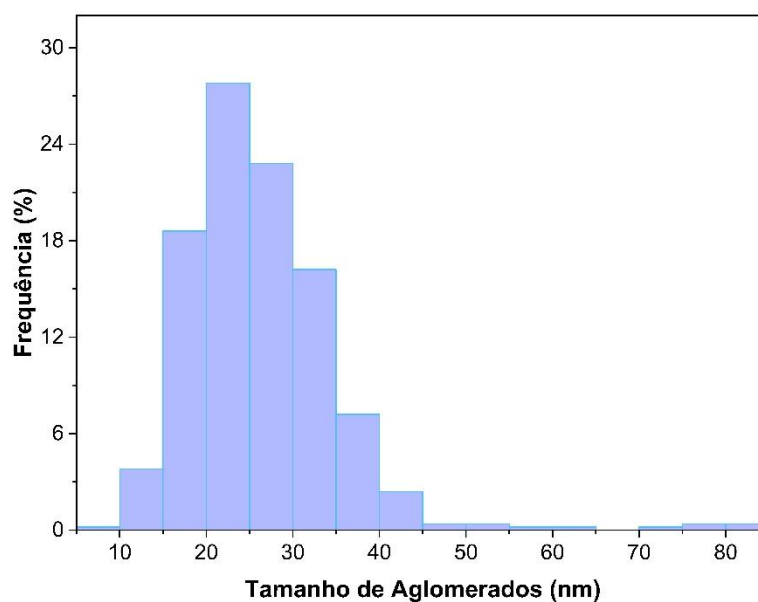


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Apêndice B – Histograma

A Figura 28 apresenta o histograma de distribuição correspondente aos tamanhos dos nanoaglomerados de TiO_2 . O tamanho médio das nanopartículas foi de 22,5 nm, em frequência de 27,8% em um total de 500 nanoaglomerados medidos a partir da Figura 9A.

Figura 28 - Histograma do tamanho dos aglomerados de TiO_2

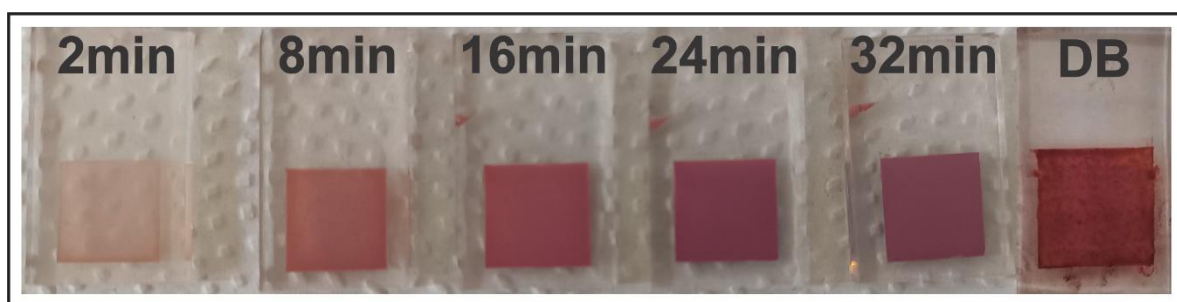


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Apêndice C – Filmes fotossensibilizados com corante N-3

A Figura 29 mostra a imagem dos filmes depositados por EDP e, por último, o filme depositado pela técnica de raspagem (DB) após 24 horas de imersão no corante N-3 e 24 horas fora do corante. Nota-se uma diferença evidente na coloração dos filmes, atribuída à espessura e possivelmente a porosidade e densidade de aglomerados de cada um deles.

Figura 29 – Filmes de TiO_2 fotossensibilizados com corante N-3



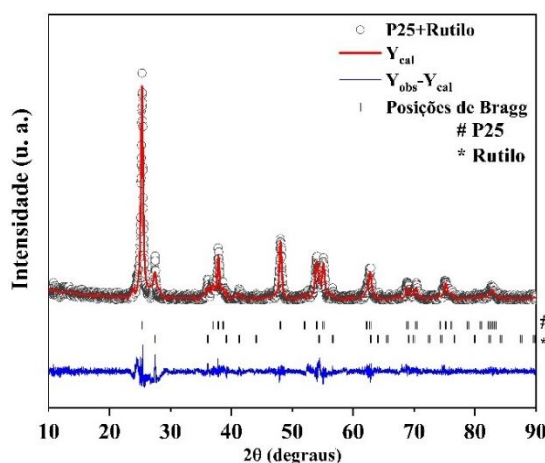
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Apêndice D – Difração de raios-X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para identificar a fase estrutural do material e o nível de cristalinidade do TiO_2 . Para essa análise, os experimentos foram realizados em um difratômetro Rigaku, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, em um intervalo de 20° a 90° em 2θ , com um passo de $0,02^\circ$ e uma taxa de varredura de 3 s por ponto. As medições foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A Figura 30 mostra os padrões de DRX refinados por Rietveld do TiO_2 Degussa (P25), observa-se picos característicos da fase cristalina anatase (PDF Nº 21-1272) e rutilo (PDF Nº 21-1276), ambas as fases apresentam estrutura tetragonal. Seus picos de difração da fase anatase são notados nos ângulos de difração de Bragg nos valores de 2θ , conforme mostra a Tabela 6.

Os estudos quantitativos relacionados às propriedades estruturais foram confirmados pelo método de refinamento de Rietveld, os valores estão na Tabela 7, onde χ^2 considerado a qualidade do ajuste; R_p é o índice de perfil; R_{wp} índice de perfil ponderado; R_B é o fator de Bragg. O refinamento apresentou uma qualidade de ajuste de 0,73, o mais próximo de 1 que conseguimos, o que indica um bom ajuste entre as medidas experimentais e o dado teórico. Com base na análise das fases cristalinas presentes, não levando em conta os valores da fase amorfa, foi quantificado as fases como sendo: 71,59% em massa de anatase e 28,41% de rutilo, em concordância com valores esperados para o dióxido de titânio comercial Degussa P25 (81).

Figura 30 – Padrões de DRX refinados por Rietveld do TiO_2 comercial Degussa (P25)



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Tabela 6 - Parâmetros de difração de raios X para o pó de TiO_2 : ângulos 2θ e planos (hkl)

Fase Anatase	Ângulos de difração 2θ	Ângulos de difração observados 2θ	Planos de difração	Fase Rutilo	Ângulos de difração 2θ	Ângulos de difração observados 2θ	Planos de difração
	25,2°	25,3°	101		27,4°	27,4°	110
	37,8°	37,8°	004		36,0°	36,1°	101
	48,0°	48,1°	200		53,9°	54,3°	211
	53,9°	53,9°	105		62,7°	62,7°	002
	55,1°	55,1°	211		68,8°	68,9°	301
	62,7°	62,7°	204		82,6°	82,3°	321
	68,8°	68,8°	116				
	70,2°	70,3°	220				
	75,0°	75,1°	215				
	82,6°	82,7°	224				

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

Tabela 7 - Fatores de Refinamento de Rietveld do TiO_2 Degussa (P25)

Fatores de Refinamento	Para o TiO_2 (P25)	
χ^2	0,73	
R_p (%)	28,10	
R_{wp} (%)	40,80	
	Anatase	Rutilo
Fração de massa (%)	71,59	28,41
R_B (%)	5,74	19,5

Fonte: Elaborador pelo autor (2025).