

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Óxidos de TiO_2 dopados com Nb: Síntese e aplicação em células
fotovoltaicas de terceira geração**

GUARAPUAVA-PR

2022

GIDEÃ TAQUES TRACTZ

**ÓXIDOS DE TiO₂, DOPADOS COM Nb: SÍNTESE E APLICAÇÃO
EM CÉLULAS SOLARES DE TERCEIRA GERAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Química, para obtenção do título de Doutor.

Professor Orientador:

Dr. Paulo R. P. Rodrigues

GUARAPUAVA-PR

2022

Catálogo na Publicação
Rede de Bibliotecas da Unicentro

T759o Tractz, Gideã Taques
Óxidos de TiO_2 dopados com Nb: Síntese e aplicação em células fotovoltaicas de terceira geração / Gideã Taques Tractz. – – Guarapuava, 2022.
xv, 125 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química. Área de concentração: Físico-Química, Eletroquímica, 2022.

Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Banca Examinadora: Sandra Regina Masetto Antunes, Maria Elena Payret Arrúa, Eryza Guimarães de Castro, Everson do Prado Banczek

Bibliografia

1. Células de Gratzel. 2. Energia renovável. 3. Semicondutores. 4. Química do estado sólido. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

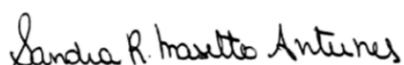
CDD 541

GIDEÃ TAQUES TRACTZ

ÓXIDOS DE TiO₂ DOPADOS COM Nb: SÍNTESE E APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTVOLTAICAS DE TERCEIRA GERAÇÃO

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, para a obtenção do título de Doutor.

Aprovado em 12 de maio de 2022.



Prof^a. Dr^a. Sandra Regina Masetto Antunes – UEPG



Prof^a. Dr^a. Maria Elena Payret Arrúa - UEPG



Prof^a. Dr^a. Eryza Guimarães de Castro – Unicentro



Prof. Dr. Everson do Prado Banczek – Unicentro



Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2022

*A educação tem o poder de transformar o mundo.
É poderosa, é doação. Assim, dedico este
trabalho a todos, que como eu, encontraram nela
um motivo inspirador para seguir.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me permitir chegar aqui. Até a presente escrita, são 10 anos de trajetória acadêmica. Tenho certeza que sem a luz divina nada seria possível.

Ao professor Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues, pelas orientações e amizades desses dez anos. Agradeço-o também, principalmente por confiar em mim, mais que eu mesmo, pelas conversas incentivadoras e por me fazer enxergar o que muitas vezes achava um caminho impossível. Obrigado professor!

A minha família, meus pais Advilso e Regiane, minhas irmãs, Mieli e Alana, por todo incentivo nesses anos e apoio. Vocês são minha base e sem vocês nada seria possível.

Aos meus amigos do Lab, principalmente a Letícia, Ana, Rafael. Os agradeço pela ajuda, pelas discussões, risadas, brincadeiras. Vocês deixaram tudo isso mais leve!

Ao professor Dr. Everson do Prado Banczek e a prof Dr. Sandra Regina Masetto Antunes meu também muito obrigado. Se hoje eu apresento este trabalho, foi em grande parte devido à ajuda e o conhecimento de vocês.

Aos meus demais amigos, aos de infância, escola, aos mais novos. Aos meus companheiros de fim de semana. Vocês são demais! Aqui deixo registrado meu muito obrigado.

Ao GPEL, UEPG, Unicentro e ao Programa de Pós Graduação em Química pela infraestrutura concedida para realização deste trabalho.

Ao Capes pela bolsa concedida.

E por fim, a todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

RESUMO

Tractz, G. T. Óxidos de TiO₂ dopados com Nb: Síntese e aplicação em células fotovoltaicas de terceira geração. Tese de Doutorado em Química, Físico-Química, Eletroquímica, Universidade Estadual do Centro Oeste, Unicentro. Guarapuava-PR, Brasil, 2022

Sistemas fotovoltaicos são dispositivos promissores para suprir a crescente demanda energética, visando utilização de energia limpa. Dispositivos solares de terceira geração possuem na composição um óxido semicondutor e um material doador de elétrons. Estes, quando incididos pela luz solar geram éxcitons que são transportados nas interfaces do dispositivo, gerando corrente elétrica. Como alternativa para potencializar estes sistemas, faz-se uso de uma mistura de óxidos, que podem vir a influenciar nos parâmetros da célula. Desta maneira, esta tese tem como objetivo sintetizar TiO₂ e TiO₂,Nb e aplicar como material transportador de elétrons em um sistema fotovoltaico de terceira geração. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de fotoelétrons excitados de raios x, espectroscopia na região do ultravioleta visível e espalhamento dinâmico de luz. Os óxidos foram aplicados em uma célula solar sensibilizada com corante e em uma célula híbrida, que seguidamente foi caracterizada por: curvas j-E, fotocronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroscopia de foto-corrente e foto-voltagem com intensidade modulada e via medidas de Mott-Schottky. Os resultados mostraram que os óxidos produzidos de TiO₂ + 5% de Nióbio (m/m) apresentaram resultados superiores quando aplicados como material transportador de elétrons, alcançando uma eficiência de foto-conversão de $\eta = 6,49\%$ ($j_{cc} = 10,065 \text{ mA cm}^{-2}$; $E_{ca} = 0,821\text{V}$; $FF = 0,471$ sob $P_e = 60 \text{ mWcm}^{-2}$) pós alteração morfológica do material. Verificou-se que tal potencialização, deve-se ao fato da criação de novos estados abaixo da banda de condução do TiO₂, oriundos da dopagem do Nióbio na matriz do óxido majoritário.

Palavras-chave: células de Gratzel; energia renovável; semicondutores; química do estado sólido

ABSTRACT

Tractz, G. T. Nb-doped TiO₂: Synthesis and application in third generation of solar devices. Chemistry Thesis, Physical Chemistry, Electrochemistry, Universidade Estadual do Centro Oeste, Unicentro. Guarapuava-PR, Brazil, 2022.

Photovoltaic systems are promising devices to supply the growing energy demand, aiming to the use of clean energy. Third generation of solar systems have a semiconductor oxide and an electron-donor material in the composition. These, when incident by sunlight might generate excitons which are transported to device interfaces, generating a current flow. As an alternative to potentiate these systems, a mixture of oxides is used, which has been able to influence the cell parameters. Thus, this thesis aims to synthesize TiO₂ and TiO₂,Nb and apply it as a electron transport layer in third generation of solar devices. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, UV-vis spectroscopy, scanning electron microscopy, X - ray excited photoelectron spectroscopy, and dynamic light scattering. Then, the oxides were applied in a dye-sensitized solar cell and in a hybrid cell, which was characterized by: j-E curves, photochronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy, photocurrent and Intensity modulated photovoltage and photocurrent spectroscopy and via measurements by Mott-Schottky. The results showed that the oxides produced from TiO₂ + 5% Niobium (w/w) showed superior results when applied as an electron transport layer, achieving a photoconversion energy efficiency of $\eta = 6.49\%$ ($j_{sc} = 10,065 \text{ mA cm}^{-2}$; $V_{oc} = 0,821\text{V}$; $FF = 0,471$ at $P_e = 60 \text{ mW cm}^{-2}$) after a morphological processing. Furthermore, it was found that such potentiation is due to the creation of new states below the TiO₂ conduction band, arising from the doping of Niobium in the majority oxide matrix.

Keywords: Gratzel Cells; renewable energy; semiconductor; solid state electrochemistry

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE SÍMBOLOS	14
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 CRESCIMENTO NO SETOR ELÉTRICO NACIONAL E MUNDIAL	20
3.2 ENERGIA SOLAR	21
3.3 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS	24
3.3.1 Primeira geração.....	24
3.3.2 Segunda Geração.....	26
3.4 CÉLULAS SOLARES DE TERCEIRA GERAÇÃO	26
3.4.1 Células solares sensibilizadas por corante.....	26
3.4.1.1 Anodo.....	28
3.4.2 Células Híbridas.....	30
3.5 RECOMBINAÇÃO DE CARGAS	31
3.6 SEMICONDUTORES E O ESTADO SÓLIDO	33
3.6.1 TiO ₂	36
3.6.2 Metodologia Pechini.....	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Síntese e caracterização das partículas	41
4.2 Produção e caracterização de células solares	43
4.3 Processamento das partículas de TiO₂,Nb	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1 Síntese do TiO₂ utilizando diferentes precursores	50

5.2 Produção de partículas TiO₂/Nb₂O₅.....	55
5.3 Análise do corante.....	74
5.4 Avaliação de uma célula solar com TiO₂ produzido por diferentes precursores	76
5.5 Avaliação de uma célula solar sensibilizada por corante, com TiO₂ e diferentes quantidade de Nb	78
5.6 Caracterização morfológica das partículas processadas.....	93
5.7. Análise eletroquímica da célula com as partículas processadas.....	102
5.8. Produção de uma célula solar híbrida	102
6. CONCLUSÕES	109
7. REFERÊNCIAS	111
8. CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS GERADAS DURANTE O DOUTORADO	122

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Prioridades mundiais futuras da humanidade.	19
Figura 2. Crescimento mundial do uso de energia solar.....	22
Figura 3. Aumento de eficiência em foto-conversão dos dispositivos solares ao longo dos anos	23
Figura 4. Junção p-n em uma célula solar sólida.....	24
Figura 5. Montagem da DSSC com 1 representando a foto-excitação, 2 injeções, 3 transportes, 4 difusões, 5 regeneração e 6,7 e 8 as reações de recombinação.	27
Figura 6 ^a -B. Estruturas químicas da molécula do corante comercial N719 em A e N3 em B.	29
Figura 7. P3HT em 7A e P3OT em B	31
Figura 8. Mecanismo de condução em sólidos condutores, semicondutores e isolantes.	34
Figura 9. Estrutura do TiO ₂ anatase em A, rutilo em B e brooquita em C.....	36
Figura 10. Esquema de formação do poliéster via metodologia Pechini.....	39
Figura 11. Fluxograma Metodologia Pechini utilizada para produção dos óxidos	41
Figura 12. Esquema de montagem do foto-anodo de uma célula solar de terceira geração	44
Figura 13. Voltametria cíclica para eletrodeposição da platina em substrato FTO.....	45
Figura 14. Montagem das células em formato sanduíche	46
Figura 15. Difratoogramas de raios X para amostras sintetizadas com diferentes precursores de titânio.....	50
Figura 16. Imagens de MEV dos óxidos sintetizados com precursores de C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti em A, TiCl ₃ em B e K ₂ TiF ₆ em C	51
Figura 17. Curva de calibração para o corante N719 em meio acetonitrila:terc-butanol (1:1)	53
Figura 18. Band <i>gap</i> obtido experimentalmente pela extrapolação da região linear da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ para os óxidos de TiO ₂ sintetizados com diferentes precursores.....	54
Figura 19. Análise termogravimétrica da resina produzida pela metodologia Pechini, contendo Ti com 5% de Nb em massa.	56
Figura 20. Espectro de infravermelho da queima da resina de Ti:Nb produzida pela metodologia Pechini, obtida em diferentes tempos de queima	57
Figura 21. Espectros de fluorescência de raios x dos óxidos de TiO ₂ com diferentes proporções de Nióbio	58

Figura 22. Espectros de infravermelho para os pós de TiO ₂ e 0%; 0,1%; 0,5%; e 1% de Nb em A e 5%; 10%; 30% e 100% de Nb em B	60
Figura 23: Difratomogramas de Raios X para as amostras de TiO ₂ com 0%; 0,1%;0,5% e 1% de Nb (m/m) em A e 5%, 10% e 30 % de Nb (m/m) em B.....	61
Figura 24. Difrátograma de Raios X do TiO ₂ com diferentes proporções de Nb, ampliado no plano 101 em A e 110 em B	62
Figura 25. Imagens de MEV para os filmes contendo 0% Nb; 0,1 Nb %; 0,5 Nb % e 1% Nb em A, B, C e D respectivamente	63
Figura 26. Imagens de MEV para os filmes contendo 5% Nb; 10 Nb %; 30Nb % e 100% Nb em A, B, C e D respectivamente	64
Figura 27. Mapeamento dos filmes de 0% de Nb em A, 0,1% de Nb em B e 0,5% de Nb em C.....	65
Figura 28. Mapeamento dos filmes de 1% de Nb em A, 5% de Nb em B e 10% de Nb em C.....	66
Figura 29. Mapeamento dos filmes de 30% de Nb em A e 100% de Nb em B.	67
Figura 30. Concentração de corante adsorvido em função da % de Nióbio adicionado no TiO ₂	69
Figura 31. <i>Band Gap</i> obtido experimentalmente pela extrapolação da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ para os filmes de Ti com proporções de 0%, 0,1%, 0,5% e 1% de Nb.	70
Figura 32. <i>Band Gap</i> obtido experimentalmente pela extrapolação da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ para os filmes de Ti com proporções de 5%, 10%, 30% e 100% de Nb.	71
Figura 33. Espectro na região UV-Vis para o corante comercial N719	74
Figura 34. Eficiência em foto-conversão em função do tempo de impregnação	75
Figura 35. Curvas fotocronoamperométricas para as células solares fabricadas	76
Figura 36. Curvas j-E para as células solares estudadas, de TiO ₂ sintetizado com diferentes precursores	77
Figura 37. Curvas j-E para as células de Ti com diferentes proporções de Nióbio.....	79
Figura 38. Óxidos sintetizados de TiO ₂ e TiO ₂ com 1% de Nb e 5% de Nb	80
Figura 39. Fotocronoamperometria para as células produzidas com TiO ₂ em diferentes proporções de Nióbio	81
Figura 40. Extração de carga em função do tempo para as CSSC estudadas com diferentes proporções de Nióbio.....	82

Figura 41. Diagrama de Nyquist para as CSSC de TiO ₂ com diferentes proporções de Nióbio com 0% e 0,1% de Nb em A; 0,5% Nb e 1% Nb em B; 5% e 10% Nb em C e 30% e 100% de Nb em D. As proporções estudadas caracterizam-se em m/m.	84
Figura 42. Diagrama de Bode para as CSSC de TiO ₂ com diferentes proporções de Nióbio (m/m).....	86
Figura 43. Diagrama de IMVS para as CSSC produzidas com TiO ₂ ,Nb em diferentes proporções com frequências iniciais de 10 kHz e finais de 100 mHz.....	88
Figura 44. Diagrama de IMPS para as CSSC produzidas com TiO ₂ ,Nb em diferentes proporções com frequências iniciais de 10 kHz e finais de 100 mHz.....	89
Figura 45. Esquema de transporte eletrônica em materiais transportadores de elétrons contendo TiO ₂ e Nb, com as regiões de armadilhamento.....	90
Figura 46. Imagens de MEV para as partículas de TiO ₂ +5% Nb sem aperfeiçoamento em A, com aperfeiçoamento em B e C.....	94
Figura 47. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X para o pó de TiO ₂ + 5% Nb em A e Nb ₂ O ₅ em B.	95
Figura 48. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X para o pó de TiO ₂ em A e TiO ₂ + 5%Nb em B.....	96
Figura 49. DRX para a partícula de Nb-TiO ₂ sem tratamento e com tratamento em A e com ampliação os planos cristalográficos 101 e 110 em B.....	97
Figura 50. DRX para a partícula de Nb-TiO ₂ tratada e 0% de Nb em A e com ampliação dos planos cristalográficos 101 e 110 em B	98
Figura 51. Análise de Mott Schottky para os filmes produzidos com 0% e 5% de Nióbio com determinação do potencial de banda plana	101
Figura 52. Curvas j-E para as células de 0% de Nióbio e 5% de Nióbio pós-tratamento no moinho de bolas.....	102
Figura 53. Espectro na região UV-Vis para o polímero P3HT	103
Figura 54. Curvas j-V para a CSH com 0% de Nb e 5% de Nb.....	104
Figura 55. Cronoamperometria com luz e sem luz para as células sensibilizados com P3HT, com 0% de Nb e 5% de Nb.....	105
Figura 56. Potencial do circuito aberto em função do tempo, para a CSH com 0% de Nb e 5% de Nb	106
Figura 57. Diagrama de Bode para as células sensibilizadas com P3HT, com 0% de Nb e 5% de Nb	107

Figura 58. IMVS em A e IMPS em B para as células sensibilizadas com P3HT, com 0% de Nb e 5% de Nb..... 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estado da arte para alguns corantes aplicados em CSSC, com seus valores de eficiência.....	30
Tabela 2. Raio hidrodinâmico obtida via espalhamento de luz para as amostras sintetizadas com diferentes precursores	52
Tabela 3. Concentração obtida do corante N719 adsorvido nos óxidos sintetizados.....	53
Tabela 4. % de Nb adicionado vs % de Nb calculado por FRX nos óxidos semicondutores	59
Tabela 5. Valores de raio hidrodinâmico calculados via DLS para os óxidos sintetizados	68
Tabela 6. Band gap obtido experimentalmente pela extrapolação da região linear da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ para os óxidos de TiO ₂ ,Nb em diferentes porcentagens.....	71
Tabela 7. Parâmetros foto-eletrquímicos para os sistemas estudados.....	78
Tabela 8. Parâmetros fotoeletroquímicos para as células produzidas com Ti e diferentes proporções de Nb.....	79
Tabela 9. Tempos de transporte τ_r e τ_c para as células analisadas de TiO ₂ e TiO ₂ + Nb	89
Tabela 10. Medidas de raio hidrodinâmico para as partículas de TiO ₂ e TiO ₂ com Nb, obtidas por DLS.....	93
Tabela 11. % da fase dos óxidos presentes nas amostras analisada pelo refinamento Rietveld e tamanho do cristalito calculado pela lei de Scherrer.....	99
Tabela 12. Parametros fotoeletroquímicos para as CSH com 0% de Nb e 5% de Nb .	104

LISTA DE SÍMBOLOS

AM - Air mass

IC - Intermediador de cargas

Ct – Contra eletrodo

CSSC - Célula Solar Sensibilizada por Corante

BC - Banda de Condução

BV - Banda de valência

HOMO – Orbital ocupado de maior energia (*Highest occupied Molecular Orbital*)

LUMO – Orbital não ocupado de menor energia (*Lowest Occupied Molecular Orbital*)

E_{gap} – Gap de energia para semicondutores

E_f – Nível de fermi

CGC – Capacitância de Gouy-Chapman

Q - Carga

CH - Capacitância de Helmholtz

SCL – Região de carga espacial (*Space Charge Layer*)

E_{BP} - Potencial de banda plana

E_{redox} - Potencial redox do eletrólito

N - Portadores de carga

ϵ - Constante dielétrica

ϵ_0 - Permissividade elétrica no vácuo

DLS - Espalhamento dinâmico de luz (*Dynamic Light Scattering*)

E_{ca} - Potencial de circuito aberto

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

eV - Elétron-Volt

FTO- Óxido de estanho dopado com flúor

TW - Terawatt

IMPS- Espectroscopia de foto-corrente com intensidade modulada

IMVS - Espectroscopia de foto-voltagem com intensidade modulada

TCO - Óxido transparente condutor (*Transparent Semiconductor Oxide*)

TG - Análise termogravimétrica

j-E - Curvas de densidade de corrente em função do potencial

τ_e - Tempo de recombinação eletrônico

τ_c - Tempo de coleta eletrônico

τ_c - Tempo de coleta eletrônico

τ_c - Tempo de coleta eletrônico

j_{cc} - Densidade de corrente de curto-circuito

h – Lacuna

ETL- Camada transportadora de elétrons (*Electron Transport Layer*)

1. INTRODUÇÃO

A busca por metodologias alternativas de conversão energética intensificou-se no século 20, devido principalmente a assinatura do protocolo de Kyoto e a crise do petróleo em 1970. Neste contexto, faz-se necessário a utilização de recursos energéticos limpos, como exemplo o solar.

A célula fotovoltaica é o dispositivo capaz de converter energia solar em energia elétrica. A comercialização destes hoje baseia-se majoritariamente na utilização do Si monocristalino, todavia sua produção é onerosa. Assim, destacam-se os dispositivos emergentes, também conhecidos como sistemas solares de terceira geração.

Os dispositivos solares de terceira geração têm como característica em comum extrapolarem o limite termodinâmico de Shockley-Queisser. Dentre, destacam-se as células solares líquidas, como as sensibilizadas por corante e as híbridas que apresentam um polímero na composição. Ambas, apresentam composição e princípio de funcionamento semelhante.

Com luz solar, o material capaz de doar cargas presente é foto-excitado, que por sua vez injeta elétrons na banda de condução do óxido semiconductor, gerando éxcitons. Estes são transportados às interfaces da célula, gerando assim, um fluxo contínuo de cargas. Usualmente, o material mais empregado em tais dispositivos é o dióxido de titânio (TiO_2) que apresenta um mecanismo de transporte eletrônico governado pelo modelo *trap/detrapping*. Este comportamento leva a possibilidade de mecanismos de recombinação que dificultam o processo de conversão de energia. Nesta perspectiva, novos materiais em conjunto com o TiO_2 são empregados, como o SnO , CeO , ZnO e o Nb_2O_5 .

O Nióbio, presente em altas quantidades em reservas de minérios no Brasil, apresenta propriedades semelhantes ao titânio e sua aplicação em sistemas fotovoltaicos é relatado na literatura. Por outro lado, trabalhos demonstram a síntese de mistura de óxidos por rotas sintéticas complexas, que necessitam de um alto tempo reacional, e muitas das vezes pressões elevadas. Do mesmo modo, um estudo completo sobre a influência do Nb na interface anódica da célula também não é encontrado até a presente data. Relativo a síntese dos óxidos, diversas metodologias podem ser empregadas, como exemplo, a Pechini.

A metodologia Pechini é uma rota sintética de fácil execução, que permite obter partículas estáveis e de tamanho nanométrico, ideais para aplicação em sistemas solares. Desse modo, a finalidade desta pesquisa é sintetizar óxidos de TiO_2/Nb pela metodologia Pechini, com uma completa caracterização morfológica e estrutural seguido de aplicação em sistemas fotovoltaicos de terceira geração.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

- Avaliar físico-quimicamente células solares sensibilizadas com corantes e células híbridas, contendo TiO_2/Nb

Objetivos específicos

- Produzir TiO_2/Nb nanométrico pela metodologia Pechini
- Minimizar os efeitos de recombinação em células de terceira geração, com a inserção de partículas de Nb.
- Caracterizar as células de terceira geração contendo mistura de óxidos de TiO_2/Nb .

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A busca do homem pela energia, para satisfazer as suas primeiras necessidades de alimentação e aquecimento, tiveram grande avanço com a descoberta do fogo cerca de 30.000 aC (MARQUES; SELBITTO, 2018). Com o passar do tempo, novas fontes de energia foram descobertas, devido a uma busca pela comodidade e pela diversificação do trabalho.

Com a revolução Industrial em 1875, o homem criou a máquina a vapor, que elevou as suas capacidades na indústria e no transporte. A criação de motores de combustão interna movidos a combustíveis fósseis alavancaram o uso de derivados do petróleo, gerando uma preocupação a nível mundial, devido à alta emissão de gases poluentes como SO_x , NO_x e CO_2 , que impactam significativamente em diversos problemas ambientais, como o aquecimento global (EICHLER *et al.*, 2015; LUCON; JOSÉ, 2006; MINUANO, 2017).

Smalley em 2005 descreve os desafios futuros da humanidade, para os próximos 50 anos (Figura 1). A busca pelo aproveitamento de energia destaca-se como temática principal e está no topo da lista. Dessa forma, é relatado também que a descoberta de novas metodologias de conversão energética são chaves para a resolução de outros problemas, desde a água até a população (SMALLEY, 2005)

Figura 1. Prioridades mundiais futuras da humanidade.



Fonte: O autor

Países vêm investindo na diversificação da matriz energética, no entanto ainda há um longo caminho a ser percorrido quando se considera as fontes de energias renováveis, visto que a matriz energética mundial no ano de 2018 era composta de apenas 13,9 % de energias renováveis, como mostra os dados da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) (ROCHA; DE ANDRADE, 2013)

A fonte energética mais utilizada no mundo baseia-se no uso de derivados do petróleo com cerca de 54%. Os 13,9 % da utilização de energia renováveis são compostos em grande parte pela utilização da biomassa e da energia hidráulica (TOLMASQUIM; GUERREIRO; GORINI, 2007). Em contra mão, o Brasil apresenta-se em uma posição de destaque frente a outros países, pois possui uma matriz energética diversificada, com 43,5% baseada em recursos renováveis, como a biomassa da cana de açúcar e da energia hidráulica, com 17,0 % e 12,0% respectivamente (ALMEIDA, 2018; BRONZATI; NETO, 2008)

Devido ao crescimento populacional nas últimas décadas, notou-se uma alta elevação no consumo de energia elétrica no âmbito nacional e internacional.

3.1 CRESCIMENTO NO SETOR ELÉTRICO NACIONAL E MUNDIAL

Segundo Alwani e colaboradores, em 2008 o consumo de energia elétrica no mundo estava estimado em $19,1 \times 10^{12}$ KWh, prevendo-se um aumento para $35,2 \times 10^{12}$ KWh para o ano de 2035 (AL-ALWANI *et al.*, 2016). O consumo de eletricidade está projetado para um aumento de 1,7% ao ano para países membros da OECD (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico), sendo o maior e mais rápido consumo esperado, de 5% ao ano, nos países da China e da Índia (AL-ALWANI *et al.*, 2016)

No Brasil, no ano de 2010, o consumo de energia elétrica era equivalente a $4,56 \times 10^5$ KWh, com média de crescimento de 4,8 % ano, chegando próximo a 7,30 KWh no ano de 2020, sendo que o setor com mais consumo é a industrial, seguida da residencial (MENDONÇA, 2011). Relativo a custos, em 2015, os valores de energia elétrica por MW/h aproximavam-se de R\$45, com uma redução dos anos anteriores devido ao uso das termelétricas. Por outro lado, em 2016, a indústria passou por um aumento da energia elétrica em 57,7%, ratificando a importância de novas fontes de energia com custos de produção reduzidos (SILVA, 2016)

Denota-se nos dados expostos, que o consumo de energia alcançará patamares elevadíssimos, sendo necessário investimento em uso de fontes de energia econômicas e sustentáveis, dentre elas, a energia solar passa a ser uma alternativa promissora.

3.2 ENERGIA SOLAR

A energia solar é uma fonte de energia renovável que possui vantagens econômicas e ambientais. Seu aproveitamento baseia-se na utilização de materiais de baixo custo, não necessitando de sistemas de transmissão que propiciam a sua utilização em locais de difícil acesso. Além do exposto, apresentam poluição e manutenção mínima (PINTO *et al.*, 2015). Assim, para encontrar meios de se utilizar desta fonte energética promissora, faz-se necessário compreender algumas propriedades sobre a radiação solar.

A incidência solar é considerada como o fluxo de energia emitida pelo sol e pode ser estimada pela Lei de Stefan-Boltzmann (Equação 1).

$$P = \sigma T^4 A \text{ (Equação 1)}$$

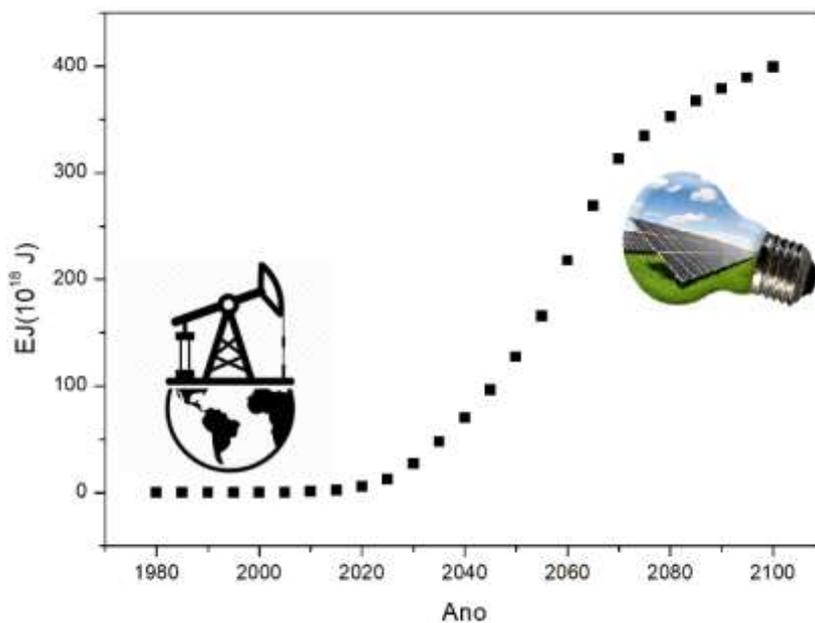
Onde P representa a irradiação solar emitida pelo sol, σ a constante de Stefan Boltzmann de $5,67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ T}^{-4}$, A equivalente a $4\pi R^2$ da área do sol e T a temperatura. Utilizando-se a Equação 1 é possível obter o resultado próximo de $1.387,6 \text{ W m}^{-2}$ para P (GÓMEZ *et al.*, 2018). No entanto, observações na década de 70 mostram que há variação de potência solar em escala de minutos à décadas, por isso suas propriedades apresentam-se sempre em valores aproximados (GÓMEZ *et al.*, 2018).

Países como a China, que vem investindo em recursos renováveis de energia apresentam cerca de 80 GW de energia solar instalada em regiões estratégicas. Já o Brasil, apresenta apenas 21 MW de energia fotovoltaica instalada, que o coloca em uma das últimas posições com relação a tecnologias solares, fato este contraditório, visto que o Brasil apresenta alta incidência solar em todas as regiões, com valores diários entre 4.444 Wh/m^2 a 5.483 Wh/m^2 (RIBEIRO *et al.*, 2018).

Para fins de comparação, o estado do Paraná no Brasil, apresenta 59% maior capacidade de radiação oriunda do sol, quando comparado à Alemanha, todavia este país encontra-se na terceira posição de capacidade energética com dispositivos fotovoltaicos (atrás da China e Japão), tendo aproximadamente 40 GW de capacidade

de energia instalada, mostrando a necessidade de se pesquisar e desenvolver novas metodologias energéticas que façam o uso do sol. Além do mais, segundo dados levantados pela SHELL, espera-se um grande aumento da utilização de células fotovoltaicas para conversão energética, com um crescimento significativo a partir do ano de 2020, como demonstrado na Figura 2 (SHELL INTERNATIONAL, 2018).

Figura 2. Crescimento mundial do uso de energia solar



Fonte: O autor

Para o ano de 2050, espera-se um consumo energético de energia solar próximo a 100×10^{18} J por ano, vide Figura 2, um aumento de 100% quando comparado aos valores de 2022. Assim, para facilitar o desenvolvimento e a comercialização de dispositivos fotovoltaicos, a Agência Nacional de Energia Elétrica publicou a resolução Normativa nº 482/2012 (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2005)

*“Desde 17 de abril de 2012, quando entrou em vigor a **Resolução Normativa ANEEL nº 482/2012**, o consumidor brasileiro pode gerar sua própria energia elétrica a partir de fontes renováveis ou cogeração qualificada e inclusive fornecer o excedente para a rede de distribuição de sua localidade. Trata-se do micro e da minigeração distribuídas de energia elétrica,*

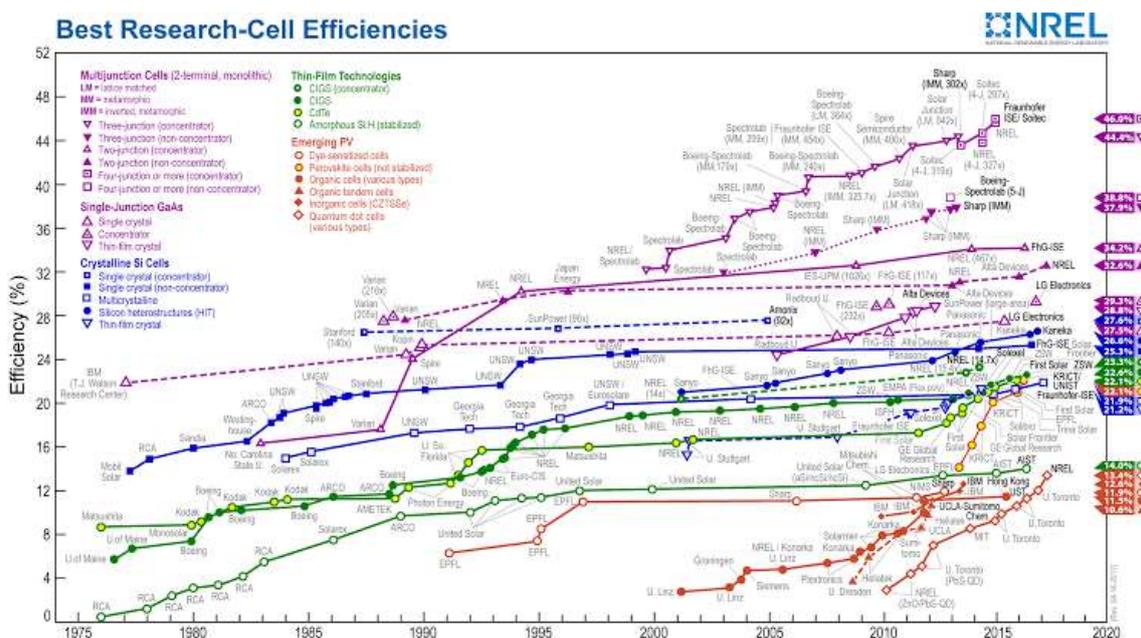
inovações que podem aliar economia financeira, consciência socioambiental e auto-sustentabilidade”

Devido à facilidade no quesito armazenamento de energia visto que o consumidor pode fornecer a rede o excesso de energia durante o dia, e utilizar o fornecido no período da noite, diversas classes de dispositivos fotovoltaicos são comercializados no mundo, com intuito de suprir a demanda energética e reduzir efeitos causados pela emissão de gases poluentes (BATTAGLIA; CUEVAS; DE WOLF, 2016).

O dispositivo capaz de realizar a conversão de energia solar em eletricidade é conhecido como célula fotovoltaica, sendo que seu funcionamento é baseado no efeito fotoelétrico descoberto por Edmund Becquerel em 1839. Becquerel confeccionou um aparato de dois eletrodos imersos em uma solução ácida, que gerava corrente quando luz incidia na célula, dando início ao estudo dos sistemas fotovoltaicos. No mercado, encontram-se sistemas com diferentes tecnologias.

Para facilitar sua comercialização e pesquisa, os dispositivos fotovoltaicos são divididos em células de primeira, segunda e terceira geração. O aumento de eficiência em foto-conversão destes, ao decorrer dos anos encontra-se na Figura 3.

Figura 3. Aumento de eficiência em foto-conversão dos dispositivos solares ao longo dos anos



Fonte: (NREL, 2021)

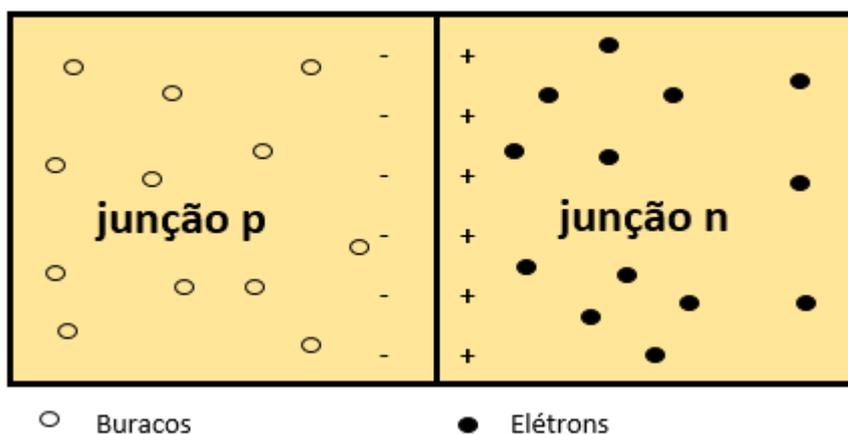
Nota-se na Figura 3, a existência de diversos módulos solares de inúmeros valores de eficiência. Alguns se destacam com valores maiores que 40%, todavia são encontrados em condições específicas que se distanciam de condições ambientes. A seguir, são detalhados alguns sistemas fotovoltaicos e suas principais características.

3.3 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

3.3.1 Primeira geração

O material mundialmente dominante para a produção de sistemas fotovoltaicos é o silício cristalino, sendo seu funcionamento padrão baseado no mecanismo de difusão sólida, via junção p-n (Figura 4). É descrita em dois processos, o primeiro, sendo a absorção de luz com excitação eletrônica e o segundo a separação de carga. Podem ser preparadas empregando-se o mesmo material (homo junção), ou materiais diferentes (heterojunção) (AL-ALWANI *et al.*, 2016).

Figura 4. Junção p-n em uma célula solar sólida



Fonte: O autor

Com a dopagem do silício, com um elemento pentavalente, obtém-se um material com elétrons livres e portadores de carga negativa (junção n). Quando ocorre a inserção de elementos trivalentes na rede cristalina do silício ocorre o inverso, o material fica com falta de elétrons, portando carga positiva (junção p) (HALL, 1981). A aproximação da junção p com a junção n leva a formação de uma camada de depleção, que propicia a formação de grandes gradientes de densidade eletrônica após incidência solar. Elétrons livres da junção n começam a migrar para os buracos da junção p, em um processo conhecido como difusão gerando assim, corrente elétrica (AL-ALWANI *et al.*, 2016) (BLAKERS *et al.*, 2013).

Prince em 1955 demonstrou experimentalmente o cálculo da eficiência de um sistema com junção p-n, fazendo uso do *gap* do óxido utilizado. Desse modo, verificou a existência de um limite de conversão energética, que até então não poderia ser explicado empregando-se cálculos matemáticos, por isso chamado de limite empírico (PRINCE, 1955). Esta eficiência é dada pela Equação 2.

$$\eta = \frac{P_e}{P_i} = \frac{J_{cc} E_{ca} FF}{P_i} \text{ (Equação 2)}$$

Onde η representa a eficiência de foto-conversão, j_{cc} a densidade de corrente de curto-circuito, E_{ca} o potencial de circuito aberto, FF o fator de forma, P_e a potência externa e P_i a potência interna. Já a corrente de curto circuito, é dada por:

$$I_{cc} = I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \text{ (Equação 3)}$$

Em que I_{cc} representa a corrente de curto circuito, I_0 a corrente de troca, q a carga da célula, k a constante de Boltzman e T a temperatura. Como relatado por Prince, o *gap* do material utilizado determina a eficiência máxima em conversão de um dispositivo fotovoltaico. Uma das maneiras de potencializar η , seria a utilização de materiais com *gap* reduzido, todavia, levaria a menores valores de V_{OC} , o que não influenciaria o desempenho final da célula. Semicondutores, com *gap* entre 1,10 e 1,34 eV mostravam-se com as características mais adequadas para aplicação em sistemas eficientes.

Shockley e Queisser em 1961 fazendo uso de relações matemáticas criaram um balanço de limite detalhado da eficiência em conversão de energia solar para energia elétrica e provam que todo o sistema formado pela junção p-n apresenta um dado limite termodinâmico de conversão energética, devido à fenômenos naturais de natureza atômica (SHOCKLEY; QUEISSER, 1961). Como a performance de um sistema fotovoltaico é dado por fenômenos de absorção, reflexão e transmissão, as perdas de energia limitam η , com valores máximos alcançáveis em condições ideais de 30%, para o silício, que apresenta uma banda energética de 1,1 eV (BATTAGLIA; CUEVAS; DE WOLF, 2016; SHOCKLEY; QUEISSER, 1961). Estas questões aqui levantadas, fizeram com o que a maior parte dos módulos solares desenvolvidos apresentem Si na composição.

A metodologia utilizada para a produção do silício monocristalino aplicada nestes sistemas, é conhecida como *Método Czochralski*, onde a nucleação dos grãos

acontece de forma otimizada, com controle de temperatura, gerando um bastão cilíndrico de elevada pureza (99,9999%) (KIVAMBE; AISSA; TABET, 2017). No entanto, essa metodologia apresenta um custo bastante elevado, o que conduz a pesquisa para materiais alternativos.

3.3.2 Segunda Geração

As células de segunda geração, como as CIGS (cobre, índio, gálio, selênio), CdTe (telureto de cádmio), silício amorfo, entre outros são baseados na tecnologias de filmes finos (HAGFELDT *et al.*, 2010; ZHU *et al.*, 2019). Eficiências altas na margem de 20 % já são encontradas em escala laboratorial, no entanto, apresentam custo de produção próximo as de primeira geração (HAGFELDT *et al.*, 2010). São baseadas também na junção p-n e seguem o mesmo limite termodinâmico de energia de Shockley e Queisser. Com valores reduzidos, destacam-se os sistemas de terceira geração.

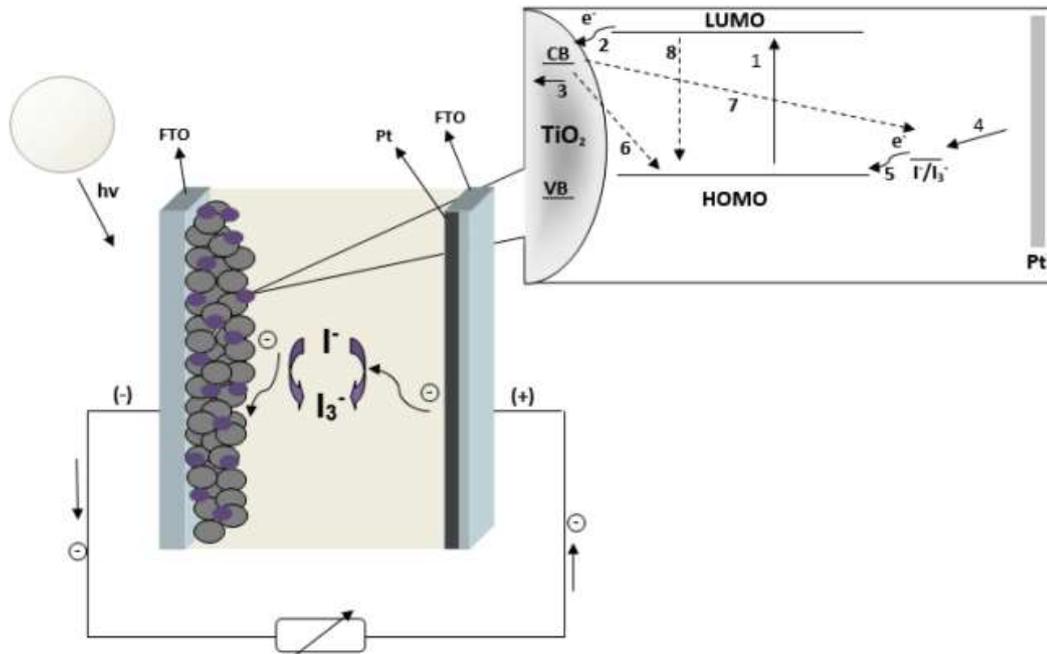
3.4 CÉLULAS SOLARES DE TERCEIRA GERAÇÃO

Células solares de terceira geração são dispositivos capazes de extrapolar o limite termodinâmico de conversão energética, descrito por Shockley e Queisser. Nessa classe de sistemas, destacam-se as células solares sensibilizadas por corante.

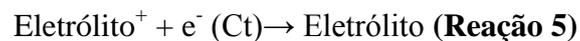
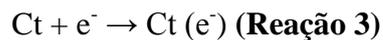
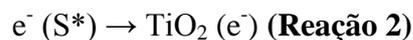
3.4.1 Células solares sensibilizadas por corante

Células solares sensibilizadas por corante (CSSC) são dispositivos que apresentam na composição um óxido semiconductor, impregnado com um corante fotossensível. Foram primeiramente descobertos pela sensibilização do ZnO com o corante vermelho bengala, no entanto, a margem de 1 % de eficiência energética não foi ultrapassado (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991). Gratzel e O'Brian em 1991, baseado nos estudos de Matsumura e colaboradores, verificaram a sensibilização de TiO₂ mesoporoso, com elevada área superficial, que apresentou uma eficiência de 7,9%, que alavancou o desenvolvimento de pesquisas na área (HAGFELDT *et al.*, 2010; MATSUMURA *et al.*, 1978). A Figura 5 em conjunto com as reações 1-5 demonstram o funcionamento de uma CSSC.

Figura 5. Montagem da DSSC com 1 representando a foto-excitação, 2 injeções, 3 transportes, 4 difusões, 5 regeneração e 6,7 e 8 as reações de recombinação.



Fonte: (TRACTZ, et al., 2019)



Quando a luz solar incide no dispositivo, elétrons do estado de menor energia (orbital HOMO- *Highest Orbital Molecular Occupied*) do corante são injetados para um estado de maior energia (LUMO- *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) (Reação 1; S representando o corante). Devido à presença de uma banda de condução (BC) do óxido semiconductor, o elétron no estado LUMO acaba sendo injetado para a BC (Reação 2), que por sua vez encontra um filme condutor e acaba percorrendo um circuito externo até encontrar o cátodo da célula (Reação 3; Ct representando o cátodo). O corante oxidado acaba sendo reduzido pela presença de um intermediador de cargas (Reação 4), que via processos difusionais se regenera com o elétron presente no cátodo (Reação 5).

As CSSC possuem na composição: óxido semiconductor, corante fotossensível, intermediador de cargas e também um catalisador atuando como contra-eletrodo. Estes serão detalhadamente descritos na sequência.

3.4.1.1 Anodo

O anodo da célula é formado pelo óxido semiconductor e o corante fotossensível. O óxido tem como função receber elétrons oriundo da foto-excitação do corante. Para isso, a BC do óxido necessita estar abaixo energeticamente da banda LUMO do corante, para que os elétrones possam ser transferidos com facilidade, vide Figura 5.

O material mais utilizado em CSSC é o TiO_2 , devido a suas propriedades fotoeletroquímicas, como: *gap* adequado, foto-estabilidade e elevada área superficial. Maiores informações relacionadas ao dióxido de titânio serão fornecidos na seção 1.6.1.

Outros óxidos vêm sendo aplicados, como, SnO_2 e ZrO_2 , porém não foram capazes de gerar células eficientes como o TiO_2 , quando aplicados nos dispositivos de maneira isolada e também não foram capazes de gerar filmes adequados, transparentes, uniformes e homogêneos (ABDUL RANI et al., 2014; CARLOS; LUIS; VARELA, 2002; MAIA et al., 2016; VIOMAR et al., 2016). Para garantir uma boa foto-conversão de energia, o controle da deposição e espessura do filme do óxido no substrato condutor é de extrema importância.

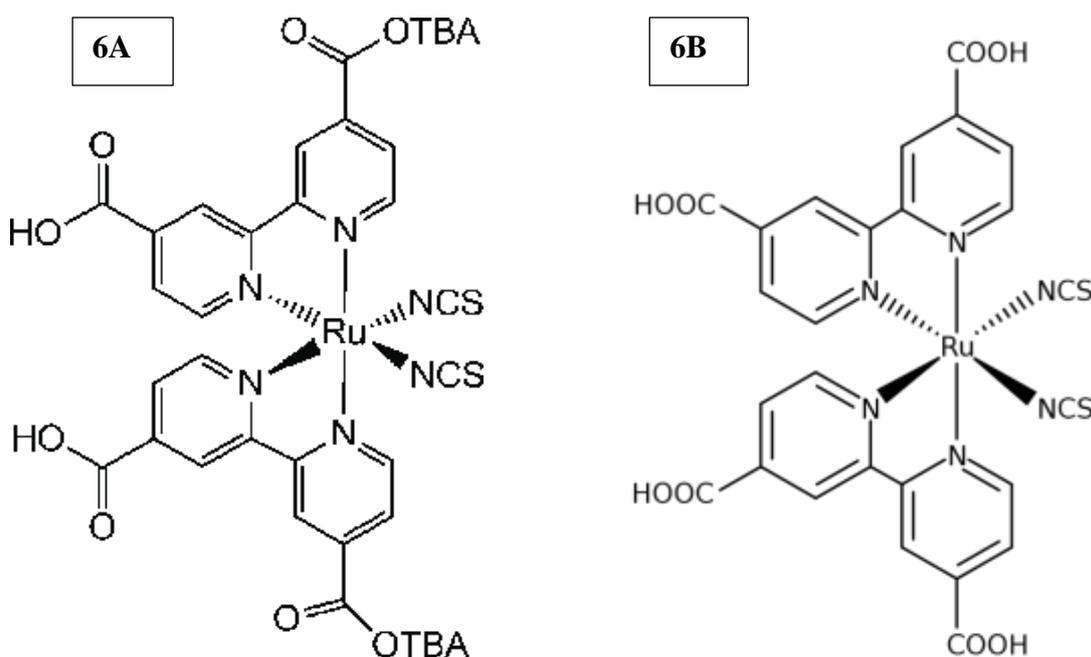
Para a deposição do óxido, há a necessidade da preparação de uma solução homogênea, aderente ao substrato e facilmente depositada, que após ser calcinada apresente elevada cristalinidade e porosidade. Parussulo descreve a produção de partículas, empregando-se uma pasta aquosa, contendo acetil acetona, Triton X e água, gerando filmes uniformes, produzindo sistemas com eficiências próximas a 5,26 % (PARUSSULO, 2013).

Com a preparação da pasta/emulsão do óxido, as partículas são depositadas em substrato condutor através das mais variadas técnicas, como *Doctor Blading*, *Spin Coating* e *Screen Printing*, sendo essa última a mais recomendada (AHMADI et al., 2014; TRACTZ, G.T.; MAIA; DIAS; BANCZEK; et al., 2018). Durante o período da calcinação ($400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$) ocorre a queima de toda matéria orgânica presente na pasta do óxido, conseqüentemente levando a formação de um material de elevada cristalinidade (HAGFELDT et al., 2010). Neste processo, ocorre também o crescimento dos poros, que é de extrema importância, pois o corante se ancora nessas regiões e, quanto mais poroso o material, máxima é a quantidade de corante adsorvido

influenciando positivamente o número de elétrons foto injetados (HAGFELDT *et al.*, 2010).

Sob o anodo da célula é impregnado o material fotossensibilizador. Este deve apresentar propriedades como: ampla absorção na região do espectro eletromagnético, para absorção da luz; presença de grupos ancorados, como o COOH, COOTBA, SCN, etc., capazes de se ancorarem sob o óxido e permitir o transporte eletrônico e baixa recombinação de éxcitons, para que o elétron excitado possa se mover em direção ao óxido antes de sofrer recombinação. Tais características são muito bem alcançadas por corantes baseados em rutênio, com estruturas conforme encontradas na Figura 6 (Zhang and Cole 2015).

Figura 6^a-B. Estruturas químicas da molécula do corante comercial N719 em A e N3 em B.



Fonte: Sigma Aldrich(ALDRICH, 2022)

O mecanismo de ancoragem na superfície do óxido depende da magnitude entre o os dois materiais, podendo processar-se por uma ligação de hidrogênio e/ou formação de quelatos. Complexos baseados em rutênio apresentam capacidade de transporte de carga pela teoria do MLCT (*Metal-Ligand Charge Transfer*), onde o agrupamento doador, pelas ligações π , injetam elétrons para os grupos ancoradores da molécula, transferindo conseqüentemente para o óxido. O agrupamento doador apresenta orbitais

preenchidos, enquanto os receptores orbitais vazios e disponíveis, fornecendo assim, uma transferência $\pi \rightarrow \pi^*$. Além de todas essas características, a geometria dos ligantes na estrutura do fotossensibilizador também propicia um alto coeficiente de extinção molar, o que perfeitamente o conduz a aplicação em sistemas fotovoltaicos (ZHANG, LEI; COLE, 2015).

Como os derivados de rutênio apresentam uma rota sintética complexa, novos materiais podem ser utilizados, visando um dispositivo de custo reduzido. Na Tabela 1 são demonstrados diversos corantes e seus valores de eficiência de foto-conversão.

Tabela 1. Estado da arte para alguns corantes aplicados em CSSC, com seus valores de eficiência

Corante	Eficiência aproximada (%)	Referência
Derivados de rutênio	7,0	(GRATZEL, 2001)
Derivados de Ósmio	0,73	(HAGFELDT <i>et al.</i> , 2010)
Antocianina	0,20	(TRACTZ, GIDEÃ TAQUES <i>et al.</i> , 2019)
Clorofila	0,13	(ROSLAN <i>et al.</i> , 2018)

Verifica-se na Tabela 1, que os corantes extraídos de produtos naturais também podem ser utilizados, todavia com eficiência mais baixa. Produtos ricos em antocianinas e demais metabólitos secundários apresentam absorção na região do espectro visível e por isso podem ser aplicados. Todavia, devido a inexistência de grupos não específicos, a eficiência de foto-conversão é limitada (GHANN *et al.*, 2017).

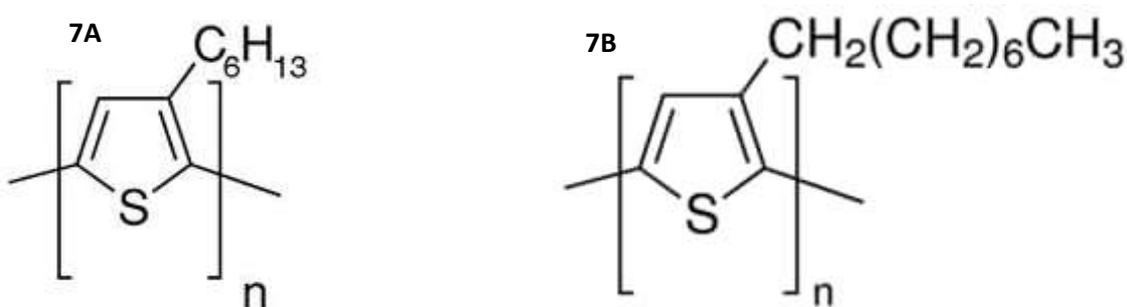
Nesta perspectiva, polímeros podem ser aplicados no desenvolvimento de células solares de terceira geração, produzindo os sistemas conhecidos como células híbridas.

3.4.2 Células Híbridas

Como relatado por Maia e colaboradores, células solares híbridas são dispositivos de conversão de energia solar, que contem na composição a interfase semicondutor/eletrólito, semelhantes as CSSC (MAIA, *et al.*, 2016).

Derivados de poli-tiofenos são extensamente empregados como material doador de elétrons, pois são polímeros que apresentam duplas ligações conjugadas e garantem propriedades de condução e de fotoluminescência. Também destaca-se suas propriedades de estabilidade e alta mobilidade de carga quando comparado a outros materiais orgânicos, tornando-os significativos materiais para aplicação fotovoltaica (MAIA, *et al.*, 2016). As estruturas de alguns desses derivados são apresentados na Figura 7.

Figura 7. P3HT em 7A e P3OT em B



Fonte: (ALDRICH, 2022)

Larsson e colaboradores, demonstram a aplicação de uma mistura de polímeros, o poli-3-hexil-tiofeno (P3HT) e o 3 metil-tiofeno (P3MT) como material orgânico fotossensibilizador sob ZnO e TiO_2 , apresentando eficiência máxima de 0,617 % com a utilização do TiO_2 (LARSSON, *et al.*, 2019). Já Maia e co-autores, demonstram a síntese do ZnO via co-precipitação e aplicação em uma célula solar híbrida com o polímero poli-3-octil-tiofeno, que apresentou eficiência de foto-conversão de 0,19% (MAIA, *et al.*, 2016).

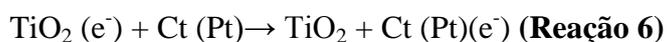
O mecanismo de difusão que rege as células solares híbridas e também as CSSC é baseado em um componente líquido. Assim, reações que diminuem a eficiência de foto-conversão da célula também ocorrem, chamadas de recombinação.

3.5 RECOMBINAÇÃO DE CARGAS

A recombinação de cargas é um fenômeno que impede o transporte de elétrons na célula, verificado com grande influência na diminuição da foto-corrente em células líquidas, de terceira geração. Este fenômeno pode acontecer em três mecanismos. No primeiro, o elétron excitado na banda LUMO do corante, decai ao seu estado inicial de

energia. Em uma segunda via, o corante oxidado pode captar o elétron da banda de condução do óxido e o terceiro, onde o eletrólito oxidado, devido a alta mobilidade iônica sofre regeneração com o elétron que seria transportado, propiciando uma reação de recombinação efetiva (HAGFELDT *et al.*, 2010; SUBALAKSHMI; SENTHILSELVAN, 2018).

É esperado, que o elétron presente na BC do óxido semiconductor seja transportado por um circuito externo até encontrar o catalisador (Ct; Platina, Ouro, Carbono), como demonstrado na Reação 6. No entanto, a recombinação impede tal processo, conforme mostrado na Reação 7. Onde IC representa o intermediador de cargas.



Para uma típica CSSC contendo eletrólito baseado em iodo, o tempo de transporte do elétron para o circuito externo ocorre na faixa de 10^{-3} segundos, enquanto a recombinação do elétron com o eletrólito oxidado se processa em 10^{-2} segundos, ou seja, os tempos de processamento de ambas as reações são similares e, portanto, ocorrem simultaneamente. Como o tempo de injeção do elétron ocorre em uma velocidade de 10^{-13} segundos, é comprovado que o acoplamento entre a banda de condução e o orbital LUMO é um processo mais rápido que o decaimento do estado excitado para o estado fundamental. Assim, é digno de nota que a chave para um sistema fotovoltaico eficiente é a potencialização do mecanismo de transporte e a minimização da reação de recombinação (GRÄTZEL, 2005; HAGFELDT *et al.*, 2010).

Na literatura é demonstrado a síntese e aplicação de novos corantes como material fotossensibilizador em sistemas fotovoltaicos. Estes apresentam grupos volumosos na composição e quando desprotonados tem a capacidade de repelir por efeito de cargas as moléculas do corante e reduzir os efeitos de recombinação (GUIMARAES *et al.*, 2017). Os mesmos autores também relatam que a utilização de TiO_2 na fase rutilo em porcentagens na faixa de 15%, quando em conjunto com a fase anatase do óxido, também amenizam tais reações (GUIMARÃES *et al.*, 2016). Outras alternativas como o uso de *push pull dyes*, tratamento com TiCl_4 para melhor morfologia e inserção de aditivos na composição do eletrólito, como o 4-tert butilpiridina, são algumas das alternativas encontradas para minimizar a recombinação

(NAZEERUDDIN *et al.*, 2004). Todavia, um estudo completo utilizando técnicas eletroquímicas não foi encontrado.

A maior parte das metodologias para a tentativa da redução da reação de recombinação e conseqüentemente o aumento da foto-corrente nos sistemas fotovoltaicos, baseiam-se no tratamento do óxido semiconductor, geralmente utilizado o dióxido de titânio (TiO_2) (HAGFELDT *et al.*, 2010).

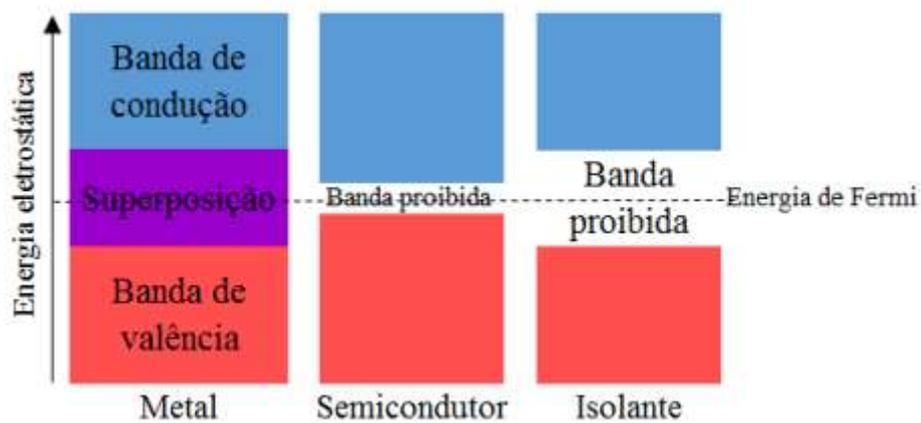
3.6 SEMICONDUTORES E O ESTADO SÓLIDO

Os sólidos podem ser considerados como a união de um número infinito de átomos. Cada um desses átomos, pela existência de seus orbitais específicos, contribui para a formação de bandas de energia, sendo a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Cada banda pode ser classificada de acordo com o tipo de orbital atômico que a forma, podendo existir bandas “s”, “p”, “d”, etc. Como alguns orbitais são mais energéticos que outros, há a existência de uma lacuna energética (E_{gap}), determinada por uma região vazia separando dois orbitais, chamada de banda proibida. A largura da banda proibida determina então o mecanismo de condução dos sólidos (BACCARO; GUTZ, 2017).

Para condutores, geralmente metálicos há sobreposição das bandas e a não existência de um E_{gap} , de modo que os elétrons na BV podem atingir a BC como estados termicamente acessíveis. Já para isolantes, o E_{gap} é largo, de modo que os estados da BC não são acessíveis.

Para semicondutores a distancia entre a BC e a BV é pequena, fazendo com que seja possível a excitação eletrônica para níveis energéticos elevados. Assim, via interferência de energia térmica ou luminosa, os elétrons são transformados em transportadores de carga, assim como os estados vacantes deixados na banda de origem, chamadas de lacunas (h). Tais processos são representados na Figura 8.

Figura 8. Mecanismo de condução em sólidos condutores, semicondutores e isolantes.



Fonte: (CORREIA; DANTAS; ANDRADE, 2017)

A ocupação dos orbitais em bandas é prescrito pela distribuição de Fermi Dirac, expressa matematicamente pela Equação 4.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu)/kT}} \quad \text{(Equação 4)}$$

Na Equação 4, $f(E)$ representa a probabilidade de um certo estado E estar ocupado, k a constante de Boltzmann, T a temperatura e μ o potencial químico dos elétrons. Da mesma Equação, surge também o nível de Fermi (E_f), equivalente onde $E = \mu$ e a probabilidade do estado estar ocupado atinge 50% (BACCARO; GUTZ, 2017).

Outra diferença dos metais e semicondutores é a devido à formação da interfase eletrodo/solução. Metais apresentam uma região de carga espacial muito fina que pode ser negligenciada. Já os semicondutores não. Ao produzir uma interfase semicondutor – eletrólito, como é o caso das células solares líquidas, onde o TiO_2 geralmente é utilizado como semicondutor e o $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$ o eletrólito há a formação de uma dupla camada elétrica, apresentando 4 modelos com características distintas, sendo (GRATZEL, 2001; WOLFGANG; SANTOS, 2010):

- Camada de banda planas,
- Camada de esgotamento,
- Camada de acumulação
- Camada de inversão

Três regiões também podem ser destacadas nessas interfaces, a Space Charge Layer (SCL) na interface do semiconductor, a zona compacta e a zona difusa, sendo a capacitância total dada pela Equação 5 (BACCARO; GUTZ, 2017).

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} + \frac{1}{C_{SCL}} \text{ (Equação 5)}$$

Onde C_H representa a capacitância de Helmholtz da região da zona compacta, C_{CG} a capacitância de Gouy Chapman da região da zona difusa e C_{SCL} diretamente da interface semiconductor/eletrólito. Todavia, a C_H para estes sistemas gira em torno de $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ e C_{GC} pode ser negligenciado com a utilização de eletrólitos suporte, permitindo que, nesta condição, a capacitância total seja equivalente a C_{SCL} . (BACCARO; GUTZ, 2017) Assume-se também, que modulações de potencial realizadas pela utilização de fontes externas, deve decair somente sobre a SCL.

Uma condição de extrema importância para o entendimento dos processos eletro-cinéticos em células líquidas é a determinação do potencial de banda plana (E_{BP}), conhecido como o ponto onde o E_{redox} do eletrólito se iguala a E_F do semiconductor e não ocorre arqueamento das bandas, condição onde todo potencial se mantém constante, desde o seio da solução até a interfase (SCHMICKLER; SANTOS, 2010). A determinação do E_{BP} é realizada pela extrapolação do gráfico de $1/C^2$ vs o potencial aplicado ($C = C(E)$ capacitância em função do potencial aplicado), seguindo a Equação 6 e conhecida como análise de Mott-Schottky (AKO *et al.*, 2016).

$$\frac{1}{C_{SCL}} = \frac{2 \left(\frac{RT\theta_{SCL}}{F} \right)}{\epsilon\epsilon_0 N} \text{ (Equação 6)}$$

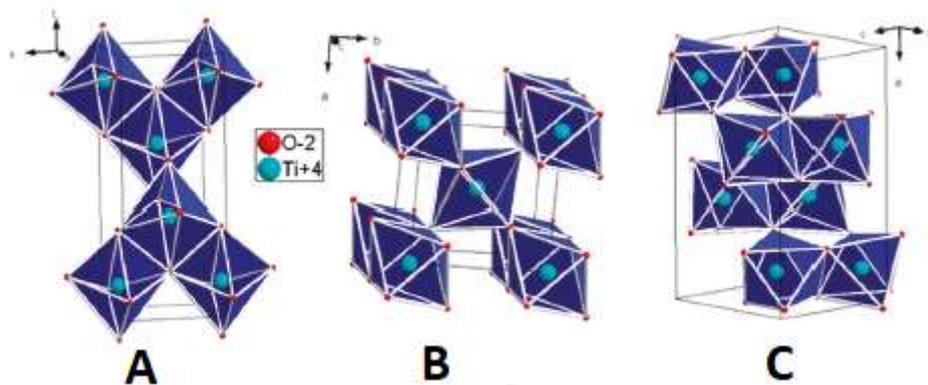
Onde R , representa a constante universal dos gases, θ_{SCL} o decaimento de potencial, F a constante de Faraday, N a concentração de portadores de carga, ϵ a constante dielétrica do semiconductor e ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo. Conforme observado, o coeficiente angular da reta fornece a concentração de portadores de carga ativos, se ϵ é conhecido (LV *et al.*, 2018).

Como anteriormente relatado, o dióxido de titânio é um dos óxidos mais utilizados como material transportador de elétrons e suas propriedades são seguidamente descritas.

3.6.1 TiO₂

Dentre os materiais produzidos e aplicados em células solares de terceira geração, já descritos, o mais utilizado é o dióxido de titânio (TiO₂). Este foi primeiramente estudado, com fins de propriedades fotoquímicas em 1972, por Fujishima e Honda (FUJISHIMA; HONDA, 1972). É um polimorfo, sendo encontrado na natureza em três fases, a brookita, rutilo e a anatase como mostrado na Figura 9, que se convertem entre si variando-se a temperatura e concentração dos reagentes durante a síntese (DAMBOURNET; BELHAROUAK; AMINE, 2010).

Figura 9. Estrutura do TiO₂ anatase em A, rutilo em B e brookita em C



Fonte: (DAMBOURNET; BELHAROUAK; AMINE, 2010)

A conversão da fase anatase para rutilo é reportada em aproximadamente 600 °C, enquanto que a fase brookita é obtida apenas em temperaturas acima de 800°C (RIBEIRO, POLLYANA CAETANO *et al.*, 2012). O TiO₂ anatase é a fase mais utilizada em sistemas solares, pois apresenta uma maior área de superfície, posição das bandas de condução e de valência adequadas e boa orientação cristalográfica (FAZLI *et al.*, 2017) Devido a possibilidade da obtenção de óxidos com propriedades morfológicas e químicas diferenciadas, diversos métodos de produção vêm sendo estudados e aplicados em células solares.

O tamanho e a fase das partículas também exercem extrema importância na eficiência do dispositivo. Óxidos com porosidade na ordem de 50% e diâmetro de ~25nm são os ideais para aplicação em sistemas fotovoltaicos, permitindo uma boa ancoragem do corante e em quantidades elevadas, o que acarreta em um aumento na corrente do dispositivo (GRATZEL, 2001). Relativo à metodologia de produção e as características das partículas, vários métodos são estudados.

É relatado a produção de partículas de TiO_2 anatase com diâmetro de 45 nm obtidos pela síntese hidrotermal (GUIMARÃES *et al.*, 2016). Para isso, foram utilizados isopropóxido de titânio, isopropanol e ácido acético, sob autoclave por 12 horas e temperatura de 230°C . De um modo semelhante, partículas na fase rutilo foram obtidas, com TiCl_4 como precursor, todavia em um tempo reacional de 10 dias. Como resultado, partículas em um formato esférico foram encontradas (GUIMARAES; PARUSSULO; ARAKI, 2016). Sauvage e colaboradores também relatam a obtenção de partículas de TiO_2 na forma de bastão (*TiO₂ beads*), sintetizados pela metodologia sol gel, com posterior tratamento térmico de 160°C por 15 horas (SAUVAGE *et al.*, 2012). Metodologias para produção de TiO_2 na forma de nanotubos também são extremamente pesquisadas, visto que estas, propiciam uma adsorção tanto exterior quanto no interior das nanopartículas, atraindo a atenção frente a aplicação em sistemas fotovoltaicos de terceira geração (CHAMANZADEH; NOORMOHAMMADI; ZAHEDIFAR, 2017; MEEN *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2014).

Em sistemas fotovoltaicos, o processo de transporte eletrônico no TiO_2 é oriundo do fenômeno de armadilhamento (*trapping/detrapping*). Neste modelo, os elétrons são armadilhados em sítios localizados abaixo da banda de condução do óxido, podendo escapar por ativação térmica (DUFFY *et al.*, 2000). Apesar de muito debate na comunidade científica, estudos demonstram que para anodos aplicados em sistemas fotovoltaicos, as regiões de armadilhamento podem surgir no seio (defeitos estruturais) e na superfície do filme, nos contornos de grão e na região interfacial TiO_2 /eletrólito (HAGFELDT *et al.*, 2010). Estes estados, dependendo de sua intensidade podem influenciar nos tempos de transporte eletrônico e também as reações de recombinação, conseqüentemente causando mudanças nos parâmetros fotoeletroquímicos dos dispositivos. A mistura ou dopagem dos óxidos, também insere novos estados abaixo da banda de condução e pode vir a influenciar tais processos (CALLISTER, 1985).

O Nióbio é um elemento da tabela periódica, com número atômico 41, nox variável (+5 até -1; porém o +5 é mais estável) e encontrado em minerais presentes em grandes quantidades no Brasil o tornando o monopólio da oferta de nióbio no mundo. (JUNIOR, *et al.*, 2014) Nb_2O_5 , NbO_2 , NbO , KNbO_3 , NaNbO_3 entre outros são exemplos de alguns óxidos de nióbio com diferentes estequiometrias (LOPES *et al.*, 2015). Sua aplicação é vasta e é considerado um material promissor para aplicação em dispositivos diversos, inclusive células solares.

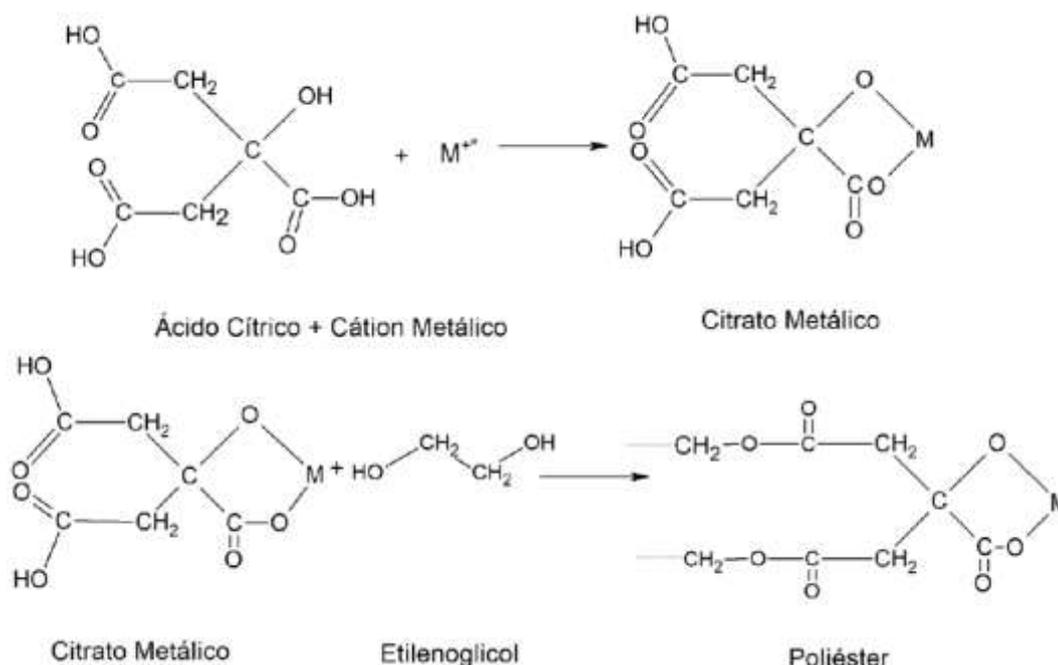
Verifica-se que o Nb_2O_5 possui propriedades interessantes para aplicação como material transportador de elétrons. Em um estado de oxidação +5, se apresenta em estruturas monoclinica, ortorrômbica, tetragonal e pseudo-hexagonal. Todavia, resultados mostram que a utilização da estrutura pseudo-hexagonal é a mais eficiente no transporte de cargas, atingindo eficiências de 3,05% quando aplicadas em uma CSSC, devido a maior área superficial, que garante boa adsorção do fotossensibilizador (VIET *et al.*, 2010).

É relatado também a aplicação de TiO_2 dopado com Nióbio, causando uma redução a reação da recombinação, e um aumento de 18,2 % na eficiência dos sistemas solares sensibilizados com corante (LÜ *et al.*, 2010). Isto ocorre, devido a capacidade do Nióbio de aumentar a condutividade do filme condutor, devido a um processo de dopagem tipo n que potencializa a condução e a injeção eletrônica do corante, devido a estados doadores criados abaixo da banda de condução (CALLISTER, 1985). Porém, a produção do óxido dopado, foi realizada por sínteses complexas, como a hidrotermal, baseia-se na utilização de reatores, que aumentam a pressão no ambiente reacional, permitindo a obtenção de partículas nanométricas (JUNIOR, WALDIR AVANSI, 2010). Como alternativa de rota sintética, pode-se citar a metodologia Pechini.

3.6.2 Metodologia Pechini

A metodologia Pechini, também conhecida como método dos precursores poliméricos se popularizou próximo a década de 70, como um método utilizado para a obtenção de pó de perovskita a altas temperaturas (DIMESSO, 2016; US3330697A, 1967). O processo é reconhecido devido a reação de quelação dos cátions presentes no ambiente com um ácido, preferivelmente o ácido cítrico. Após, os quelatos são aproximados, com o auxílio de poliálcoois (como exemplo etileno glicol), levando a formação de uma rede tridimensional de polímeros com complexos metálicos incorporados (BRAGA *et al.*, 2019). A Figura 10 demonstra as reações presentes em tal mecanismo.

Figura 10. Esquema de formação do poliéster via metodologia Pechini



Fonte: (DIAS, 2020)

A queima do gel (resina polimérica) a temperatura próximas de 300 °C ocasiona a quebra das ligações dos polímeros e a expansão da resina pelo aprisionamento dos gases formados, como o CO_2 , CO e H_2O . Assim, ocorre a formação do *puff*, também chamado de matéria pirolisada, que é caracterizado por apresentar uma estrutura frágil, de coloração escura (DIAS, 2020). A continuidade da queima do material a temperaturas mais elevadas conduz a liberação de toda a carga orgânica, sendo o cátion oxidado, formando assim um óxido como produto final. (VIOMAR , 2013).

Há uma série de vantagens da utilização da metodologia Pechini, que incluem o uso de baixas temperaturas de síntese, um fácil e efetivo controle da propriedade, do tamanho e da forma das partículas e boa homogeneidade (NYAMUKAMBA *et al.*, 2018).

Relata-se a produção de CeO_2 produzidos pela metodologia Pechini, alcançando partículas de raio hidrodinâmico próximo a 340 nm (DIAS, *et al.*, 2018). Viomar demonstra a utilização do mesmo método para a obtenção de Nb_2O_5 , tendo como resposta partículas com raio hidrodinâmico próximo de 1000 nm (VIOMAR, A. *et al.*, 2016).

Alguns fatores influenciam o tamanho, forma e fase do óxido final obtido, como a temperatura reacional, o precursor utilizado e a proporção dos materiais utilizados (NYAMUKAMBA *et al.*, 2018). Com relação a síntese do TiO₂ pela metodologia Pechini, vários precursores podem ser utilizados, no entanto, sabe-se que o tamanho final da partícula diminui, com o aumento do grupo alcóxido utilizado, tornando o isopropóxido de titânio (C₁₂H₂₈O₄Ti) uma excelente opção (VORKAPIC; MATSOUKAS, 2005).

Ribeiro e colaboradores estudam a síntese de TiO₂ em proporções 2:1, 3:1 e 4:1 de ácido cítrico: isopropóxido de titânio com fins de aplicação na degradação do corante vermelho de metila. Os autores obtiveram TiO₂ anatase na proporção 2:1, no entanto verificaram um aumento da fase rutilo com o aumento da proporção de ácido cítrico no ambiente reacional. Isto ocorre devido a formação de estruturas intermediárias que podem favorecer a formação da fase rutilo a altas concentrações de ácido cítrico, mesmo em baixas temperaturas de queima (RIBEIRO, POLLYANA CAETANO *et al.*, 2012).

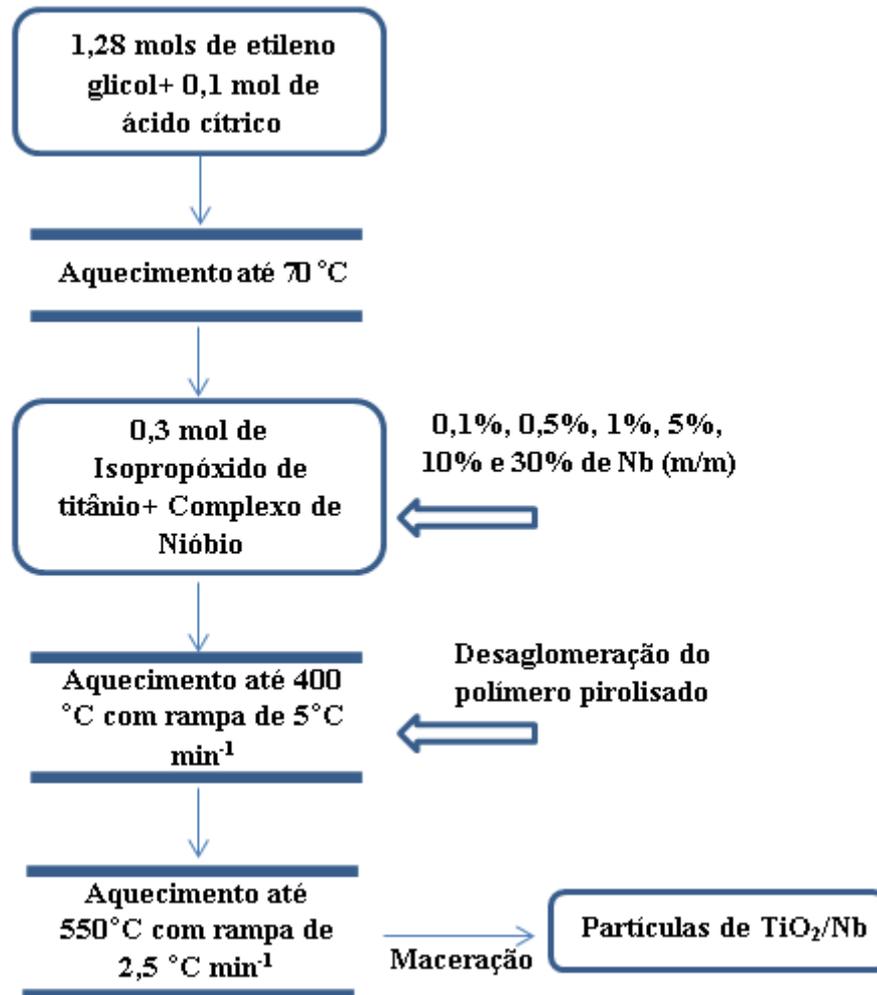
Também é demonstrado a produção de óxidos de Ti dopados com diferentes cátions, para aplicação em atividade fotocatalítica da degradação do corante alaranjado de metila, obtendo íons metálicos incorporados com facilidade na rede cristalina do semicondutor (ROSARIO *et al.*, 2012)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese e caracterização das partículas

As partículas de TiO_2/Nb foram produzidas pela metodologia Pechini, conforme mostra o Fluxograma da Figura 11.

Figura 11. Fluxograma Metodologia Pechini utilizada para produção dos óxidos



Fonte: O autor

Como precursor metálico da produção do Titânio, utilizou-se de $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (Isopropóxido de titânio), TiCl_3 (triclóreto de titânio) e K_2TiF_6 (hexafluorotitanato de potássio). Para a produção das partículas de Nb foi utilizado como precursor $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{O}]$ (complexo oxalato amoniacal de nióbio), fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalúrgica e Mineração). Todos os processos e adição de substâncias foi realizado sob agitação constante (PECHINI, 1967). Para a

síntese de TiO₂ puro, a mesma rota sintética foi utilizada, contudo sem a adição do complexo de nióbio .

As resinas produzidas utilizando a metodologia Pechini, foram caracterizadas por termogravimetria (TG). As curvas foram obtidas em um aparelho SDT Q600 V20.9 Build 20, com razão de aquecimento de 25 °C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar sintético, com vazão de gás e 50 mL min⁻¹. As massas das amostras foram da ordem de 6,0 mg em cadinho de platina. A faixa de temperatura utilizada foi entre 25 °C a 700 °C. Os gases liberados durante a queima da amostra foram analisados em um espectrofotômetro infravermelho acoplado, na região de 500 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

A análise estrutural das partículas sintetizadas foi realizada em um difratômetro D2 Phaser da Bruker, com radiação CuK α 1,54 Å e varredura de 15 graus a 80 graus. A análise da morfologia dos óxidos produzidos foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura VEGA3 da Tescan, com detector SE e filamento de tungstênio a 20 kV acoplado a um EDS para mapeamento dos elementos Ti e Nb. As amostras foram previamente recobertas com ouro via *Sputtering*. Tais medidas do pó, foram obtidas no C-LABMU, na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

A confirmação da quantidade de Nb nos filmes deu-se por Espectroscopia de Fluorescência de raios X, em um equipamento Oxford Instruments, modelo XMET-7500. Determinou-se a energia de banda proibida dos óxidos (*gap*) pelo método Kubelka-Munk, empregando-se dados de Espectroscopia UV-Vis por refletância, obtidas em um espectrofotômetro OceanOptics, modelo USB 2000, acoplado a uma lâmpada de tungstênio e um conjunto de fibra ótica dupla, para medidas sólidas.

Os cálculos do diâmetro hidrodinâmico das partículas sintetizadas foram obtidos por medidas de espalhamento de luz (DLS), utilizando-se de um equipamento 90 PLUS Particle Size Analyzer, Brookhaven, com temperatura de 25 °C, sendo a água o meio de suspensão, com viscosidade de 0,890 cp e ângulo de luz de 90°. Tais medidas foram realizados no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologias (CCMN), na UNICENTRO.

Para uma indicação da porosidade dos óxidos produzidos, os filmes produzidos foram inseridos em solução do corante di- tetrabutylamônio cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil-4,4' dicarboxilato) rutênio (II) (N719) por 12 horas. Após foi realizada a desorção dos corantes com gotejamento de uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, como

demonstrado por Guimarães e colaboradores (GUIMARAES *et al.*, 2017). As soluções geradas foram analisadas via Espectroscopia na região do Ultra Violeta Visível (UV-VIS) na região de 540 nm. Para esta análise, foi utilizado um espectrofotômetro GEHAKA, UV-VIS 320G a 25 °C. Foi realizado uma curva de calibração para o fotossensibilizador e a quantidade de corante estimada pela equação da reta.

As análises de espectroscopia de fotoelétrons com excitação por raios X (XPS) foram realizadas no Instituto de Física Gleb Wataghin, na Universidade de Campinas, usando o equipamento Omicron HA-125HR com radiação Al K α com fonte de raio X e passo de 0,1 eV.

4.2 Produção e caracterização de células solares

Para verificar a capacidade de transporte de elétrons dos filmes com os óxidos produzidos, os mesmos foram utilizados na fabricação de uma célula solar com corante e em uma célula solar híbrida.

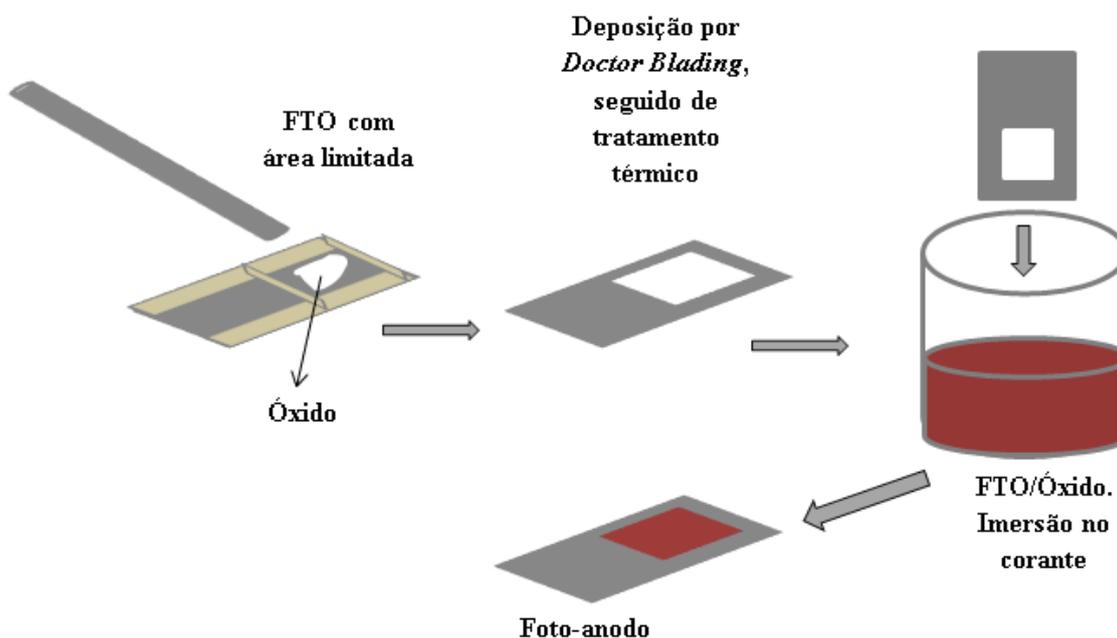
4.2.1 Produção do anodo

O substrato condutor FTO (óxido de estanho dopado com flúor) foi colocado em uma solução de álcool isopropílico inserido em um banho ultrassônico por 10 minutos para remoção de eventuais contaminantes que podem influenciar na preparação e caracterização dos filmes.

Posteriormente, 3 g do óxido sintetizado foi adicionado em um almofariz, com acetil acetona, polietileno glicol 300, triton X e água bidestilada, seguido de maceração por 30 minutos até a formação de uma pasta com alta viscosidade. Após, a mesma foi depositada em substrato condutor FTO (óxido de estanho dopado com flúor) via *Doctor Blading*, seguida de queima a 450 °C por 30 minutos (DIAS, B.V. *et al.*, 2018; TRACTZ, G.T.; MAIA; DIAS; BANCZEK; *et al.*, 2018; TRACTZ, G.T.; MAIA; DIAS; IGNACHEWSKI; *et al.*, 2018).

As placas produzidas foram inseridas em solução (acetonitrila: terc-butanol 1:1 v/v) de 1×10^{-4} mol L $^{-1}$ do corante N719 por 12 horas, formando assim o anodo da célula fotovoltaica, vide Figura 12 (GUIMARÃES *et al.*, 2016).

Figura 12. Esquema de montagem do foto-anodo de uma célula solar de terceira geração



Fonte: O autor

Para fabricação de uma célula solar híbrida, utilizou-se como fotossensibilizador o polímero poli (3-hexiltiofeno), cedido pelo laboratório de Espectroscopia da UEL (LabSPEC). Preparou-se soluções de 120 mg mL^{-1} em tolueno como solvente, conforme relatado no trabalho de Maia e colaboradores (MAIA, GUILHERME A.R. *et al.*, 2016).

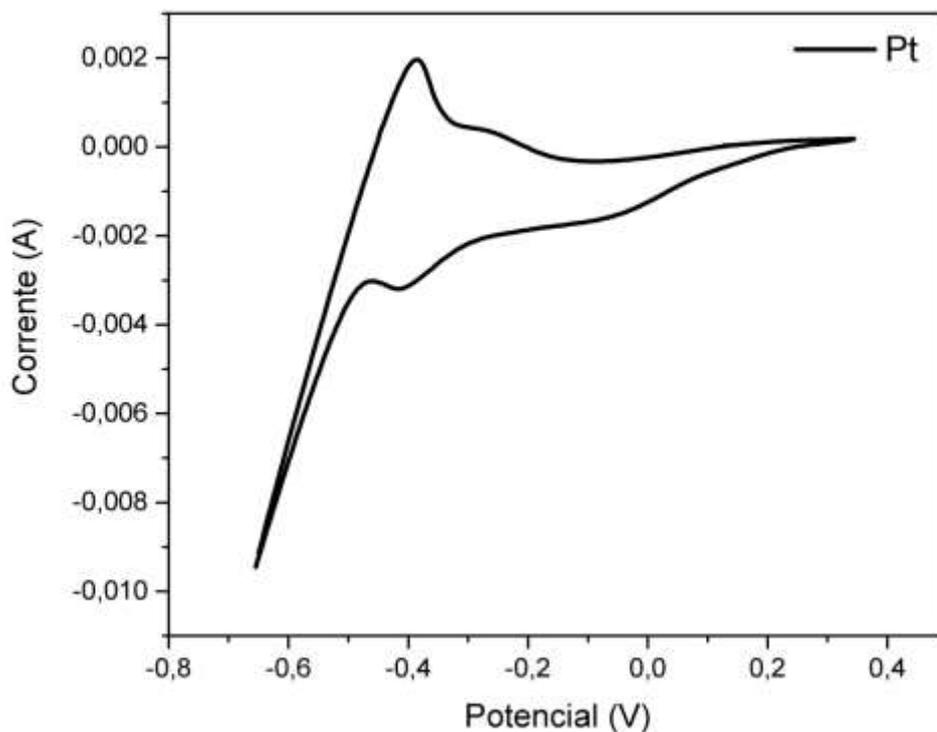
Nas medidas de Mott-Schottky, os valores de capacitância foram obtidos via espectroscopia de impedância eletroquímica, com perturbação de $\pm 10 \text{ mV}$ em função de diferentes valores de potenciais (E). Para tal, procedeu-se da construção de uma célula de três eletrodos, com $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, Ag/AgCl eletrodo de referência, platina como contra eletrodo e os filmes do óxido semiconductor como eletrodo de trabalho. Tais medidas de capacitância dos filmes foram obtidas em um sistema com ausência de luz.

4.2.2 Contra eletrodo

Para preparação do contra eletrodo, utilizou-se de um sistema de três eletrodos, com eletrodo de trabalho contendo FTO, eletrodo de referência Ag/AgCl e contra eletrodo contendo platina. Como eletrólito, utilizou-se de uma solução de $\text{K}_2\text{PtCl}_6 \text{ } 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em uma solução de $0,1 \text{ mol}$ de HCl . Para avaliação do potencial de redução das espécies em solução na superfície do FTO empregou-se a técnica de voltametria

cíclica, vide Figura 13, em uma taxa de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em uma faixa de potencial de $-0,7 \text{ V}$ até $+0,4 \text{ V}$.

Figura 13. Voltametria cíclica para eletrodeposição da platina em substrato FTO



Fonte: O autor

Como o voltamograma apresenta um pico de redução próximo a $-0,4 \text{ V}$, os filmes foram produzidos pela aplicação deste potencial por 10 minutos, via cronoamperometria.

4.2.3 Eletrólito

Preparou-se o eletrólito da célula com a adição dos seguintes reagentes em metoxipropionitrila: $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de terc-butilpiridina, $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de tetrabutilamônio, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de iodeto de lítio e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de iodo ressublimado (VIOMAR, *et al.*, 2016).

4.2.4 Montagem da célula

A célula foi montada em formato sanduíche do anodo e do cátodo, em uma área ativa de $0,2 \text{ cm}^2$ como mostra a Figura 14.

Figura 14. Montagem das células em formato sanduíche



Fonte: o autor

4.2.5 Técnicas de caracterização eletroquímica

Para análise de capacidade de transporte de elétrons para os óxidos produzidos nas células montadas, as mesmas foram analisadas sob intensidade solar de 60 mW cm^{-2} , em um potenciostato Zahner acoplado com lâmpada de Xenônio, com espectro padrão a 1.5 AM.

As células solares foram caracterizadas eletroquimicamente por curvas de densidade de corrente em função do potencial (curvas j -E), para obtenção dos parâmetros foto-eletroquímicos e posterior cálculo da eficiência de foto-conversão, vide Equação 2.

Realizaram-se medidas de foto-cronoamperometria, com a luz sendo interrompida em intervalos de 60 segundos foram realizadas, em um tempo total de 300 segundos para avaliar a densidade de corrente da célula gerada e sua estabilidade.

Para as medidas de extração de carga, iluminaram-se as células por 10 s, em seguida apagou-se a luz e o decaimento de potencial foi monitorado de 0 a 0,5 s até o curto-circuito, onde a carga (Q) foi extraída por integração da corrente (KIM; RYU, 2012).

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em um potenciostato *Autolab Metrohm*, com lâmpada de led de 530 nm, perturbação de $\pm 10 \text{ mV}$, com uma faixa de frequência de 100 mHz até 10 kHz. As medidas de Espectroscopia de foto-corrente com intensidade modulada (IMPS) e Espectroscopia de

foto-voltagem com intensidade modulada (IMVS) foram realizadas no mesmo equipamento e na mesma faixa de frequência, com perturbação de 0 - 10 mW.

4.3 Processamento das partículas de TiO₂,Nb

A partícula sintetizada capaz de produzir uma célula com melhor eficiência em foto-conversão foi processada em um moinho de alta energia. Para isso, 20 g da amostra com 60 g de esferas de zircônia foram inseridos em um recipiente de polipropileno seguido de moagem por 90 minutos, em um moinho Spex, modelo Mixer 8000M, disponível na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Após moagem a amostra foi seca em 80 °C por 12 horas, e desaglomerada em uma peneira com granulometria de 80 mesh (número de abertura por polegada). Medidas de DRX, MEV e raio hidrodinâmico conforme já descritas no item 3.1 foram empregadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para melhor exposição das conclusões obtidas e dos resultados, o trabalho foi dividido em 3 capítulos. No capítulo I, são relatados os resultados da caracterização inorgânica de partículas de TiO_2 sintetizados empregando-se três diferentes precursores: o Isopopóxido de Titânio, o Tricloreto de Titânio e o hexafluorotitanato de titânio. Para uma melhor caracterização e conseqüentemente escolha do óxido com melhores condições para posterior adição do Nb, foi realizada a montagem de uma CSSC com os óxidos sensibilizados com o corante N719. Estes resultados auxiliaram a escolha do precursor ideal para a síntese do TiO_2 com Nb utilizando-se da metodologia Pechini.

Não obstante, após a escolha do precursor ideal, os óxidos sintetizados foram analisados por técnicas de caracterização morfológicas e estruturais, com o objetivo de realizar uma completa análise das propriedades mais relevantes, visando aplicação em sistemas fotovoltaicos. Estes pontos encontram-se também no Capítulo I.

No capítulo II, é demonstrado a aplicação de todas as partículas de TiO_2 , Nb em CSSC sensibilizadas com o corante N719. Após uma caracterização eletroquímica completa dos sistemas, o melhor resultado de 5%Nb no TiO_2 (m/m) foi aplicado e comparado com o TiO_2 puro, em células híbridas (Capítulos III).

O polímero P3HT foi utilizado como material fornecedor de elétrons para a célula híbrida e também uma completa caracterização eletroquímica da célula foi realizada e encontra-se disponível no Capítulo III. Para melhor entendimento, os fotoanodos de TiO_2 e $\text{TiO}_2 + 5\%$ (m/m) de Nb foram analisados por medidas de Mott-Schottky em uma célula de três eletrodos com eletrólito suporte de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ onde importantes conclusões oriundas da ação do Nb em tais sistemas, foram aferidos.

Por fim, no capítulo III, também é relatado o processamento das partículas que apresentaram características estruturais e morfológicas vantajosas, seguido de sua aplicação em um sistema solar.

CAPÍTULO I

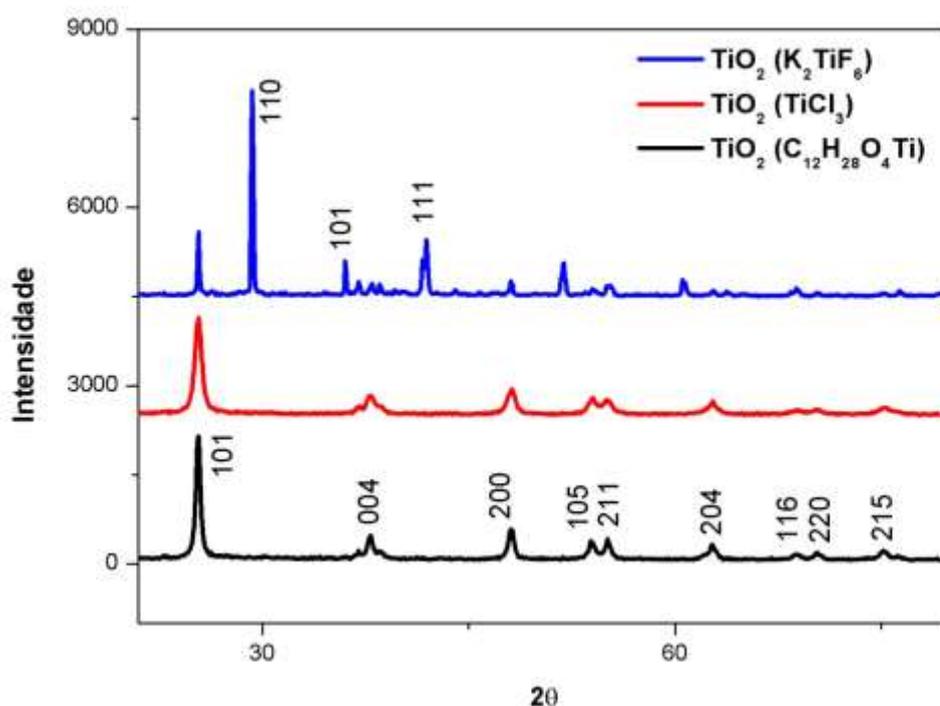
*Da caracterização físico-química do material obtido a base de
TiO₂.*

Os óxidos de TiO_2 sintetizados foram analisados e os resultados encontram-se disponíveis a seguir.

5.1 Síntese do TiO_2 utilizando diferentes precursores

A determinação das fases dos materiais produzidos foi realizada pela técnica de difratometria de raios X e os difratogramas das amostras são mostrados na Figura 15.

Figura 15. Difratogramas de raios X para amostras sintetizadas com diferentes precursores de titânio



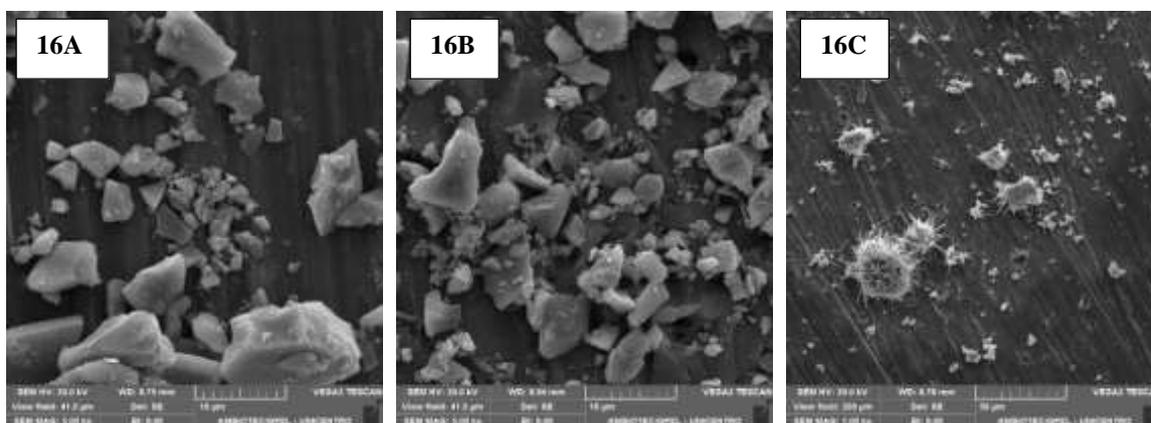
O TiO_2 se apresenta em três fases diferentes, a anatase, rutilo e bruquita, que se convertem respectivamente com o aumento da temperatura. Por outro lado, uma vez alcançada fases de maior temperatura, o processo é irreversível. (DAMBOURNET; BELHAROUAK; AMINE, 2010)

Vorkapic e colaboradores demonstram que com a mudança dos precursores utilizados para síntese do óxido, podem-se obter materiais em fases distintas (VORKAPIC; MATSOUKAS, 2005). Nos difratogramas apresentados na Figura 15, verifica-se que todos os óxidos sintetizados foram cristalinos, com picos estreitos e definidos. Para os precursores TiCl_3 , e $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, os picos foram indexados e

correspondentes a fase anatase, com uma cristalinidade mais acentuada para a amostra com $C_{12}H_{28}O_4Ti$.

Com relação à indexação dos picos para a amostra sintetizada utilizando-se de K_2TiF_6 , determinou-se o pico característico da fase rutilo no plano 110 e também foi observado em menor intensidade o pico 101 característico da fase anatase. Como observado nas demais regiões, há a existência de outras fases devido a presença de compostos como TiF_3 e K_2O (HELLEIS, 2019). Na Figura 16, encontram-se disponíveis as microscopias das partículas sintetizadas.

Figura 16. Imagens de MEV dos óxidos sintetizados com precursores de $C_{12}H_{28}O_4Ti$ em A, $TiCl_3$ em B e K_2TiF_6 em C



Verifica-se nas imagens de MEV da Figura 16, que os precursores $C_{12}H_{28}O_4Ti$ e $TiCl_3$ foram capazes de gerar aglomerados de morfologia irregular, ideal para a produção de CSSC, que indica uma boa área superficial para ancoragem do corante, gerando um maior número de elétrons foto-injetados. Já o precursor K_2TiF_6 gerou aglomerados na forma de agulhas, como demonstrado por Helleis (HELLEIS, 2019).

Outro fator de extrema importância que afeta o desenvolvimento de sistemas fotovoltaicos de terceira geração é o tamanho das partículas do óxido semiconductor. (CHEM *et al.*, 2012; DIAS, B.V. *et al.*, 2018) Realizou-se o cálculo do diâmetro hidrodinâmico dos aglomerados sintetizados, via espalhamento dinâmico de luz, e os resultados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Raio hidrodinâmico obtido via espalhamento de luz para as amostras sintetizadas com diferentes precursores

Precursor	Raio Hidrodinâmico (nm)
TiO ₂ (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti)	184,3±25,5
TiO ₂ (TiCl ₃)	317,7±35,0
TiO ₂ (K ₂ TiF ₆)	219,7±42,5

Nos dados apresentados na Tabela 2, verifica-se um menor tamanho de aglomerados para o uso do precursor de C₁₂H₂₈O₄Ti. Isto deve-se ao provável fato de que os grupos orgânicos na molécula impedem a condensação das espécies e conduzem a partículas com tamanho reduzido, como demonstrado por Livage e colaboradores. (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988). A ausência de H₂O no meio reacional aliado ao volume e a polaridade do precursor, diminuem a reatividade do isopropóxido de titânio, que também influencia no tamanho do material obtido (VORKAPIC; MATSOUKAS, 2005). Dentro dos valores de desvios encontrados, os óxidos sintetizados com K₂TiF₆ também se mostraram eficientes, todavia a forma obtida para os óxidos se mostraram ineficientes em sistemas adsorptivos.

Para estimar a área superficial das partículas, filmes dos óxidos foram produzidos e sensibilizados com corante N719. Logo, os foto-anodos foram inseridos em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, onde ocorre a dessorção do corante. As soluções obtidas foram estudadas via Espectroscopia na região do visível, e as concentrações foram calculadas empregando-se a equação da reta obtida por uma curva de calibração para o corante N719 demonstrada na Figura 17. As concentrações de corantes adsorvidos no TiO₂ sintetizados com os diferentes precursores de Ti, encontram-se dispostas na Tabela 3.

Figura 17. Curva de calibração para o corante N719 em meio acetonitrila:terc-butanol (1:1)

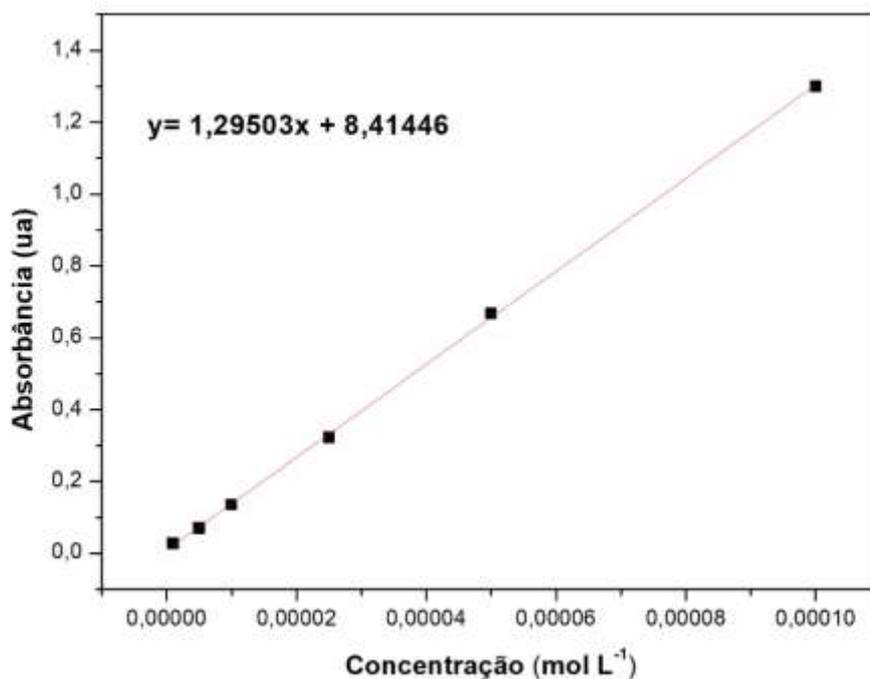


Tabela 3. Concentração obtida do corante N719 adsorvido nos óxidos sintetizados

Precursor	Concentração Adsorvida (mmol L ⁻¹ cm ⁻²)
TiO ₂ (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti)	16,7176
TiO ₂ (TiCl ₃)	16,4390
TiO ₂ (K ₂ TiF ₆)	2,4183

Nos dados da Tabela 3, verifica-se que houve uma adsorção similar para as partículas produzidas com precursor de C₁₂H₂₈O₄Ti e TiCl₃ que sugere-se também estar relacionado a área superficial, visto que áreas superficiais maiores são capazes de adsorverem corante em quantidades superiores (GRATZEL, 2001).

Devido à forma de agulhas das partículas produzidas com K₂TiF₆, além da existência de fases secundárias (como mostrado na Figura 15) a adsorção do corante foi mínima e espera-se que a mesma apresente baixa resposta quando aplicada em uma célula solar.

Na Figura 18, encontram-se os valores de *gap* encontrados para as partículas sintetizadas, calculado pelo método de Kubelka Munk a partir do espectro de refletância difusa, como mostra a Equação 3 (MUSWAREEN *et al.*, 2019).

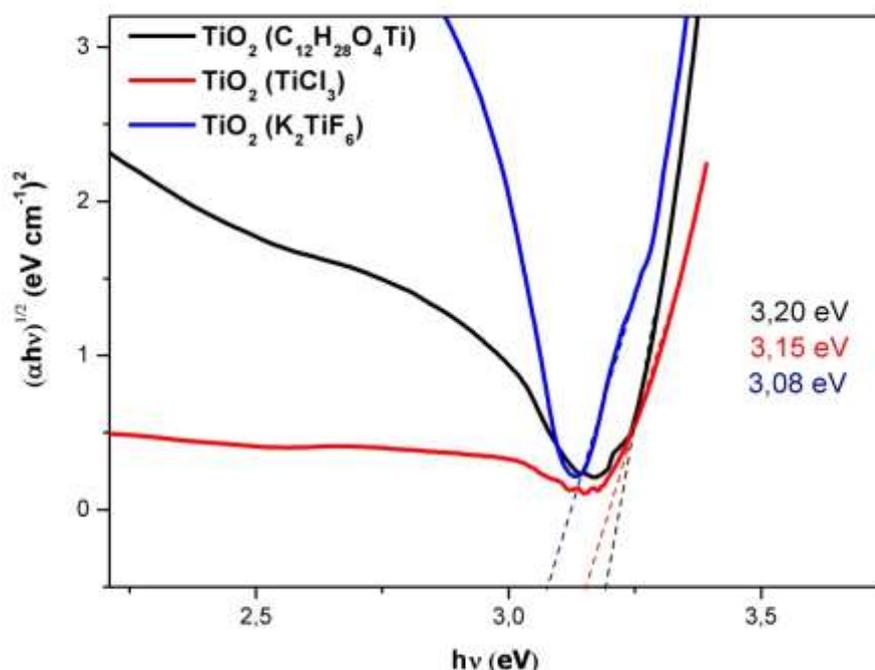
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \text{ (Equação 3)}$$

Onde R é a refletância difusa e F(R) é a função de Kubelka Munk correspondente a absorbância. A função F(R) pode ser transformada em forma linear, como mostra a Equação 4, com α representando o coeficiente de absorção e no método de transição (com 1/2 para transição direta e 2 para transição indireta) (MUSWAREEN *et al.*, 2019).

$$(\alpha h\nu)^n = h\nu = E_g \text{ (Equação 4)}$$

Um gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ permite o cálculo do *gap* para os óxidos produzidos encontra-se disponível na Figura 18 (SÁENZ-TREVIZO *et al.*, 2016).

Figura 18. Band *gap* obtido experimentalmente pela extrapolação da região linear da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ para os óxidos de TiO₂ sintetizados com diferentes precursores



Com base nos dados extraídos da Figura 18, verifica-se que o TiO₂ produzido utilizando o precursor de C₁₂H₂₈O₄Ti apresenta um *gap* de 3,20 eV, característico

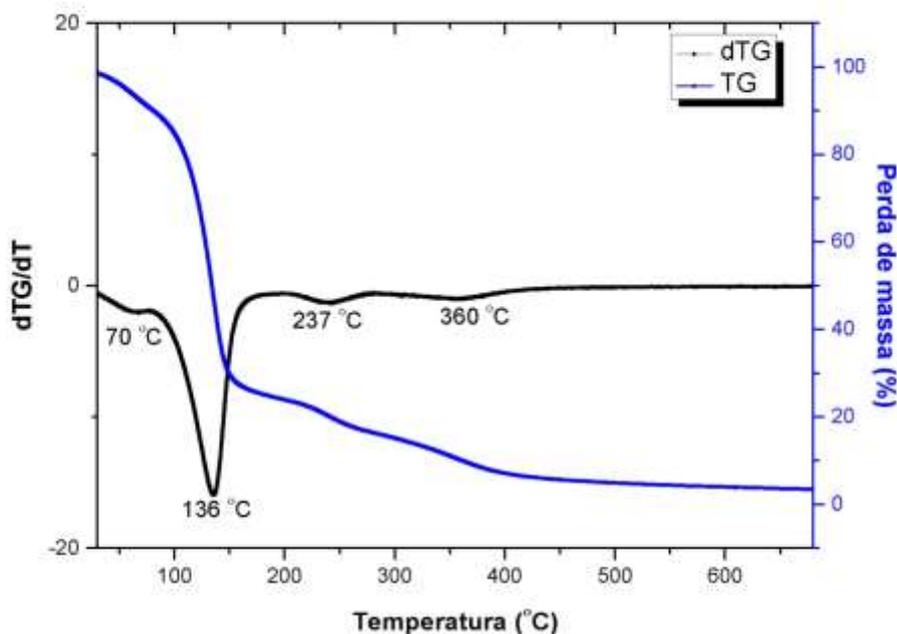
também da fase anatase. Esta fase é capaz de gerar um alto valor de potencial, devido a possuir uma banda de condução deslocada para valores positivos, que minimiza os efeitos de recombinação de elétrons em uma célula de terceira geração (LEE *et al.*, 2014)

Para os demais óxidos analisados observam-se valores reduzidos de banda proibida, que diminui os valores de potencial (E) quando aplicados em células solares e potencializam a reação de recombinação (HAGFELDT *et al.*, 2010). Como a utilização do isopropóxido de titânio conduziu a propriedades mais atrativas para aplicação em um sistema fotovoltaico, procedeu-se do estudo da inserção de diferentes quantidades de Nb com TiO₂ sintetizado com precursor de C₁₂H₂₈O₄Ti.

5.2 Produção de partículas TiO₂/Nb₂O₅

Para verificar a temperatura de queima ideal dos óxidos produzidos contendo Ti/Nb, foi realizado uma análise termogravimétrica da resina preparada pela metodologia Pechini, que se encontra disponível na Figura 19.

Figura 19. Análise termogravimétrica da resina produzida pela metodologia Pechini, contendo Ti com 5% de Nb em massa.



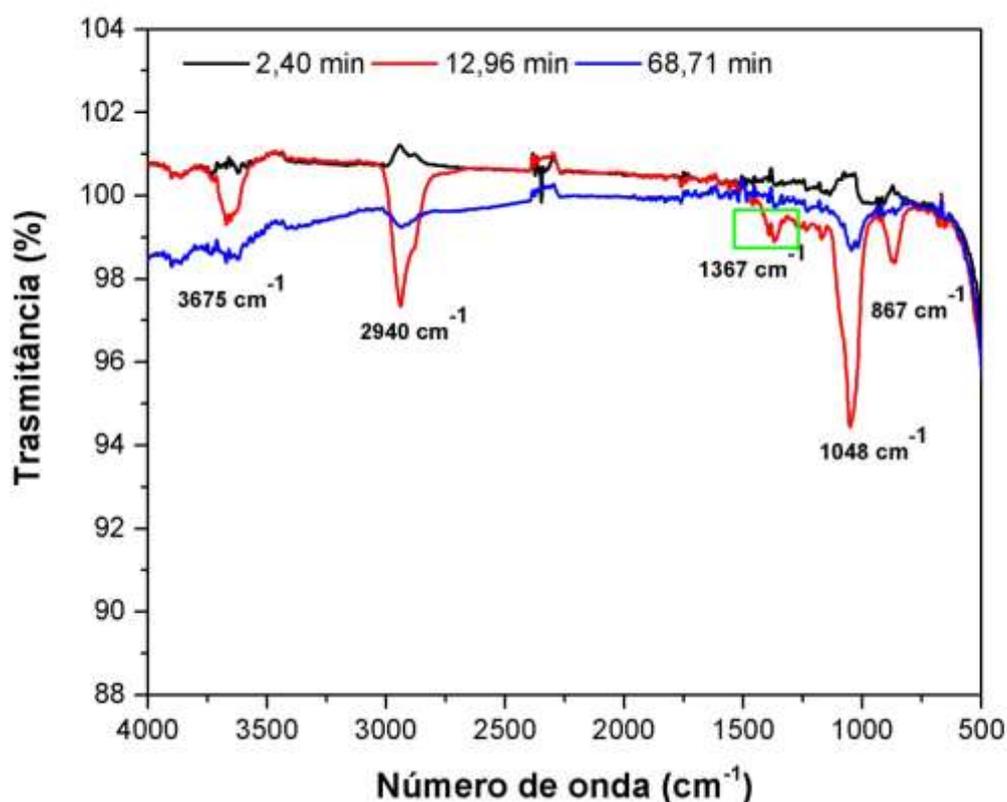
A metodologia Pechini pode ser descrita em duas metodologias, a queilação e a poliesterificação. Durante a primeira reação, o ácido cítrico presente no sistema reage com o cátion metálico, formando um citrato metálico. Após, há a formação de um polímero, com grupos funcionais ésteres devido à reação de citrato metálico com o etileno glicol. Com tratamento térmico, a fase orgânica transformada e o produto final é obtido (VIOMAR, ALINE, 2013).

Na Figura 19, percebe-se que há uma perda de massa que se inicia em 70 °C, relacionada a leve presença de água no sistema, devido a reação de esterificação. A partir de 136 °C a perda de massa é característica da formação dos ésteres, e no intervalo próximo a 237 °C relacionada ao etileno glicol em excesso, retido na matriz polimérica. Já o pico presente em 360 °C pode ser relacionado com a pirólise da resina remanescente (VIOMAR, ALINE, 2018).

A partir de 500 °C não há mais perda de massa, comprovando que a mistura dos óxidos de Nb₂O₅ e TiO₂ já podem ser obtidos. Como demonstrado por Vitoreti, temperaturas acima de 600 °C causam na conversão da fase anatase para rutilo do TiO₂, por isso a temperatura de 550 °C foi aplicado para a queima da mistura dos óxidos (VITORETI *et al.*, 2017).

Para verificar os produtos liberados durante a queima da resina, e acompanhar a sua evolução em função do tempo, a amostra durante a queima foi analisada nos tempos de 2,40 minutos, 12,96 minutos e 68,71 minutos e os espectros característicos são apresentados na Figura 20.

Figura 20. Espectro de infravermelho da queima da resina de Ti:Nb produzida pela metodologia Pechini, obtida em diferentes tempos de queima

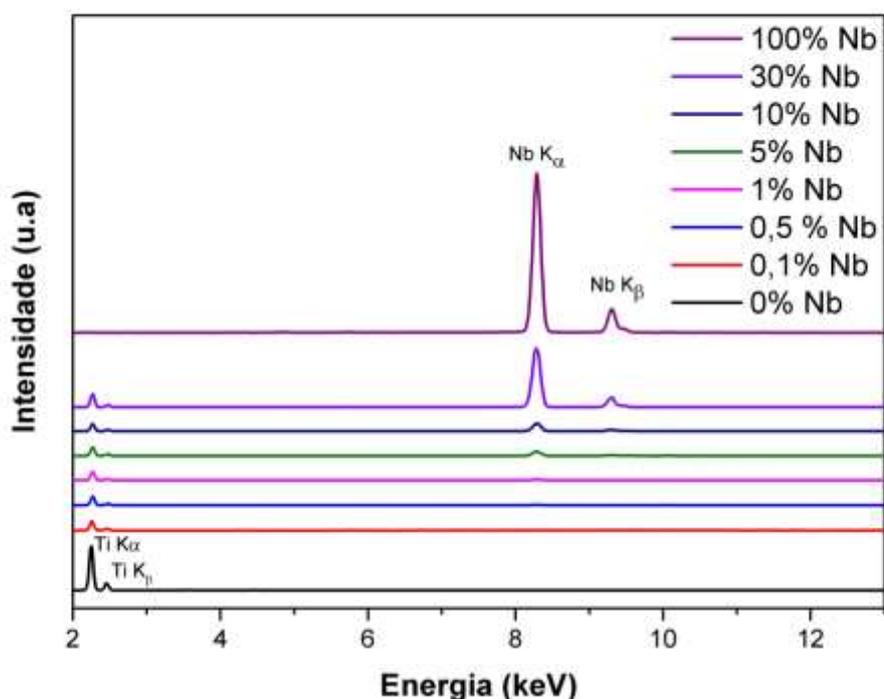


As bandas nas regiões de 867 cm^{-1} e 2940 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento C-H, característico da presença de vários compostos, como o etileno glicol, ácido cítrico e os produtos formados na reação de esterificação que são evaporados com o aumento da temperatura. A banda intensa na região de 1048 cm^{-1} é característica ao agrupamento C-O oriundo do etileno glicol que se encontrava em excesso no meio reacional e também devido a evaporação do CO_2 . Já a região 3675 cm^{-1} é característica da presença do agrupamento -OH. A banda em 1367 cm^{-1} apresentou dois sinais relacionados ao estiramento C-O de ésteres, característico do produto da reação entre um álcool e um ácido, confirmando a esterificação pela metodologia Pechini. Nota-se também uma

diminuição das bandas com relação ao tempo, indicando uma diminuição dos gases evaporados e a formação dos compostos inorgânicos (PAVIA *et al.*, 2010).

Verificado a temperatura de queima dos óxidos, as diferentes concentrações de Nb foram adicionadas ao TiO₂. Para comprovar a presença do Nb nos óxidos produzidos após a queima, realizou-se a técnica de Fluorescência de Raios X e os espectros obtidos encontram-se na Figura 21.

Figura 21. Espectros de fluorescência de raios x dos óxidos de TiO₂ com diferentes proporções de Nióbio



A Figura 21 mostra espectros característicos, com picos do Ti(K_α) em 2,25 eV, Ti(K_β) 2,45 eV, Nb(K_α)8,25 e Nb(K_β) 9,30eV. Verifica-se também uma diminuição dos picos característicos do Ti e um aumento dos picos relativos ao Nb com o aumento da porcentagem de Nióbio adicionado ao sistema. Para calcular a % de Ti e Nb no sistema, foram utilizados as áreas dos picos e, os resultados são demonstrados na Tabela 4.

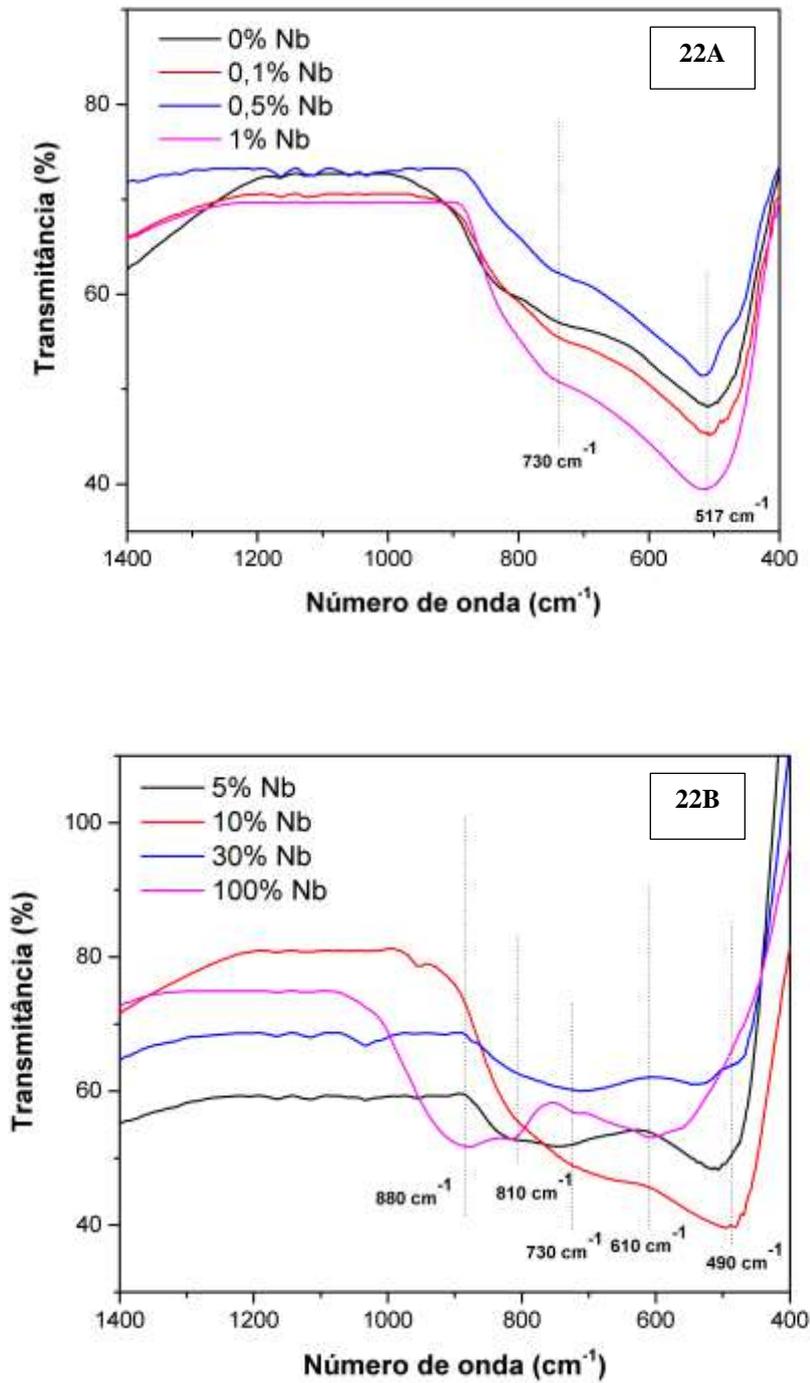
Tabela 4. % de Nb adicionado vs % de Nb calculado por FRX nos óxidos semicondutores

% de Nb₂O₅ adicionado ao TiO₂ (g)	% Nb calculado por FRX (g)
0	0,00
0,1	0,11
0,5	0,34
1	0,62
5	5,44
10	9,13
30	27,15
100	100,00

Como esperado, os valores de concentração apresentaram percentuais esperados de Nb nas amostras, e as pequenas variações foram acarretadas pelos cálculos realizados embasados nas massas dos óxidos e não do metal, pois o equipamento não é capaz de analisar a quantidade de oxigênio presente na amostra.

O óxido residual foi analisado por Espectroscopia na região do infravermelho, para comprovar os estiramentos característicos e os espectros correspondentes de todas as proporções utilizadas e encontram-se na Figura 22.

Figura 22. Espectros de infravermelho para os pós de TiO_2 e 0%; 0,1%; 0,5%; e 1% de Nb em A e 5%; 10%; 30% e 100% de Nb em B

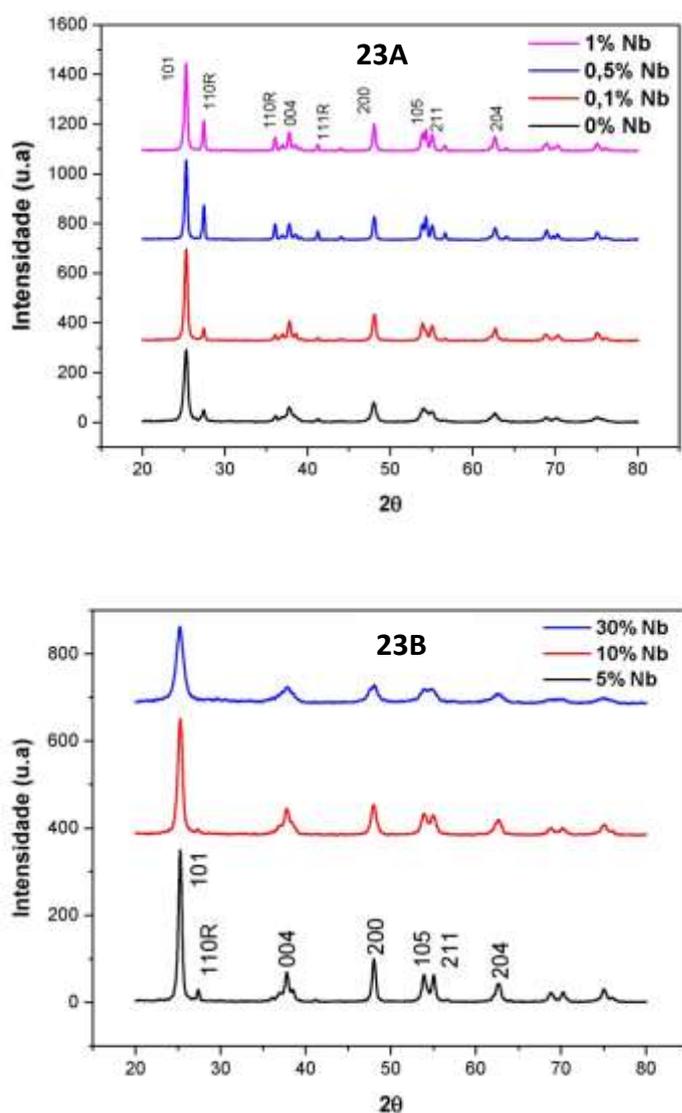


Todos os espectros apresentam uma banda na região próximo a 500 cm^{-1} característico do estiramento do Ti-O. Um ombro na região de 880 cm^{-1} para a amostra

100 % de Nb é bem visualizada, característica da vibração de estiramento Nb-O, com difícil visualização para as amostras com menores quantidades de Nb.

Verifica-se também uma banda de transmitância na região de 730 cm^{-1} , que se sugere estar relacionado ao estiramento Nb-O-Ti, pois verifica-se um aumento da % de transmitância com a inserção de maiores quantidades de Nb. Adicionalmente o deslocamento da banda a 517 cm^{-1} certamente relaciona-se ao fato da substituição dos sítios de Ti por Nb na estrutura cristalina do material, todavia tal hipótese precisa ser detalhadamente analisada. Para verificar a cristalinidade dos óxidos, os difratogramas de raios X encontram-se dispostos na Figura 23.

Figura 23: Difratogramas de Raios X para as amostras de TiO_2 com 0%; 0,1%;0,5% e 1% de Nb (m/m) em A e 5%, 10% e 30 % de Nb (m/m) em B

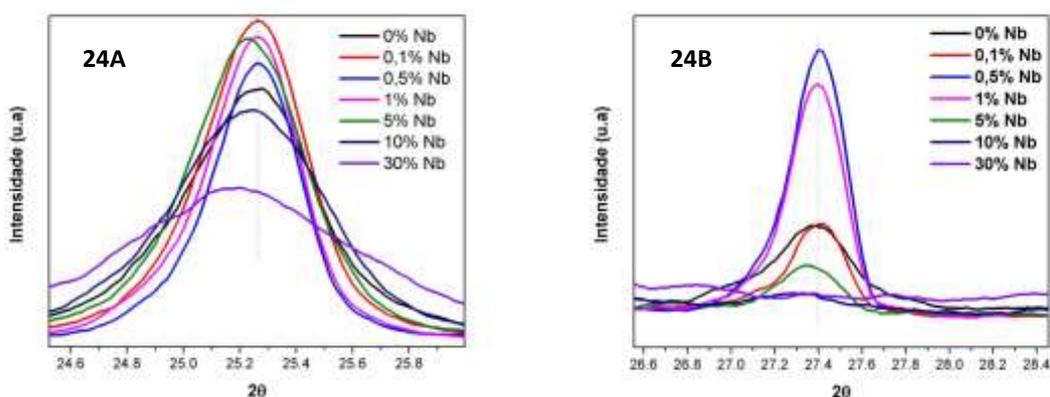


Observa-se na Figura 23, um pico intenso (101), relacionado ao TiO_2 na fase anatase, em conjunto com os planos cristalográficos (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116) e (220) que confirmam a fase do óxido de acordo com a ficha PDF 71-1166. Verifica-se a formação de um pico intenso (110) relacionado à fase rutilo, em conjunto com os planos (101), (111), (210) e (220), que confirmam a presença da fase rutilo.

O rutilo é a fase mais estável do TiO_2 e a transição entre as fases anatase – rutilo ocorre em temperaturas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$ como já relatado. Como a mesma temperatura foi utilizada para queima de todas as amostras e picos mais e menos intensos foram obtidos variando a proporção de Nb, comprova-se que a presença do Níobio no ambiente reacional, potencializa a transição de fase.

De acordo com a literatura, a mistura de fases é positiva para aplicação em uma célula solar. A eficiência de dispositivos fotovoltaicos é maximizada, quando o semicondutor apresenta na composição 15-20% da fase rutilo e 80-85% da fase anatase, devido a um melhor tempo de vida eletrônico na banda de condução e consequentemente a uma diminuição da taxa de recombinação (GUIMARÃES *et al.*, 2016). Para avaliar a capacidade de dopagem do Nb em cada condição testada, os picos 101 e 110 foram ampliados para melhor visualização e estão disponíveis na Figura 24A-B.

Figura 24. Difratograma de Raios X do TiO_2 com diferentes proporções de Nb, ampliado no plano 101 em A e 110 em B



Verifica-se um deslocamento 2θ para menores valores nas condições de 5%, 10% e 30% de inserção de Nb. Esse comportamento provavelmente relaciona-se com a dopagem do TiO_2 nestas condições, pois o íon Nb^{+5} apresenta maior raio ($0,64\text{ \AA}$)

quando comparado ao íon Ti^{+4} (0,61Å). Outra importante conclusão é que os átomos de Nb são capazes de dopar o Ti em ambas as fases, pois verifica-se um deslocamento nas regiões de 2θ de (101) e (110). Para avaliar a distribuição do Nb nos óxidos e as formas das partículas sintetizadas, a MEV e EDS dos filmes foram realizadas e se encontram disponíveis nas Figura 25-29.

Figura 25. Imagens de MEV para os filmes contendo 0% Nb; 0,1 Nb %; 0,5 Nb % e 1% Nb em A, B, C e D respectivamente

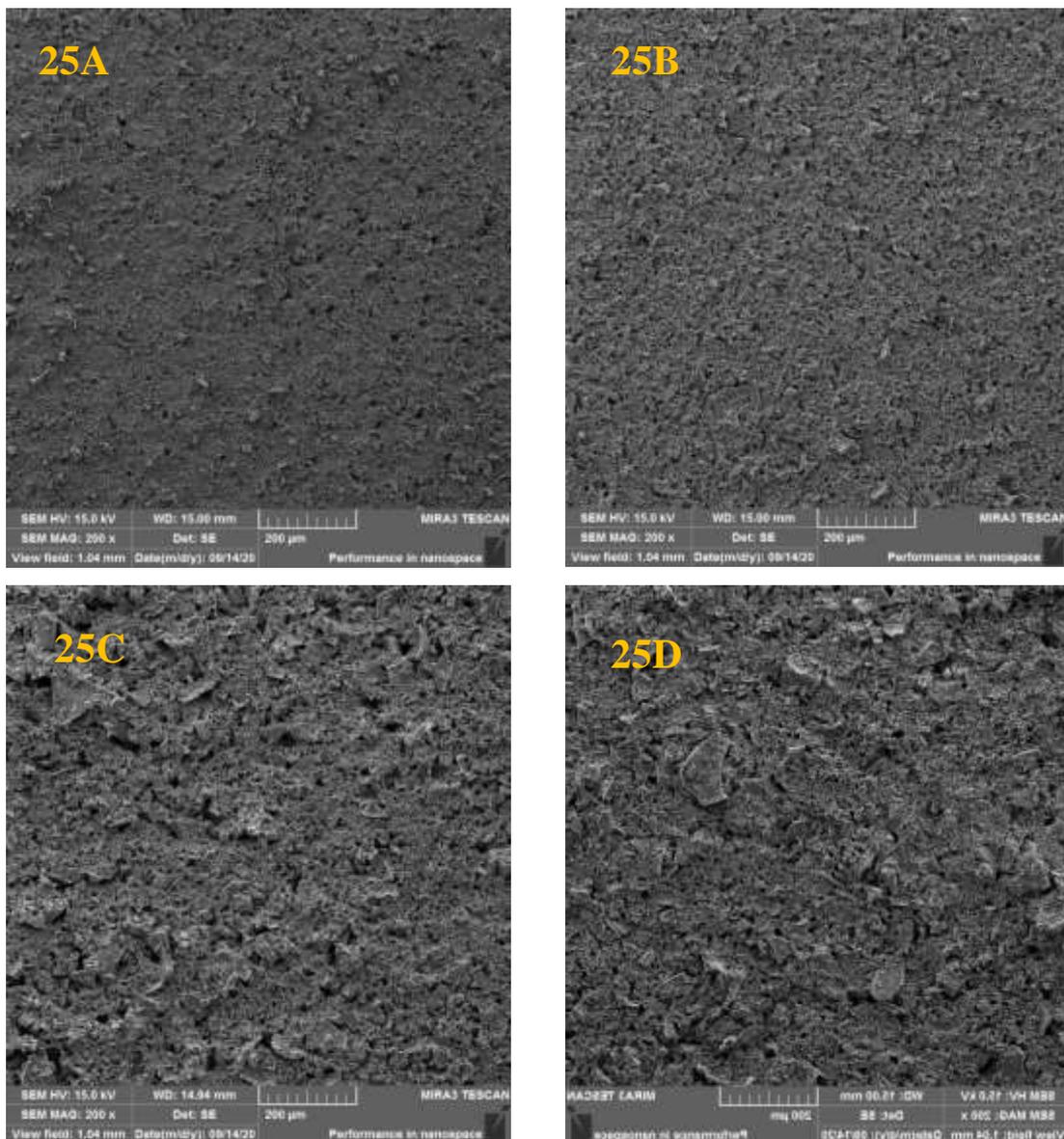


Figura 26. Imagens de MEV para os filmes contendo 5% Nb; 10 Nb %; 30Nb % e 100% Nb em A, B, C e D respectivamente

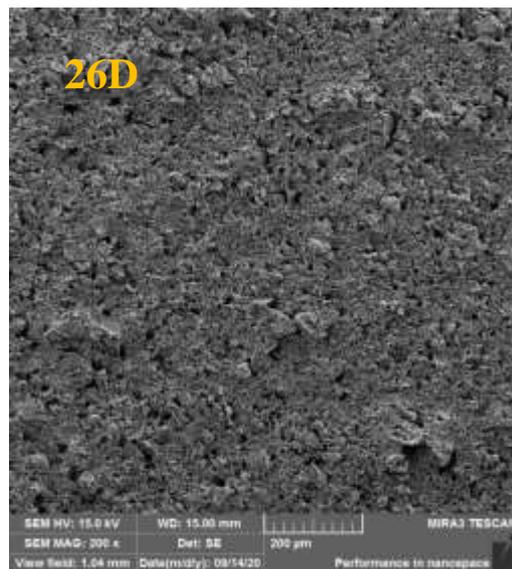
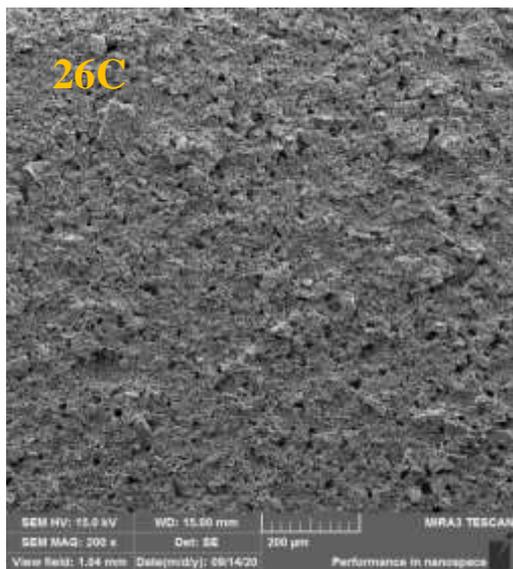
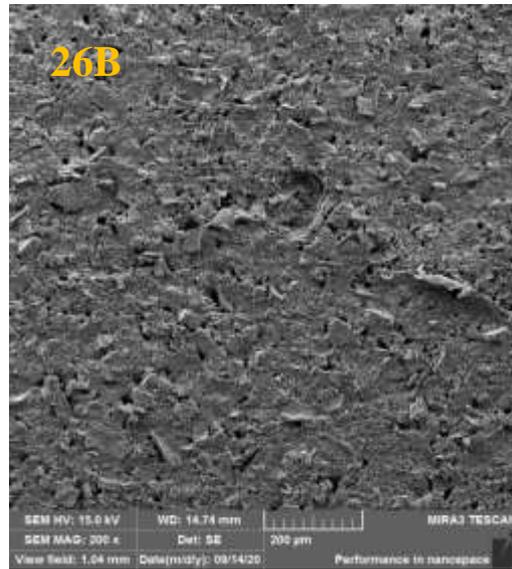
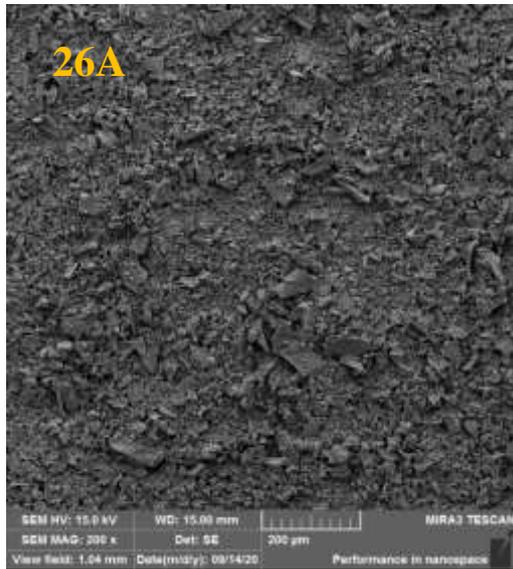


Figura 27. Mapeamento dos filmes de 0% de Nb em A, 0,1% de Nb em B e 0,5% de Nb em C.

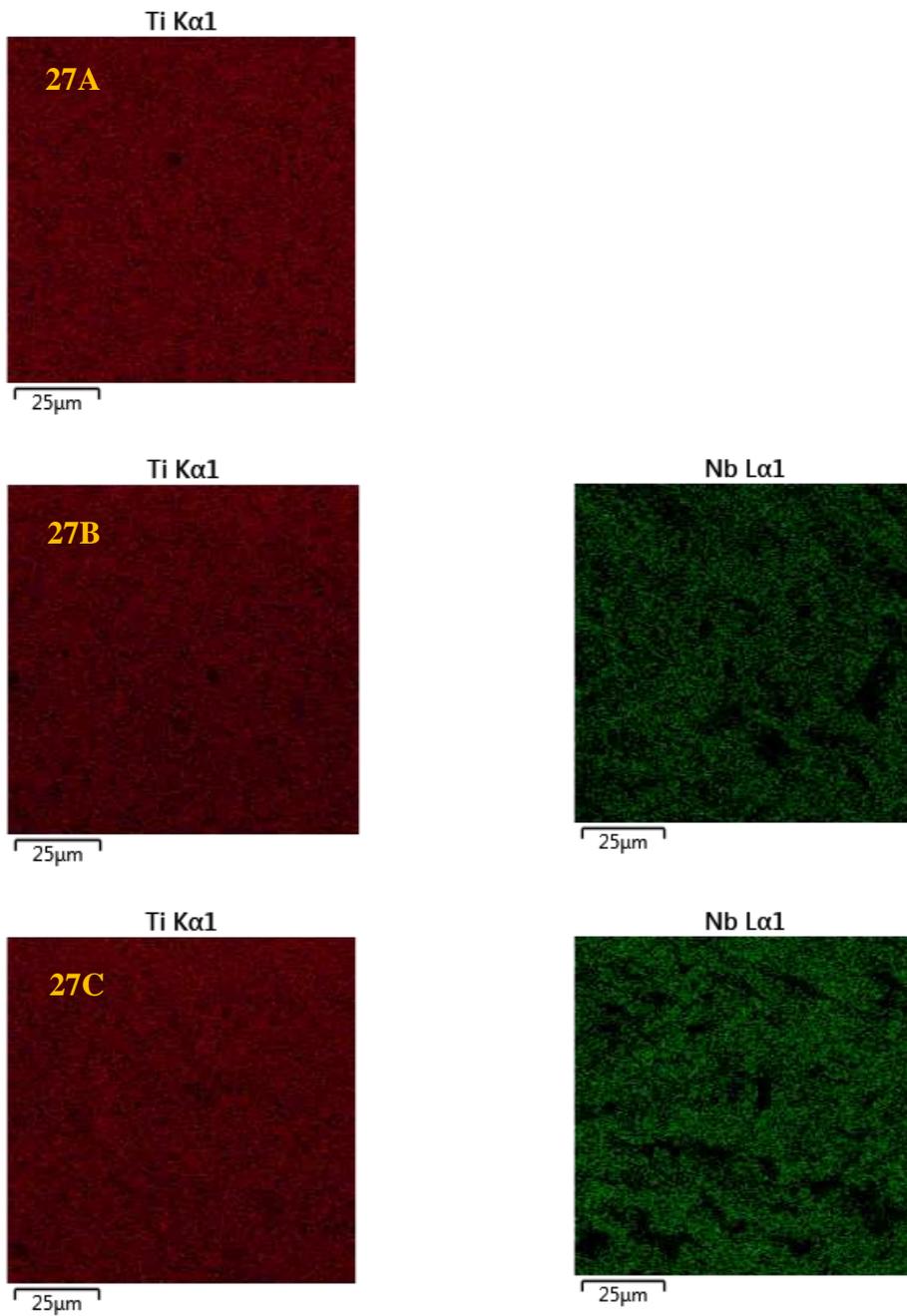


Figura 28. Mapeamento dos filmes de 1% de Nb em A, 5% de Nb em B e 10% de Nb em C.

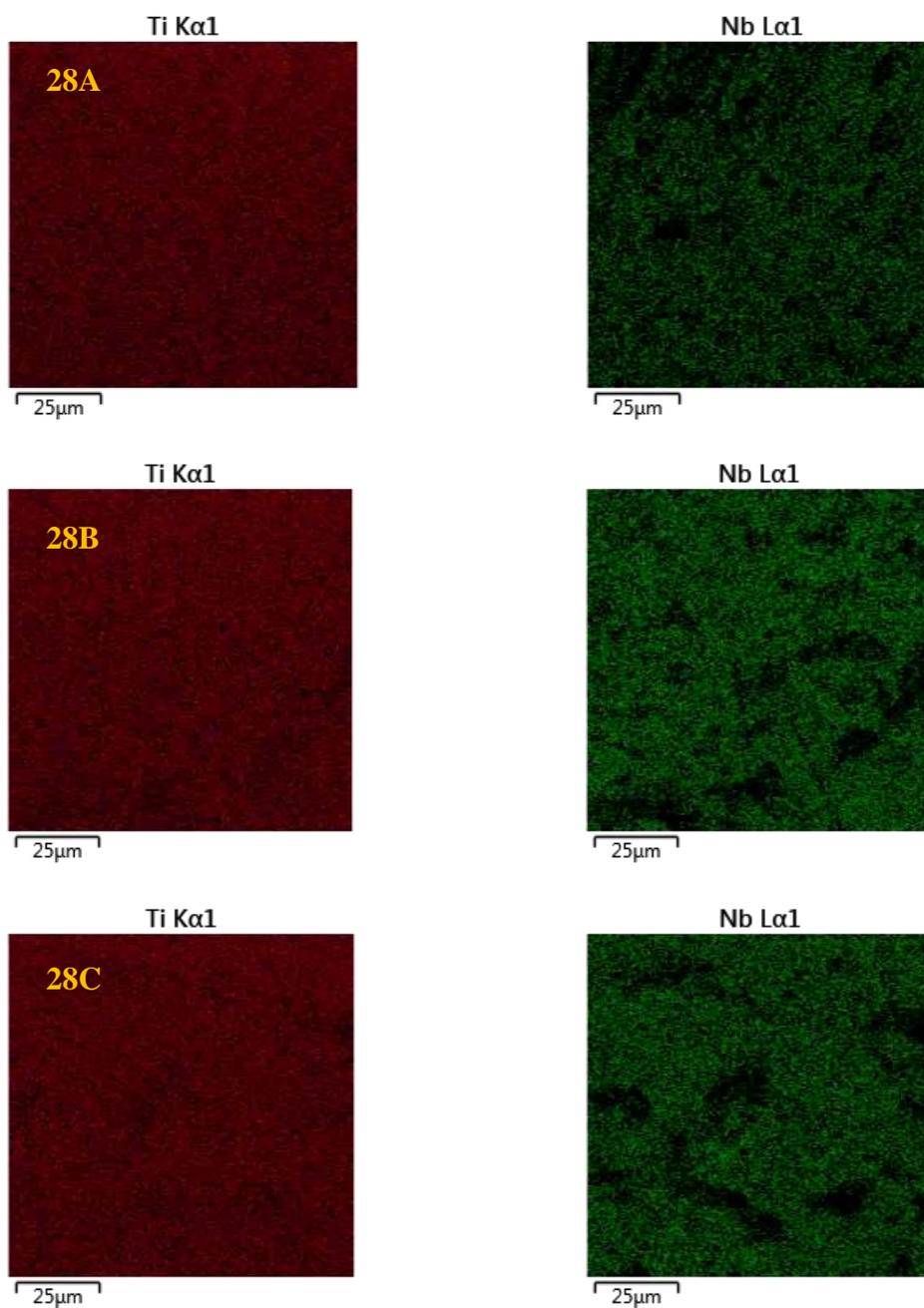
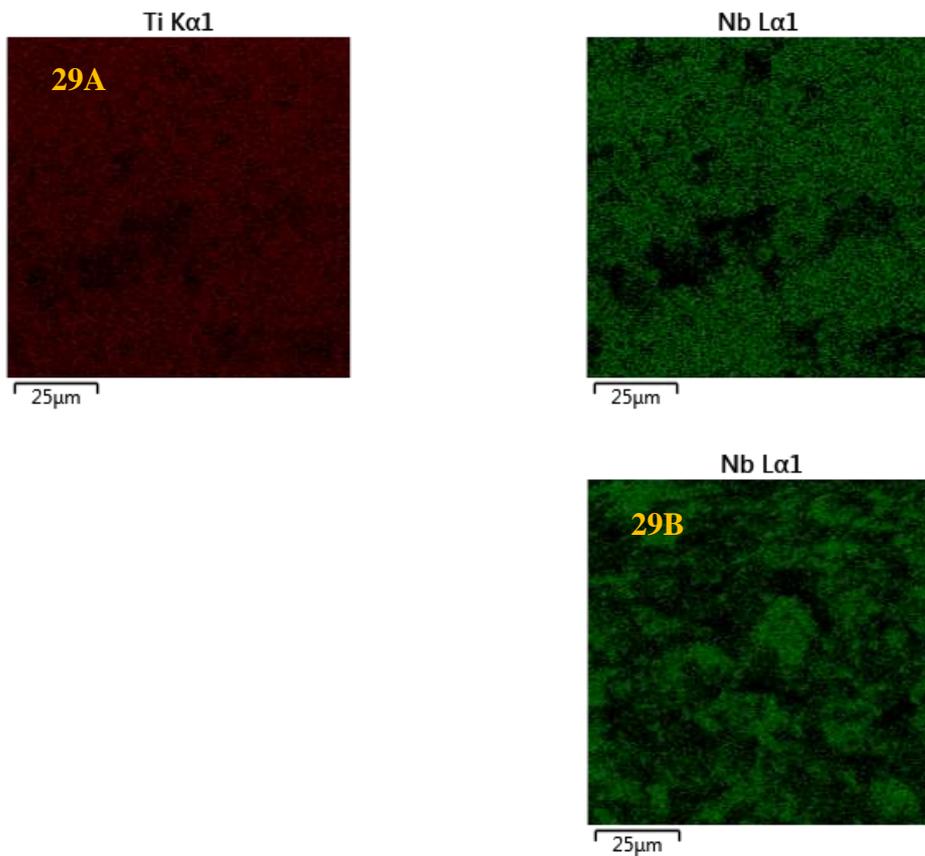


Figura 29. Mapeamento dos filmes de 30% de Nb em A e 100% de Nb em B.



As microscopias anteriores demonstraram que os filmes produzidos não apresentaram trincas e defeitos, que dificultam o processo de transferência eletrônica. Apesar de boa distribuição dos filmes sobre a superfície do vidro condutor, há a existência de certos aglomerados, que se intensificam com o aumento de Nióbio, como visualizado nas imagens de MEV.

As imagens do mapeamento superficial, dos filmes, demonstrados nas Figuras 27-29 demonstram a homogeneidade dos óxidos na superfície do FTO e com boa distribuição de ambos os elementos por toda área analisada. Tal característica relaciona-se com a metodologia de produção e deposição da pasta do óxido no vidro condutor, que como demonstrado por Gratzel e colaboradores, é capaz de produzir um filme com boa homogeneidade e distribuição, fornecendo as características necessárias para uma boa ancoragem do fotossensibilizador (SERGIO ITO, PETER CHEN, PASCAL COMTE *et al.*, 2007).

O tamanho médio dos aglomerados sintetizados foi estimado por medidas de dispersão da luz (DLS), e os valores encontrados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de raio hidrodinâmico calculados via DLS para os óxidos sintetizados

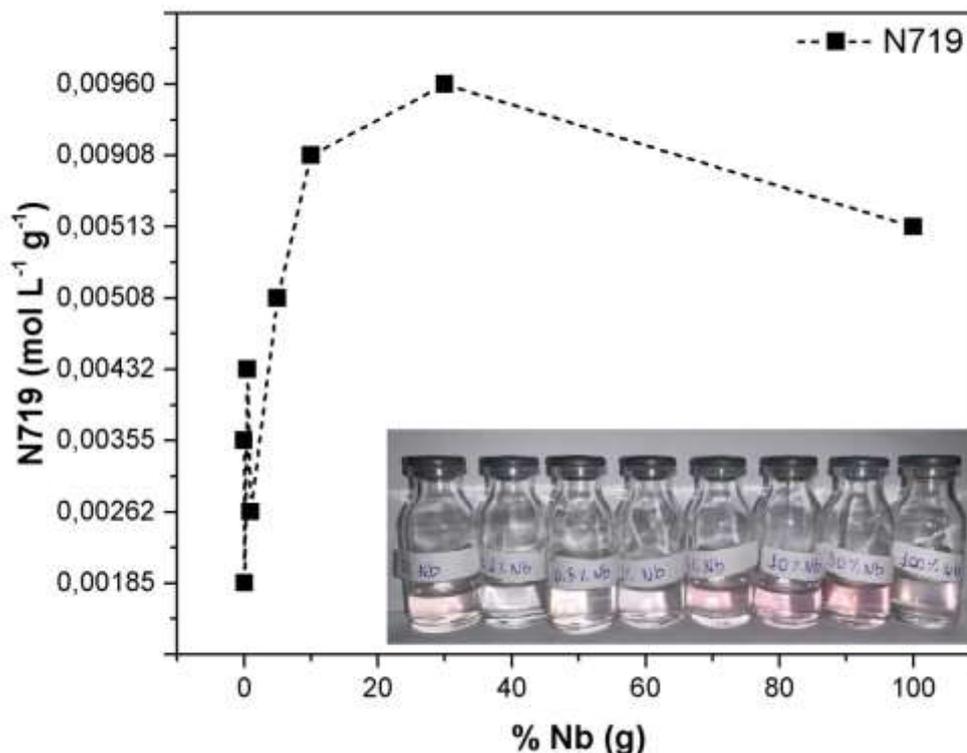
% Nb adicionado	Raio Hidrodinâmico (nm)	Índice de polidispersão
0	284,35±25,52	0,267±0,025
0,1	325,9±18,11	0,700±0,029
0,5	635,5±74,24	0,756±0,305
1	362,57±28,77	0,437±0,059
5	503,92±9,54	0,244±0,042
10	408,4±5,31	0,382±0,269
30	360,25±34,06	0,443±0,144
100	370,45±3,88	0,365±0,0148

Observa-se que o Nióbio adicionado a amostra aumentou o tamanho das partículas em todas as proporções testadas, como verificado nos aglomerados das imagens de MEV. Os tamanhos obtidos pela metodologia Pechini, são característicos da aglomeração das moléculas durante a calcinação, aumentando o tamanho do raio hidrodinâmico. Por isso a necessidade da maceração da matéria pirolisada a 400 °C que acaba afetando no tamanho final das partículas sintetizadas (GONCALVES *et al.*, 2006).

Nota-se também, que as partículas apresentaram um índice de polidispersão, superior a 0,2, indicando uma heterogeneidade no raio hidrodinâmico das partículas em suspensão, mostrando que há uma diferença de tamanho para as mesmas amostras, devido a formação de aglomerados. Essa verificação é consistente com a metodologia Pechini, pois como verificado por Dias e Viomar, o índice de polidispersão para esta rota sintética usualmente ultrapassa 0,2 (DIAS, B.V. *et al.*, 2018; VIOMAR, A ; *et al.*, 2016). Após a análise das partículas e da fabricação/impregnação dos filmes, procedeu-se com o processo de dessorção.

Os filmes de TiO₂Nb foram mergulhados em 5 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, até completa dessorção do corante. A solução resultante foi utilizada nas medidas de absorvância e com base na Equação da Reta, oriunda da Figura 17, as concentrações de corantes adsorvidos nos filmes com diferentes proporções foram calculados e são mostrados no Esquema da Figura 30.

Figura 30. Concentração de corante adsorvido em função da % de Nióbio adicionado no TiO₂.



Nota-se na Figura 30, que há um aumento da quantidade de corante adsorvido, com o aumento de Nb presente na estrutura do óxido, apesar da formação de aglomerados, como mostrado pelos resultados de DLS (até a condição de 30% de Nb m/m). Assim, pode-se aferir a maior efetividade de interação do corante com o Nióbio, do que comparado ao TiO₂ (GUIMARÃES *et al.*, 2016).

Como a quantidade de corante adsorvida no filme está relacionado com a porosidade do sistema, sugere-se que a adição de Nióbio, aumenta gradativamente a área superficial do filme, atingindo um máximo de adsorção em 30% de Nb, com aproximadamente 0,00960 mol L⁻¹ g⁻¹ de corante adsorvido.

Os óxidos sintetizados com diferentes proporções de Nb foram investigados por espectrofotometria UV-Vis na região de 350 a 900 nm. Os resultados obtidos de refletância por comprimento de onda foram utilizados para o cálculo do *gap* do material, como descrito no item 4.1. As curvas obtidas são demonstradas na Figura 31-32 e a extrapolação da curva corresponde ao *gap* dos óxidos, dados na Tabela 6.

Figura 31. *Band Gap* obtido experimentalmente pela extrapolação da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ para os filmes de Ti com proporções de 0%, 0,1%, 0,5% e 1% de Nb.

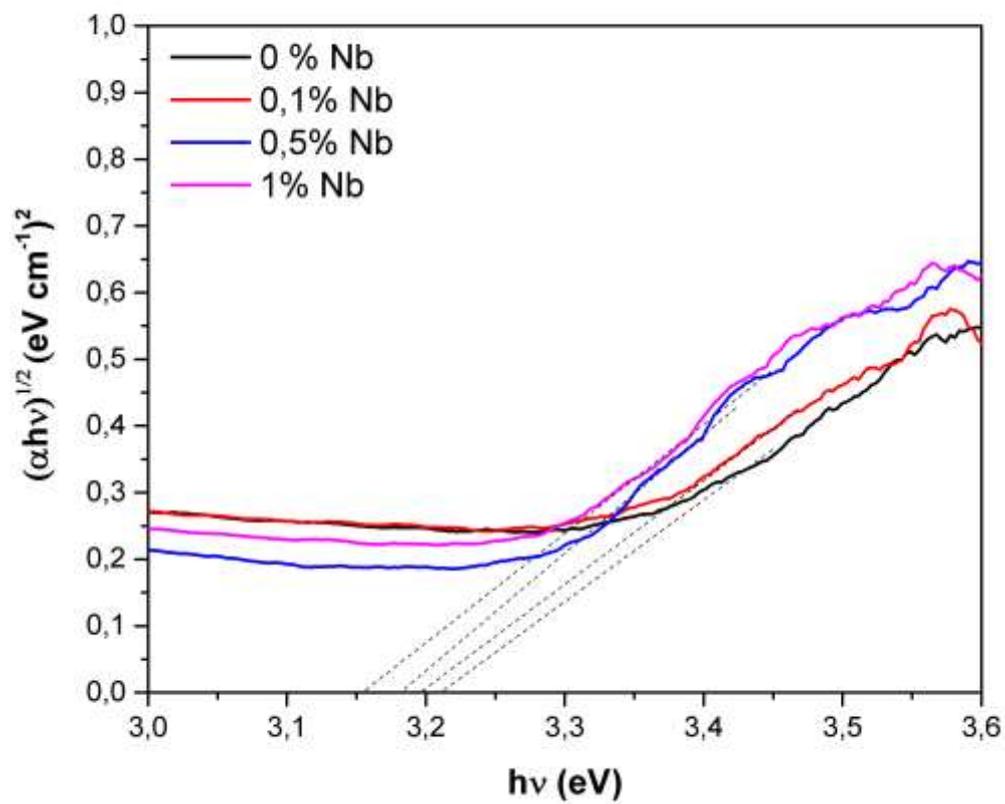


Figura 32. Band Gap obtido experimentalmente pela extrapolação da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ para os filmes de Ti com proporções de 5%, 10%, 30% e 100% de Nb.

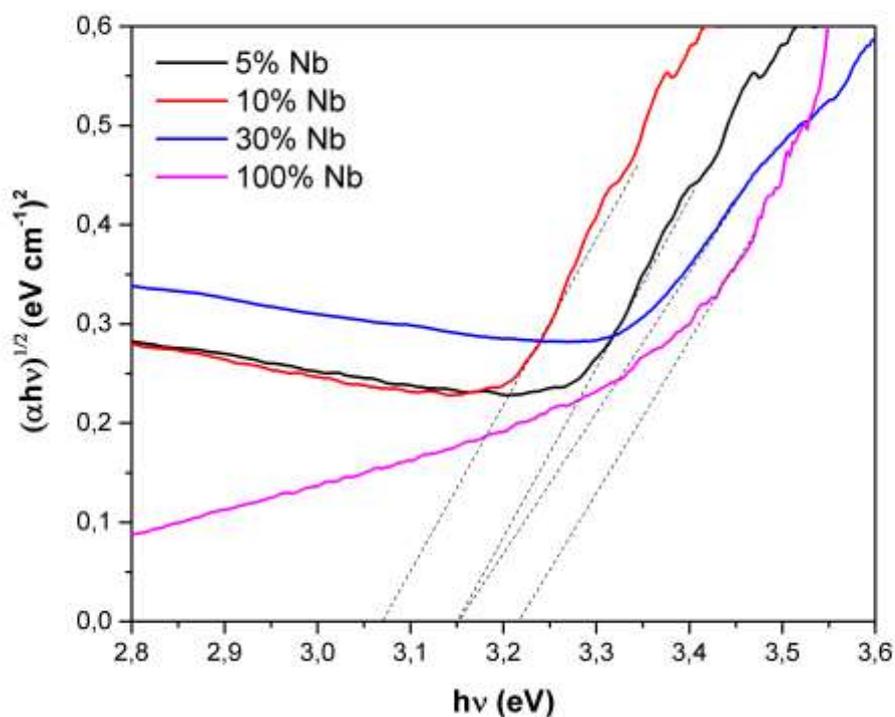


Tabela 6. Band gap obtido experimentalmente pela extrapolação da região linear da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ para os óxidos de TiO_2 , Nb em diferentes porcentagens

Porcentagem Nb	Band Gap (eV)
0	3,21
0,1	3,20
0,5	3,18
1	3,16
5	3,15
10	3,07
30	3,15
100	3,22

Nota-se uma leve diminuição do gap dos óxidos sintetizados com a inserção de Nb nas amostras, que indica um aumento para maiores comprimentos de onda nos diagramas de absorção dos óxidos. Essa tendência já foi verificada em trabalhos que realizaram a síntese do TiO_2 , Nb por rota hidrotérmica (LÜ *et al.*, 2010).

Com a inserção de Nb, novas posições nas bandas de condução e de valência são criadas no material sintetizado, devido a inserção de um material com propriedades

distintas e bandas de energia em posições diferentes. Este comportamento faz com que ocorra uma transformação no gap da junção dos materiais. Lu e colaboradores e Rosário e colaboradores, relatam que a inserção de um material causando dopagem tipo n leva a existência de novos estados de energia, criados abaixo da banda de condução do material, o que leva a uma diminuição do gap do óxido (LÜ *et al.*, 2010; ROSARIO *et al.*, 2012).

A inserção de diferentes quantidades de Nióbio leva a uma tendência de diminuição do gap do material, que sofre alteração a altas quantidades de Nióbio (30%), pois o material passa a ter as grandes características do Nb puro, elevando o gap do óxido, visto que o Nb com nox +5 apresenta valores de gap maiores que 3,1 eV. (LOPES *et al.*, 2015)

Notou-se que a capacidade que o Nióbio apresenta de alterar as propriedades dos óxidos de TiO₂. No capítulo seguinte, é analisada sua capacidade de potencialização em um sistema fotovoltaico.

Capítulo II

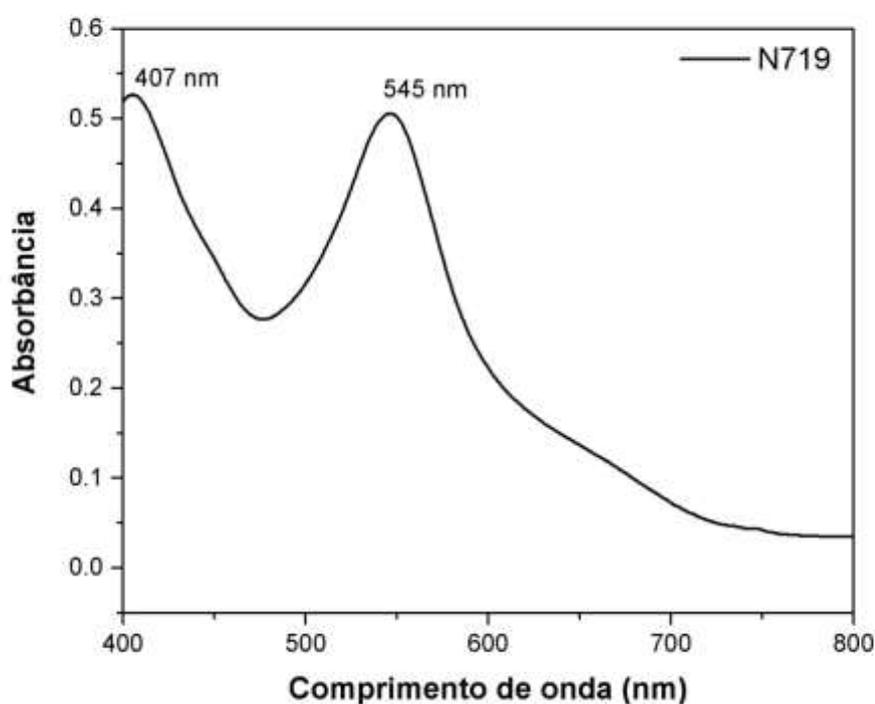
Da Aplicação em uma célula solar sensibilizada por corante

Nesta seção, será abordado a aplicação das partículas em células solares sensibilizadas com o corante comercial N719, uma análise da solução do fotossensibilizador é descrita.

5.3 Análise do corante

Na Figura 33, é mostrado o espectro de absorção para a solução do corante N719.

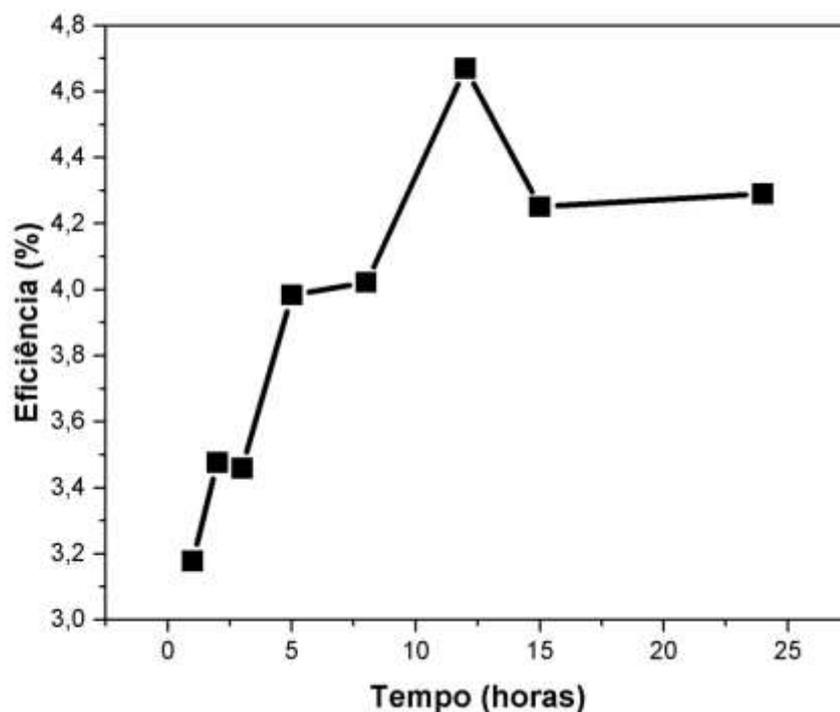
Figura 33. Espectro na região UV-Vis para o corante comercial N719



Duas regiões de alta absorção no espectro característico das transições de transferência de carga metal ligante são observadas. Todavia o corante apresenta baixa absorção na região vermelha do espectro (~700 nm), reduzindo a eficiência de fotoconversão. Uma maneira, de potencializar η é pela incorporação de partículas com raio elevado, acima do FTO e abaixo do óxido semiconductor, capazes de espalharem a luz e compensarem a perda energética (AGNALDO; CRESSONI, 2006).

Antes de iniciar o estudo das propriedades eletroquímicas da célula, realizou-se uma verificação da influência do tempo de impregnação do corante na superfície do filme, como mostra na Figura 34.

Figura 34. Eficiência em foto-conversão em função do tempo de impregnação



Durante a impregnação, moléculas do corante se adsorvem na superfície do óxido semiconductor e uma completa adsorção processa-se quando todas as áreas ativas do óxido são preenchidas pelas moléculas do corante (GRATZEL, 2001). A adsorção do corante ocorre pelos grupos ancoradores presentes no corante, que são eficientemente ligados aos poros do filme (ZHANG, LEI; COLE, 2015).

Tempos menores propiciam que poucas moléculas sejam capazes de se ancorarem nas superfícies ativas do óxido, que causam uma redução na injeção de elétrons e conseqüentemente baixos valores de η , como verificado na Figura 34. Com a evolução do tempo, verifica-se o aumento do valor da eficiência da célula, com um ápice a 12 horas, tempo este adequado para uma completa sensibilização do filme com o óxido semiconductor produzido (KRAWCZAK; ZDYB, 2019; ZHANG, LEI; COLE, 2015).

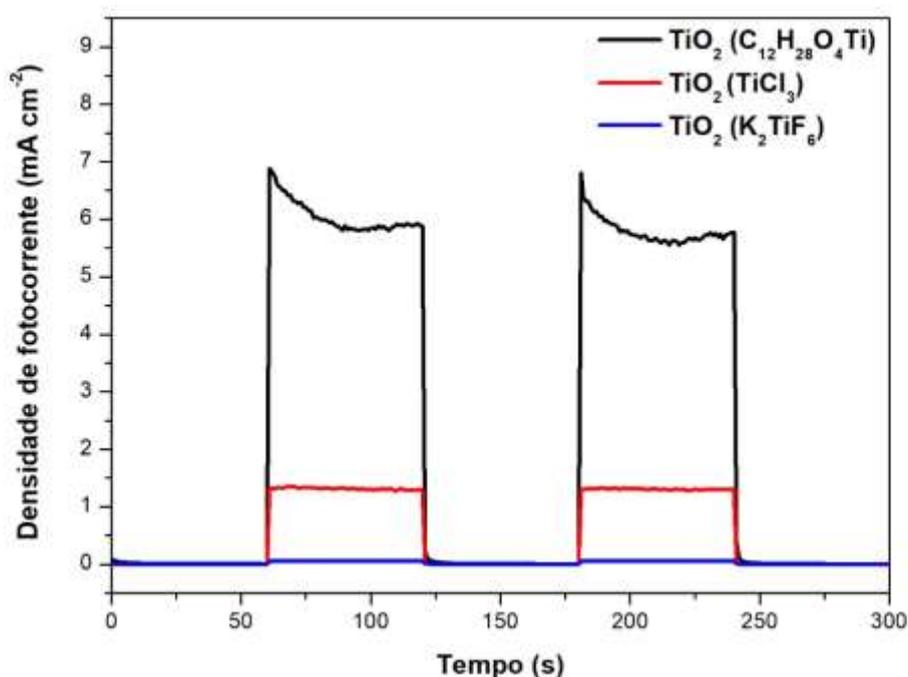
Após 12 horas, é observado um decréscimo na eficiência das células. Este fato ocorre, pois com o aumento do tempo, novas camadas se processam, acima das camadas que possuem os grupos ancoradores ligadas ao óxido, produzindo um sistema de adsorção em multicamadas, que prejudica a difusão do elétron na célula e

consequentemente causa a redução dos parâmetros foto-eletróquímicos, como observado (NELSON, 1964; NHAT *et al.*, 2020).

5.4 Avaliação de uma célula solar com TiO₂ produzido por diferentes precursores

Para avaliar a capacidade de transporte de elétrons das partículas de TiO₂ sintetizadas foi realizado a produção de uma célula solar sensibilizada com o corante N719, com FTO/platina como cátodo e eletrólito a base de iodo. A medida de fotocronoamperometria encontra-se na Figura 35.

Figura 35. Curvas fotocronoamperométricas para as células solares fabricadas



Nota-se na Figura 35, que a célula produzida com o uso do TiO₂ oriundo do precursor de C₁₂H₂₈O₄Ti apresentou corrente estável próximo a 6 mA cm⁻², enquanto as partículas produzidas com TiCl₃ geraram células com foto-correntes próximas a 1,5 mA cm². Foto-correntes superiores são características de células mais eficientes, onde o transporte de elétrons ocorre com maior facilidade. Como observado, as partículas TiO₂ (C₁₂H₂₈O₄Ti) tiveram maior facilidade em realizar o transporte de carga, devido a maior cristalinidade dos óxidos obtidos, e menor tamanho das partículas.

Percebe-se também que a célula produzida com K₂TiF₆ não foi capaz de realizar o transporte de elétrons, pois não houve formação de fotocorrente. Acredita-se que dois fatores podem influenciar o resultado encontrado. O primeiro devido a morfologia do

óxido obtida (Figura 16-C), que apresenta forma alongada, capaz de dificultar a adsorção do corante (Tabela 3). E o segundo a fase do óxido semiconductor obtido, como observado na difração de raios X, que se afasta da fase anatase, a recomendada pra sistemas solares de terceira geração.

Para verificação da eficiência em conversão energética dos sistemas estudados, as curvas j-V encontram-se dispostas na Figura 36 e os parâmetros foto-eletróquímicos na Tabela 7. Para cálculo da eficiência em fotoconversão (η), foi empregada a Equação 5.

$$\eta = \frac{E_{ca} j_{cc} FF}{P_{in}} \cdot 100\% \text{ (Equação 5)}$$

Em que E_{ca} representa o potencial de circuito aberto, j_{cc} a densidade de corrente de curto circuito, FF o fator de preenchimento e P_{in} a potencia incidente.

Figura 36. Curvas j-E para as células solares estudadas, de TiO_2 sintetizado com diferentes precursores

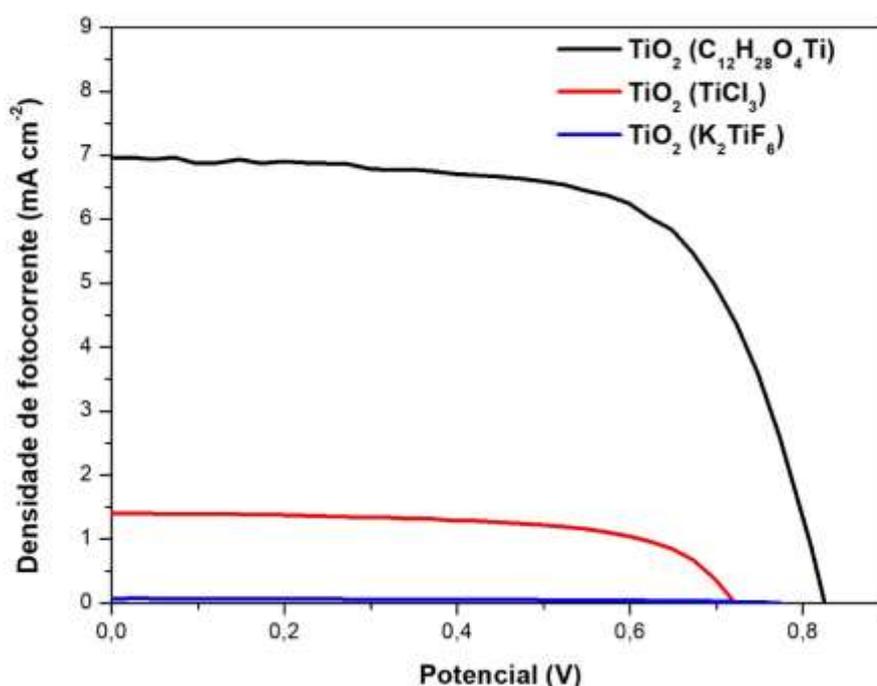


Tabela 7. Parâmetros foto-eletroquímicos para os sistemas estudados

Precursor	j_{cc} (mA cm⁻²)	E_{ca} (V)	FF	η (%)
C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	6.53±0,08	0.78±0,07	0,55±0.05	4,67±0.13
TiCl ₃	1.42±0,03	0.72±0,01	0,65±0.02	1.11±0.04
K ₂ TiF ₆	0,34±0,01	0,76±0,02	0,45±0,01	0,02±0,01

Analisando os resultados da Tabela 7, nota-se que a célula produzida com TiO₂ sintetizado utilizando C₁₂H₂₈O₄Ti apresentou eficiência mais alta quando comparada as demais células, equivalente a 4,67±0,13%. Isto deve-se ao fato principalmente pela alta j_{cc} produzida pelo sistema, oriundo de partículas pequenas, com elevada área superficial, que são capazes de adsorverem uma maior quantidade de corante, o que eleva os valores de corrente e conseqüentemente potencializa a eficiência da célula. (CHEM *et al.*, 2012; MAIA, GUILHERME A.R. *et al.*, 2016)

Com relação às partículas produzidas com K₂TiF₆, verifica-se que as mesmas não são recomendadas para aplicação em dispositivos solares de terceira geração. Estas apresentam forma de agulhas, como demonstrado pelas imagens de MEV, impossibilitando a adsorção/crescimento da espécie fotossensibilizadora, acarretando em baixas eficiências em transporte de elétrons.

Baseado no resultado da Figura 36, comprova-se a hipótese de que o TiO₂ sintetizado via isopropóxido de titânio apresenta melhor capacidade de transporte de cargas e, por isso sua utilização para síntese dos novos óxidos contendo nióbio

5.5 Avaliação de uma célula solar sensibilizada por corante, com TiO₂ e diferentes quantidades de Nb

As células produzidas foram estudadas por curvas j-E, mostradas na Figura 37 junto com os parâmetros foto-eletroquímicos obtidos e demonstrados na Tabela 8.

Figura 37. Curvas j-E para as células de Ti com diferentes proporções de Nióbio

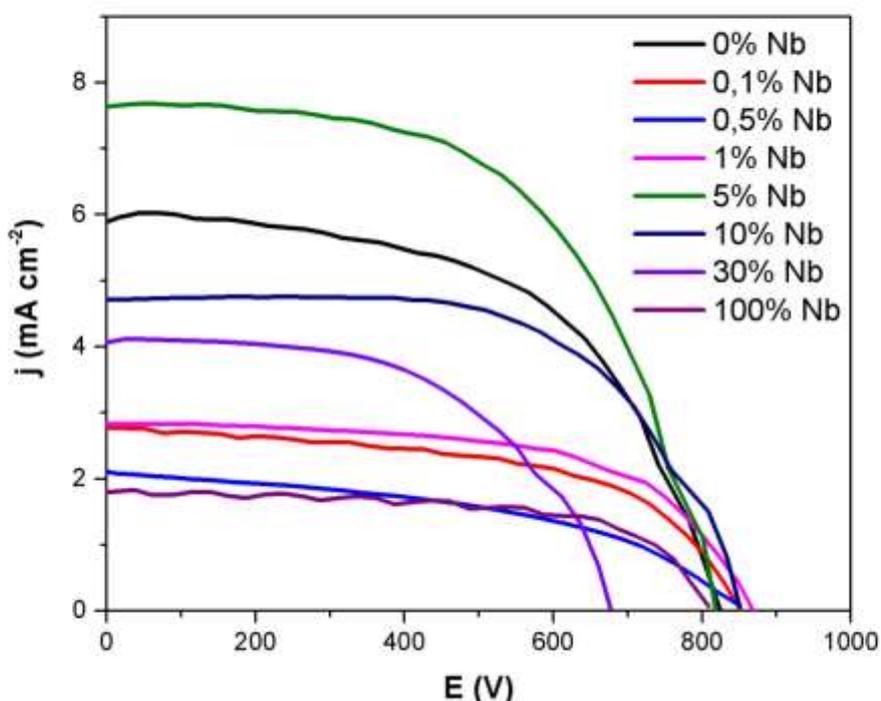


Tabela 8. Parâmetros fotoeletroquímicos para as células produzidas com Ti e diferentes proporções de Nb

% Nb adicionado	$E_{\text{máximo}}$ (mV)	j_{cc} (mA cm^{-2})	FF	η (%)
0	$0,83 \pm 0,07$	$4,94 \pm 0,26$	$0,57 \pm 0,03$	$4,67 \pm 0,13$
0,1	$0,85 \pm 0,05$	$2,71 \pm 0,09$	$0,55 \pm 0,02$	$2,53 \pm 0,10$
0,5	$0,86 \pm 0,02$	$2,11 \pm 0,75$	$0,56 \pm 0,13$	$2,03 \pm 0,51$
1	$0,86 \pm 0,01$	$2,44 \pm 0,85$	$0,58 \pm 0,02$	$2,43 \pm 0,54$
5	$0,78 \pm 0,02$	$6,34 \pm 0,35$	$0,55 \pm 0,07$	$5,43 \pm 0,27$
10	$0,82 \pm 0,03$	$4,29 \pm 0,69$	$0,55 \pm 0,02$	$3,87 \pm 0,48$
30	$0,83 \pm 0,03$	$1,76 \pm 0,41$	$0,59 \pm 0,04$	$1,72 \pm 0,19$
100	$0,81 \pm 0,02$	$1,83 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,07$	$1,66 \pm 0,09$

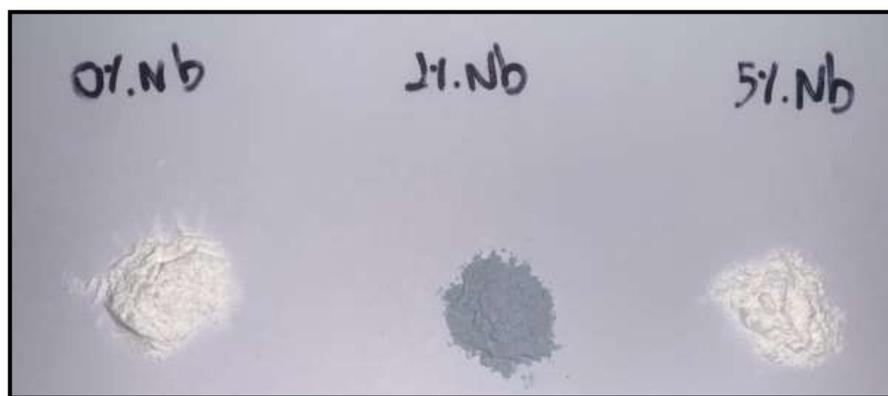
Observou-se nos parâmetros determinados, que a célula produzida com 5% de Nióbio mostrou-se mais eficiente ($\eta = 5,43\%$) para a produção de partículas, quando comparada apenas ao uso do TiO_2 ($\eta = 4,67\%$). Verificou-se também que este aumento na eficiência do sistema é característico pela potencialização da foto-injeção dos elétrons, pois a mesma célula apresentou um aumento de aproximadamente 22% na fotocorrente do sistema, com $j = 5,89\%$ para a condição de 0% e 7,65 para a célula com 5% de Nb. A geração de corrente no sistema é característico de fatores como: injeção

dos elétrons, que depende de propriedades do fotossensibilizador utilizado, transferência de carga, dependente da interface corante/óxido semiconductor/FTO e da recombinação de carga, como anteriormente já descrita (HAGFELDT *et al.*, 2010; SHAIKH *et al.*, 2018).

A capacidade de deslocamento do óxido semiconductor dopado para valores positivos de potencial favorece a injeção de cargas (ZHANG, JING *et al.*, 2012). Outro fator que pode estar relacionado, é que durante a dopagem do material, cátions Ti^{4+} são substituídos por Nb^{5+} , acarretando em vacâncias no sistema que podem atrair os elétrons do corante com maior facilidade.

Para as condições menores que 5% de Nb adicionado ao TiO_2 , houve uma dificuldade de transporte eletrônico que pode estar relacionado com o estado de oxidação do nióbio. Lu e colaboradores mostram que a quantidade de pequenas concentrações de Nióbio no ambiente reacional, leva a condição de estados de oxidação menores que +5 (LÜ *et al.*, 2010). Outra característica que corrobora com tal hipótese, relaciona-se com a coloração dos óxidos produzidos, vide Figura 38.

Figura 38. Óxidos sintetizados de TiO_2 e TiO_2 com 1% de Nb e 5% de Nb

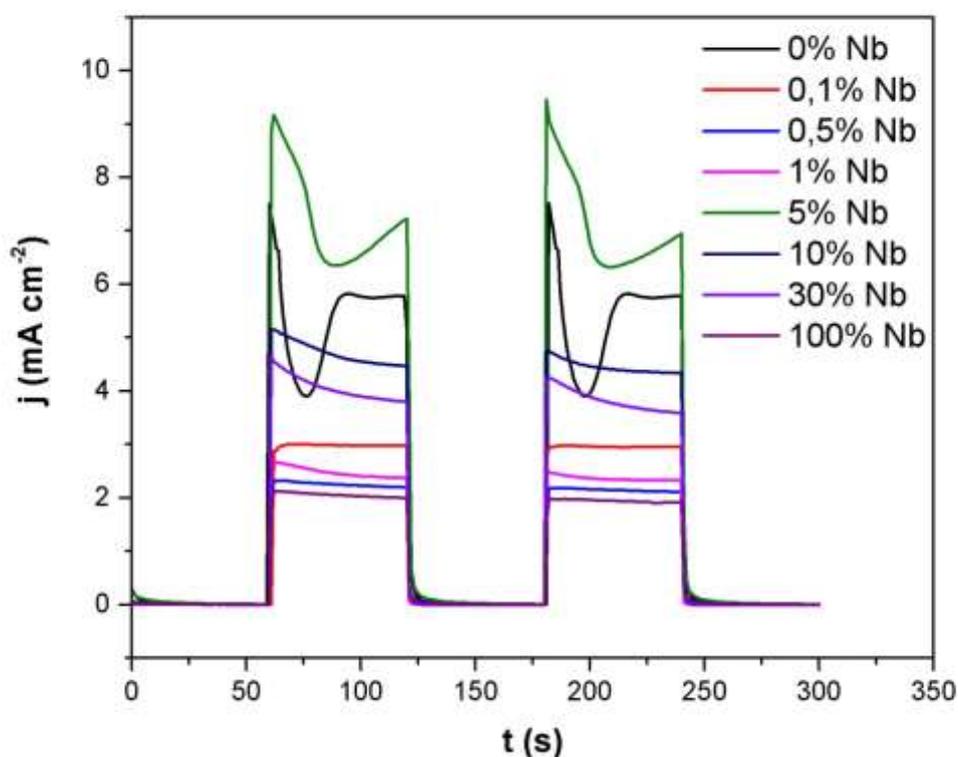


Nota-se que o óxido produzido na condição de 1% apresenta-se na coloração azul, e tal característica pode estar relacionada existência do Nb no estado de oxidação +4 ou +2 (NbO_2 ; NbO) (LOPES *et al.*, 2015). Assim, quando Nb^{+2} é adicionado em Ti^{+4} , a caracteriza-se um processo de dopagem tipo p, com diminuição de condutividade no filme que dificulta o transporte eletrônico na célula e conduz a menores parâmetros eletroquímicos, como observado. Do mesmo modo, as condições de mistura e 0,1%;

0,5% de Nb apresentaram coloração azul e redução da capacidade de transporte eletrônico.

A estabilidade dos sistemas e a cinética de transferência de carga foi analisada pelas curvas fotocronoamperométricas e encontram-se disponíveis na Figura 39.

Figura 39. Fotocronoamperometria para as células produzidas com TiO_2 em diferentes proporções de Nióbio



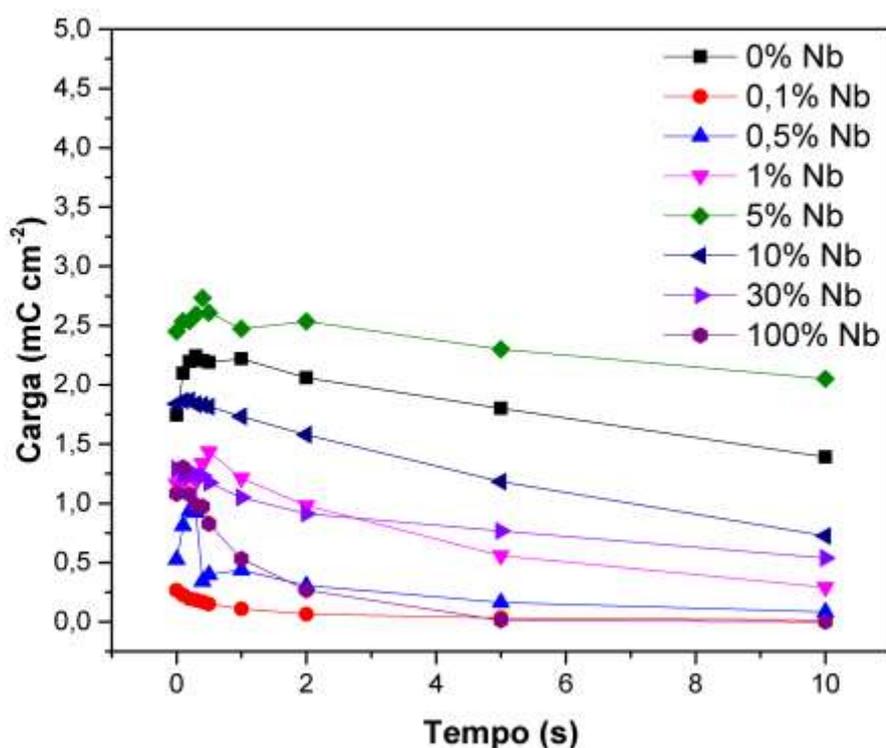
Na fotocronoamperometria a luz é irradiada sob o dispositivo por um determinado tempo, seguido de interrupção, sendo os valores de densidade de corrente monitorados. Como relatado por Dias, se o dispositivo apresentar corrente praticamente inalterada, o sistema é estável e o decaimento de corrente caracteriza um processo limitado por difusão (DIAS, 2020).

No esquema da Figura 39, verifica-se que a incidência de luz ocasiona em um aumento da foto-corrente de todos os dispositivos analisados. Com relação as variações, os sistemas com melhores eficiências (0% e 5% de Nb) apresentam o comportamento de limitação por difusão. As diversas reações de oxidação e redução interferem nos valores de corrente obtidos na célula. Ao doar elétrons para o circuito externo, o corante é

reduzido pela presença do eletrólito. Este por sua vez, precisa difundir-se até o catodo da célula para uma completa regeneração. Quando as taxas de oxidação no fotoanodo e no catodo não ocorrem com a mesma cinética, há um acúmulo de cargas nas interfaces da célula, e uma diminuição na fotocorrente é visível. Eventualmente, com o tempo, esses processos alcançam um equilíbrio e a j é estabilizada (DUFFY *et al.*, 2000).

As células produzidas que apresentaram valores de fotocorrentes mais baixas, o acúmulo de cargas não é significativo, e a estabilização da corrente é menor. Na Figura 40, é demonstrado os valores de carga extraída para todos os sistemas analisados.

Figura 40. Extração de carga em função do tempo para as CSSC estudadas com diferentes proporções de Nióbio



Nesta técnica, a célula é iluminada em condição de circuito aberto até que os elétrons se acumulam no anodo da célula. Ao alcançar um estado foto-estacionário a luz é apagada e a condição de circuito cessada, promovendo a recombinação dos elétrons com as espécies I_3^- do eletrólito e os elétrons que não sofreram recombinação, no momento do curto circuito são convertidos em corrente transiente. A célula passa a ser

curto circuitada em diferentes tempos em que a luz é apagada e a célula condicionada a jsc. Assim, a carga (Q) é extraída com base na Equação 7.

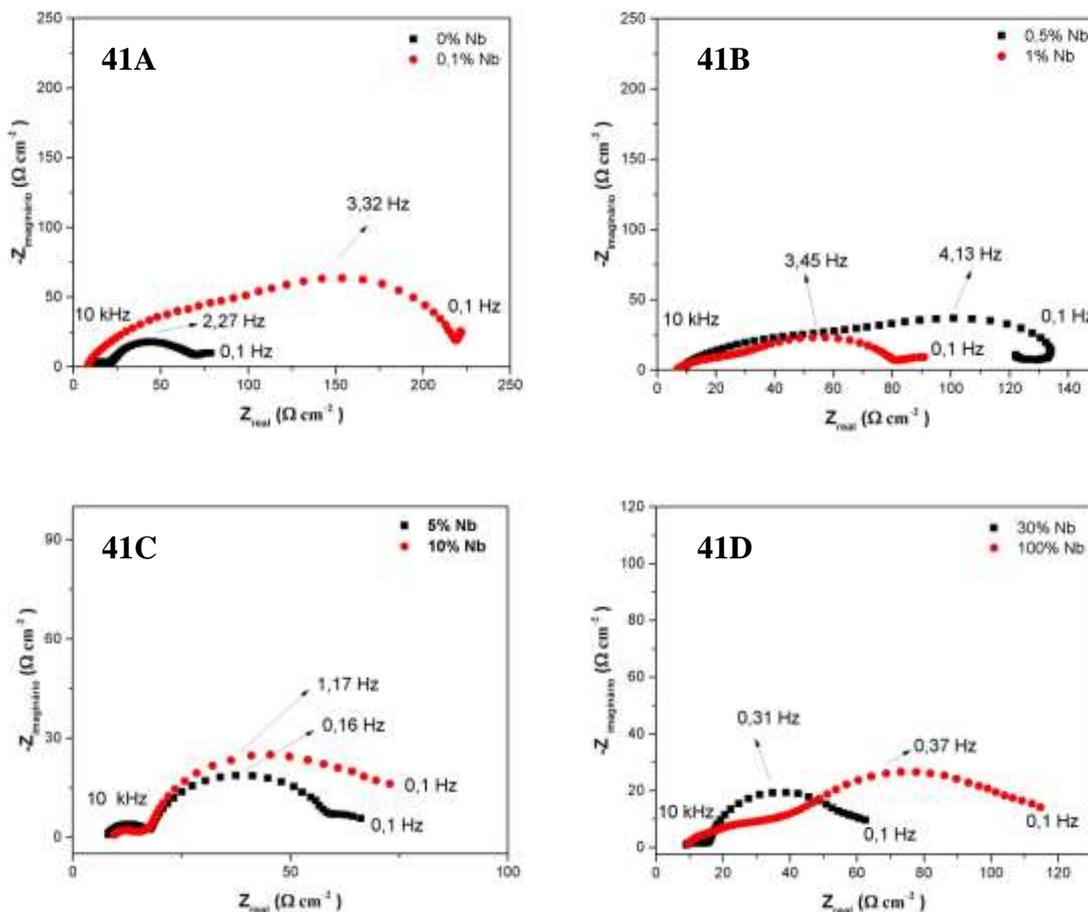
$$Q = \int_0^{\infty} j dt \text{ (Equação 7)}$$

Na Figura 40, verifica-se que houve um aumento de carga, quando comparado ao TiO₂ puro, com a adição de 5 % de Nióbio, indicando uma maior facilidade dos elétrons que se encontram no orbital LUMO do corante, migrarem para a BC do semiconductor. Quantitativamente, para o padrão de TiO₂ uma carga próxima de 2,0 mC cm⁻² em 0 segundos e 2,5 mC cm⁻² para a condição de 5% de Nióbio. Este resultado também está suportado pelos maiores valores de densidade de corrente obtidos nas curvas j-E, pois para a condição de 5% de Nióbio, houve um aumento na foto-corrente do sistema, comprovando uma maior facilidade de transporte eletrônico (DUFFY *et al.*, 2000).

Nas demais condições, verifica-se uma diminuição das quantidades de carga extraída, mostrando uma dificuldade do transporte eletrônica nos materiais transportadores de elétrons produzidas com estes óxidos. A existência dos possíveis estados de armadilhamento criados abaixo da banda de condução podem ser responsáveis pelos resultados verificados. Estes estados devem influenciar não somente as reações de transporte eletrônico ao fotoanodo, mas também as reações de recombinação (NISSFOLK *et al.*, 2006). É claro, que um limiar de intensidade destes estados espera-se existir na condição de 5%, fornecendo a potencialização dos parâmetros foto-eletródicos deste dispositivo quando comparado a condição padrão.

Para a verificação da capacidade do Nb em atuar na supressão das reações de recombinação, as células foram estudadas empregando-se técnicas espectroeletroquímicas, relatadas posteriormente. Nas Figuras 41 e 42, as interfaces TiO₂/eletrólito e Pt/eletrólito foram estudadas por medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Figura 41. Diagrama de Nyquist para as CSSC de TiO₂ com diferentes proporções de Nióbio com 0% e 0,1% de Nb em A; 0,5% Nb e 1% Nb em B; 5% e 10% Nb em C e 30% e 100% de Nb em D. As proporções estudadas caracterizam-se em m/m.



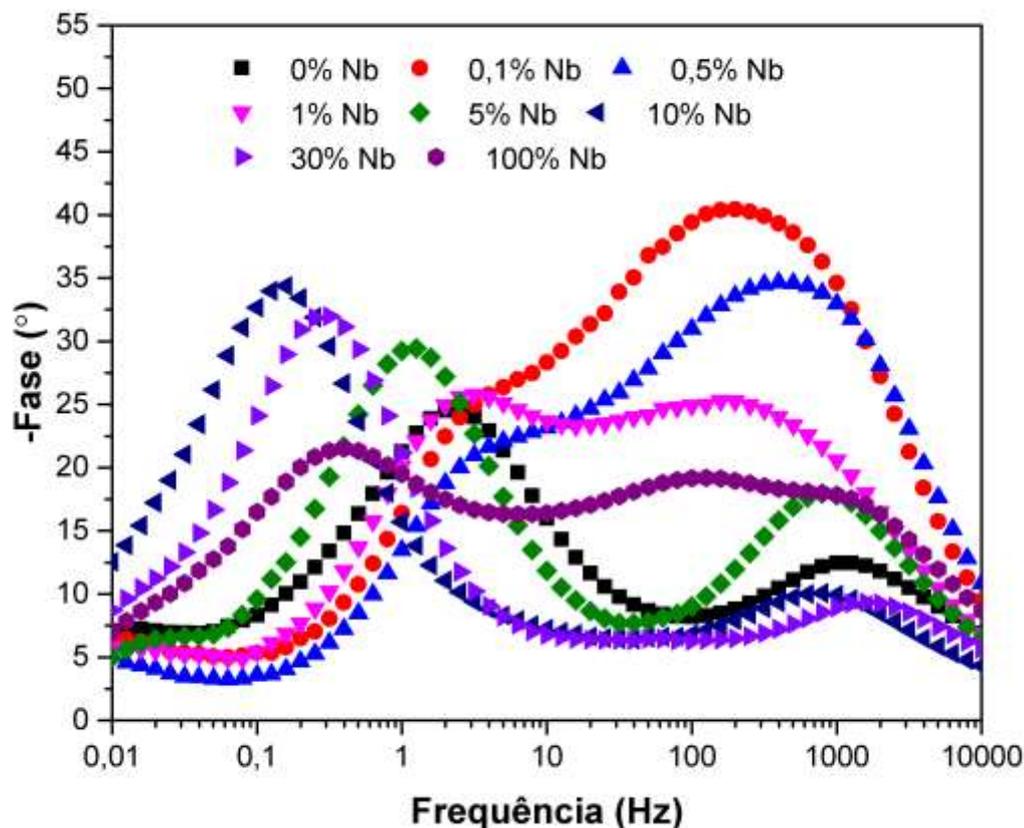
Observa-se na Figura 41, que todos os sistemas apresentaram curvas características de uma célula solar. Segundo Guimarães e colaboradores, o primeiro arco, em maiores frequências é característico dos processos que ocorrem na interfase Pt/Eletrólito, devido à alta capacidade catalítica da Platina (GUIMARAES *et al.*, 2017). Já o arco intermediário é característico dos processos de transferência/recombinação de cargas, na interface TiO₂,Nb/Eletrólito enquanto o início da formação de um terceiro arco, à menores valores de frequência, é característico dos processos difusionais, em uma CSSC.

Verifica-se também na Figura 41, que todos os sistemas estudados, apresentam maiores resistências aos processos de recombinação/transferência de carga, quando comparados ao TiO₂ puro. O TiO₂ contendo 5% de Nb (m/m), foi o que apresentou

menor resistência interna, quando comparado a todos os sistemas com Nióbio estudados. Já as células contendo 0,1%, 0,5% e 1% de Nb apresentaram as maiores resistências aos processos internos, que corroboram com a diminuição da capacidade de condução do filme devido a possível presença de outros estados de oxidação para o Nb. Concentrações de nióbio maiores que 5% apresentam propriedade antagonista, visto que as especificidades do TiO_2 começam a dar espaço às características do Nióbio e por isso verifica-se também uma intensa resistência a transferência de carga na interface anódica, devido à arcs capacitivos mais resistentes (LI *et al.*, 2012).

Para a amostra contendo 0,5% Nb (m/m), verifica-se a menores valores de frequência, indícios de processos indutivos intensos sobre o óxido condutor, que não foram observados nas demais condições (Figura 41C). Com relação ao deslocamento de frequência do arco capacitivo, referente a interface anódica, nota-se qualitativamente um afastamento para maiores valores de frequência proporcionalmente até a condição de 1% Nb (m/m). Na condição de 5% de Nb a resistência a transferência de carga na interface semiconductor/eletrólito atinge o valor de 0,16 Hz, caracterizando uma diminuição na cinética dos processos de eletrodo quando comparado às demais condições. Os resultados são firmados pelo diagrama de Bode, apresentado na Figura 42.

Figura 42. Diagrama de Bode para as CSSC de TiO₂ com diferentes proporções de Nióbio (m/m)



Nota-se na Figura 42 que relativo aos processos que ocorrem na interface anódica, todas as condições de Nióbio testadas conduziram a ângulos de fase superiores, característicos de processos mais resistivos, em concordância com os diagramas de Bode. Na região de altas frequências atribuídas ao carregamento da platina, verifica-se que para as condições de baixa presença de Nióbio há uma intensificação do ângulo de fase, que pode estar relacionado com a baixa formação de corrente elétrica no sistema, diminuindo o fluxo de cargas que alcança o contra eletrodo (GUIMARAES *et al.*, 2017; XIANG *et al.*, 2018).

Uma característica interessante para a célula com 5% de Nióbio (m/m) também é verificada nos diagramas de Bode. Os resultados prévios demonstraram que esta condição é potencializada frente a célula padrão de TiO₂. Todavia no diagrama de Nyquist é observado maiores resistências a transferência de carga e no diagrama de bode, os valores de frequência característicos do eletrodo de trabalho encontram-se

deslocados para menores frequências, indicando processos mais lentos. Como seria possível, processos de lenta cinética conduzirem a um aumento de foto-corrente na célula? Em sistemas solares de terceira geração, duas reações ocorrem na camada transportadora de elétrons: a reação de transporte e a reação de recombinação. Células que apresentam uma lentidão no processo de recombinação e alta cinética eletrônica nos processos de coleta eletrônica são mais eficientes. Assim, os dois processos precisam ser analisados separadamente (KIM; RYU, 2012).

Os processos de recombinação e transporte nas células na célula podem ser estudados por Espectroscopia de foto-voltagem com intensidade modulada (IMVS) e Espectroscopia de foto-corrente com intensidade modulada (IMPS), que com base na perturbação luminosa do sistema. Na medida de IMVS a célula é operada em condição de circuito aberto, onde os elétrons são acumulados no sistema permitindo estudar as reações de recombinação unicamente. Já na medida de IMPS a célula é operada em condição de curto circuito, com o potencial tendendo a zero, permitindo assim estudar os processos de injeção eletrônica (KIM; RYU, 2012).

Como ambas as medidas são realizadas com perturbação luminosa em diferentes frequências, os tempos de coleta e de recombinação para as células podem ser calculadas, utilizando-se as Equações 8 e 9, onde τ_e representa o tempo de recombinação, τ_c o tempo de coleta e f_{min} a frequência no ponto mínimo do diagrama

$$\tau_r(IMVS) = \frac{1}{2\pi f_{min}} \text{ (Equação 8)}$$

$$\tau_c(IMPS) = \frac{1}{2\pi f_{min}} \text{ (Equação 9)}$$

Nas Figuras 43 e 44 e na Tabela 9 são apresentados respectivamente os resultados obtidos por IMVS e IMPS para as CSSC de TiO₂ com diferentes proporções de Nióbio.

Figura 43. Diagrama de IMVS para as CSSC produzidas com TiO_2 ,Nb em diferentes proporções com frequências iniciais de 10 kHz e finais de 100 mHz

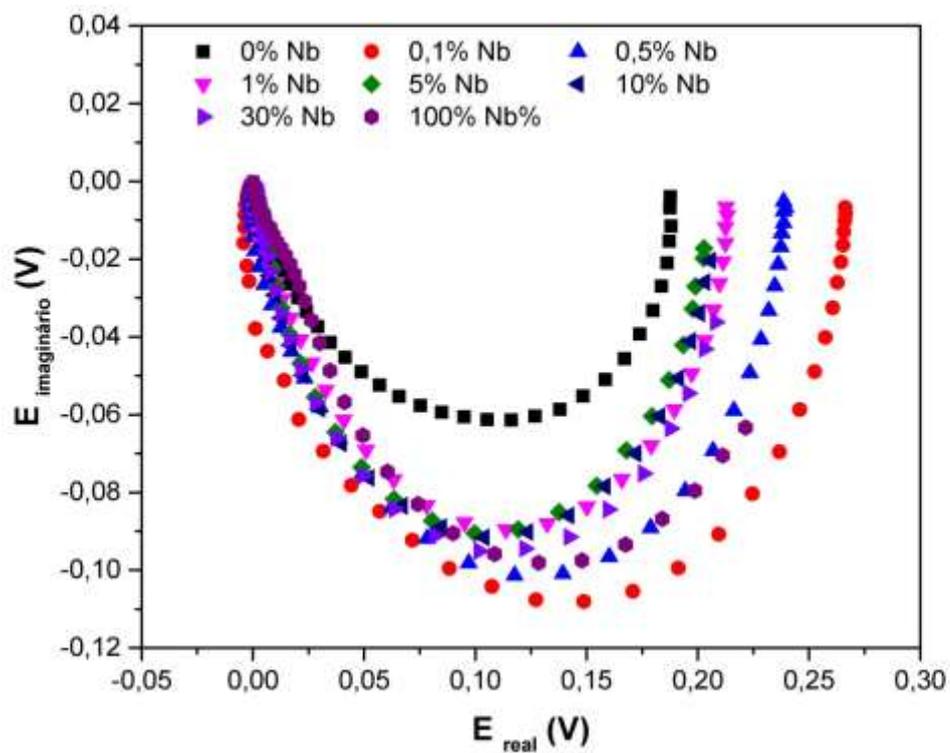


Figura 44. Diagrama de IMPS para as CSSC produzidas com TiO₂,Nb em diferentes proporções com frequências iniciais de 10 kHz e finais de 100 mHz

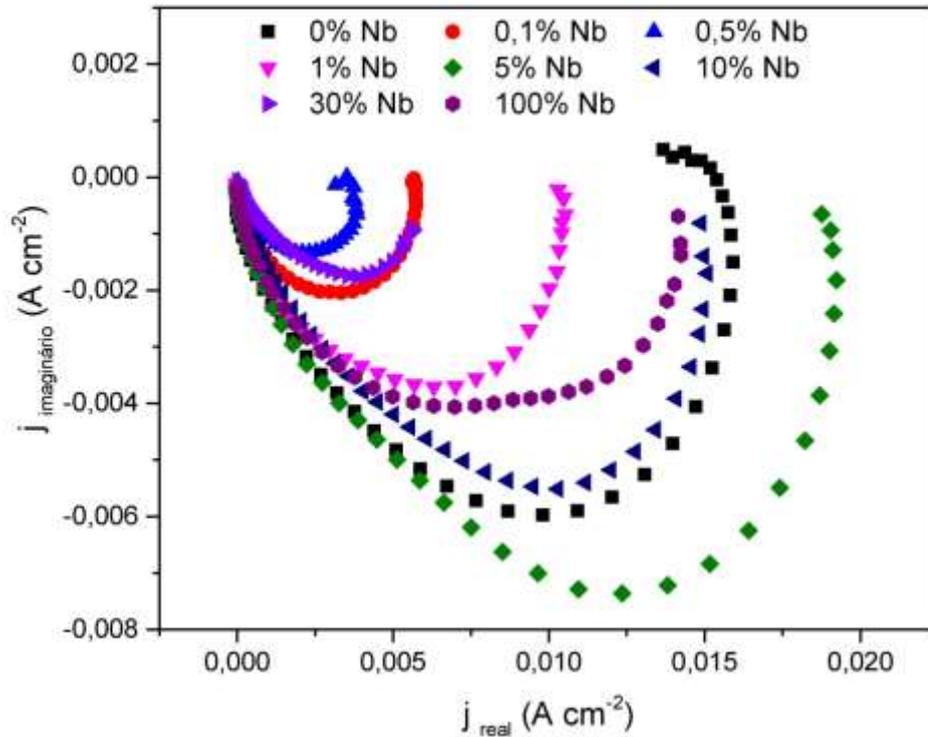


Tabela 9. Tempos de transporte τ_r e τ_c para as células analisadas de TiO₂ e TiO₂+ Nb

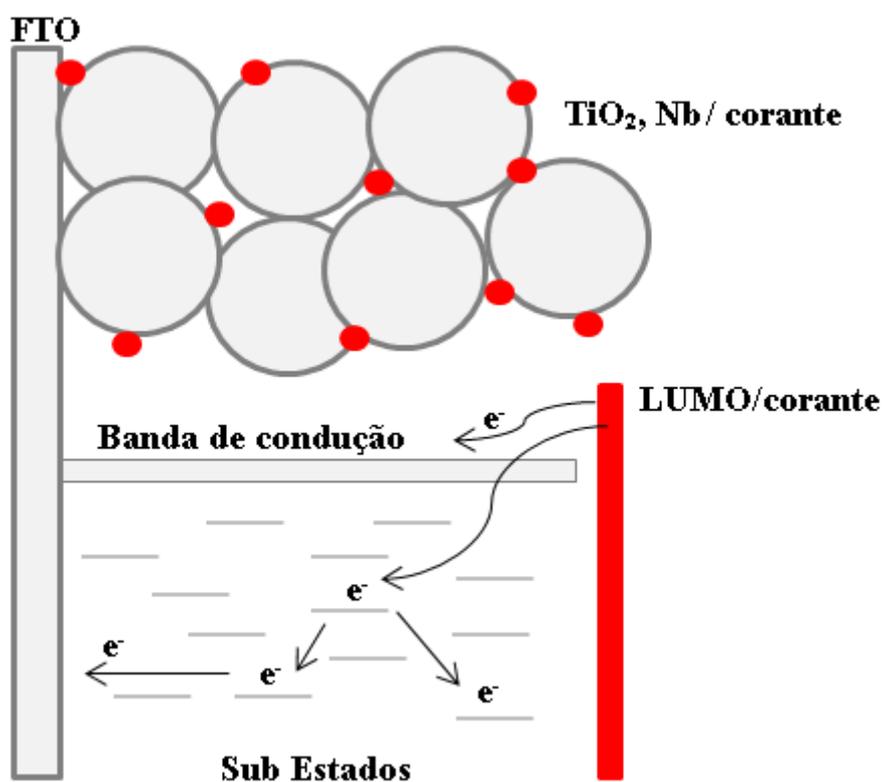
%Nb	Frequência IMVS (Hz)	τ_r (s)	Frequência IMPS (Hz)	τ_c (s)
0	2,54535	0,062559439	6,95275	0,022903
0,1	3,9811	0,044589465	5,985175	0,026605
0,5	5,0119	0,045441376	4,820925	0,03303
1	2,5119	0,080957684	3,623925	0,04394
5	1,2589	0,155135439	0,9104725	0,174893
10	1,0000	0,302487878	0,450706	0,353323
30	0,26989	0,592356688	0,31623	0,503544
100	0,50119	0,375662142	2,544515	0,06258

Comprova-se na Tabela 9, o aumento dos tempos de coleta e de recombinação, com a adição de Nb no TiO₂ reafirmando os resultados das medidas de EIS. Altos valores de τ_e são positivos para a célula, pois elevados tempos de vida eletrônica, são característicos de uma supressão na reação de recombinação, fornecendo tempo suficiente para que o elétron, presente na banda de condução do óxido, seja transportado

até o contra eletrodo. Por outro lado, τ_c precisa ser menor possível, indicando elevadas velocidades de injeção, fato este, que não foi observado (DIAS, 2020).

Maiores valores de τ_c sugerem uma lentidão também na reação de transporte na célula, que precisaria ser maximizada, visando maiores foto-correntes. Estas observações sugerem a criação de estados de armadilhamento, do inglês, *trap states*, criados abaixo da banda de condução do óxido semiconductor, que diminuem o gap do óxido (Tabela 6) e são capazes de desviarem o elétron de rota, aumentando também o tempo de transporte eletrônico na célula, causando maiores resistências internas, como verificado nos diagramas de Bode da Figura 42 (FILIPÍČ *et al.*, 2012; NISSFOLK *et al.*, 2006). Tais estados são demonstrados na Figura 45.

Figura 45. Esquema de transporte eletrônico em materiais transportadores de elétrons contendo TiO₂ e Nb, com as regiões de armadilhamento



Fonte: O autor, 2022

Como descrito, sabe-se que os processos de transferência de carga no material transportador e elétrons são governados pelo sistema de armadilhamento/desarmadilhamento que ocorre em sub-estados de energia presentes abaixo da banda de condução. Acredita-se, que além da existência de novos estados

criados pela presença do Nb, há uma elevação na porcentagem de TiO₂ na fase rutilo, tendo assim, uma mistura de espécies ativas (TiO₂ anatase, TiO₂ rutilo e Nióbio) que contribuem para o armadilhamento dos elétrons, como demonstrado na Figura 45. Como o elétron sofre dificuldade para percorrer o ETL e alcançar o vidro condutor, os tempos de coleta acabam também sendo maiores (HAGFELDT *et al.*, 2010).

Estes estados, ainda tema de debate na comunidade científica, surgem devido a uma série de processos: defeitos na rede cristalina do óxido e também imperfeições nos contornos de grãos, potencializado devido à utilização de uma mistura de componentes, com propriedades distintas (HAGFELDT *et al.*, 2010). Por um lado, estas regiões criadas, aprisionam o elétron e dificultam seu transporte, e por outro suprimem a reação de recombinação. Na condição de 5% de Nb no TiO₂, a diminuição da velocidade de recombinação eletrônica, aliada a maior adsorção do corante, forneceu os maiores parâmetros foto-eletródicos, como constatado.

O resultado foto-eletródico mais significativo foi obtido para a célula com 5% de Nb, todavia a mesma apresentou um alto raio hidrodinâmico (503,92 nm), com aglomerados significantes, que diminuem a sua eficiência em aplicação como material transportador de elétrons. Assim, tratou-se o pó nesta condição em um moinho de bolas de alta energia, visando tal redução.

CAPÍTULO III

Do processamento e aplicação das partículas em sistemas fotovoltaicos

Os óxidos TiO₂ e TiO₂+5% de Nb (3,08% mol) foram tratados em um moinho de bolas, com objetivo de redução do tamanho das partículas. A caracterização pós processamento é relatada abaixo.

5.6 Caracterização morfológica das partículas processadas

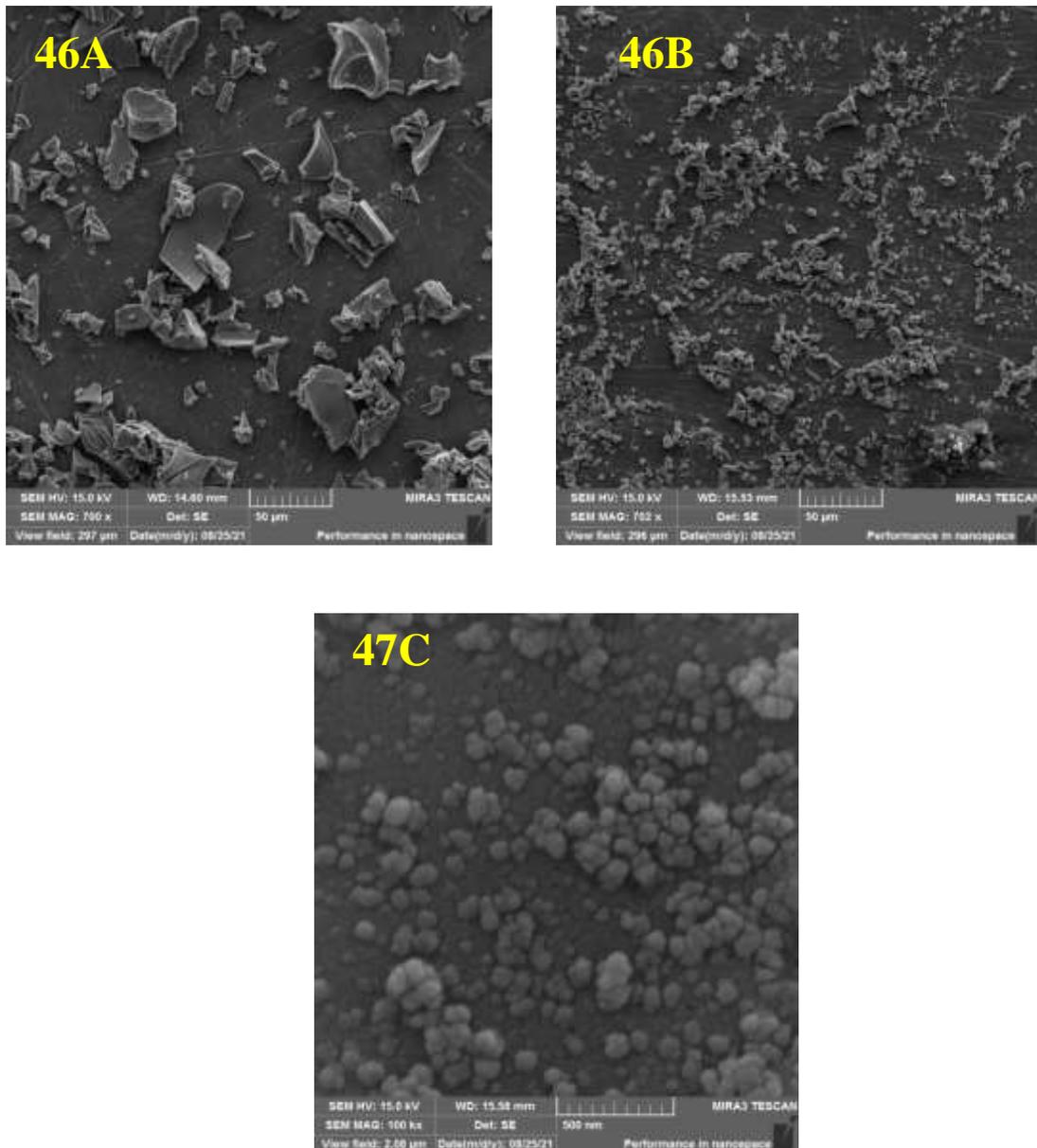
O tamanho do raio hidrodinâmico após o tratamento das partículas em um moinho de bolas foi estimado por DLS e encontra-se na Tabela 10.

Tabela 10. Medidas de raio hidrodinâmico para as partículas de TiO₂ e TiO₂ com Nb, obtidas por DLS

	Raio Hidrodinâmico (nm)	Índice de polidispersão
5%Nb-TiO ₂ Sem Moagem	503,92±9,54	0,244±0,042
5%Nb-TiO ₂ Com Moagem	54,51±7,12	0,189±0,023

Verifica-se que houve uma diminuição efetiva no tamanho do raio das partículas após moagem. Uma redução do raio para $54,51 \pm 7,12$ é obtida para a partícula moída, que se espera mostrar mais eficiente quando aplicada nos dispositivos fotovoltaicos, pois fornece uma maior área superficial para ancoragem do fotossensibilizador. O índice de polidispersão obtido também indica uma melhora na homogeneidade das partículas e, para verificação, as imagens de MEV foram obtidas para os pós tratados, disponíveis na Figura 46.

Figura 46. Imagens de MEV para as partículas de $\text{TiO}_2+5\% \text{ Nb}$ sem aperfeiçoamento em A, com aperfeiçoamento em B e C



Observa-se uma redução significativa dos tamanhos das partículas e do número de aglomerados para o óxido após moagem. Na Figura 46C, nota-se também que a forma dos pós de irregular é alterada para a forma esférica, que se aproxima da morfologia do óxido comercial. Assim, comprova-se a eficiência no processamento das partículas, tornando-as mais uniformes no formato, no tamanho e na distribuição, fatores esses que influenciam positivamente o filme da célula (ITO, *et al.*, 2007).

As Figuras 47 e 48 apresentam os espectros de XPS para a partícula de Nb e Ti moída em comparação com o óxido 100% Nb.

Figura 47. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X para o pó de TiO_2 + 5% Nb em A e Nb_2O_5 em B.

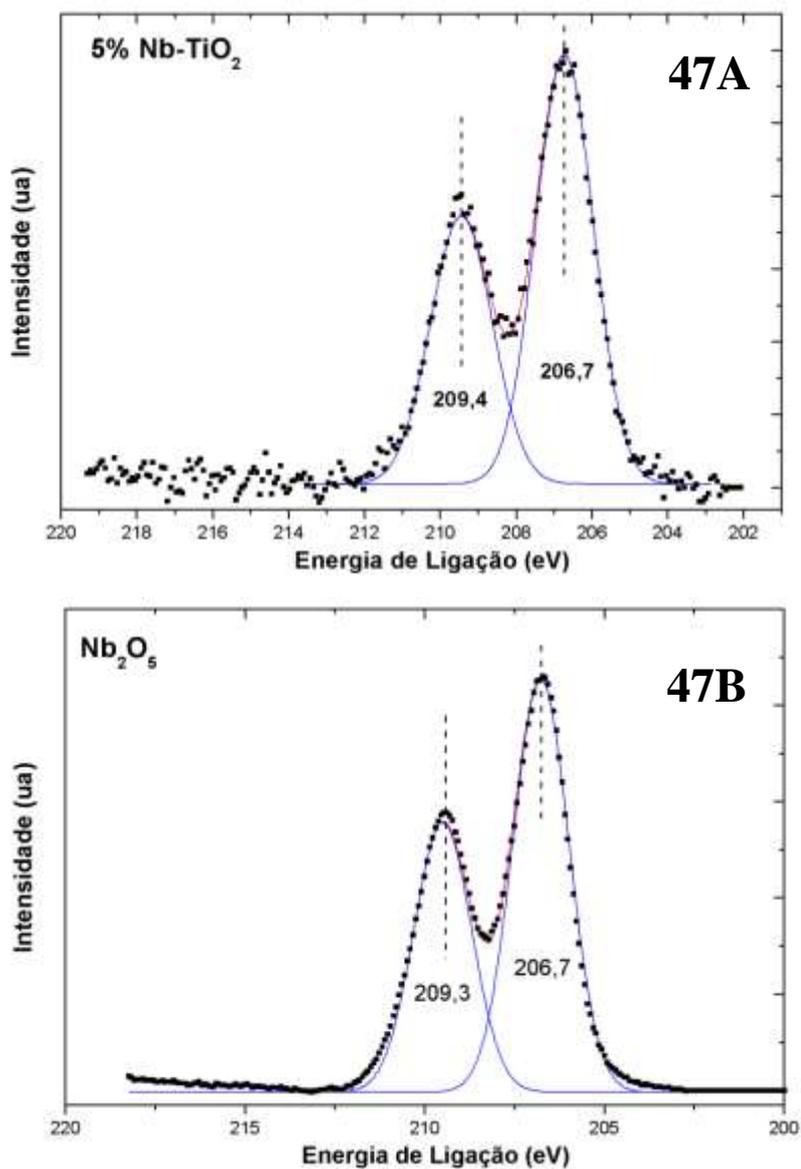
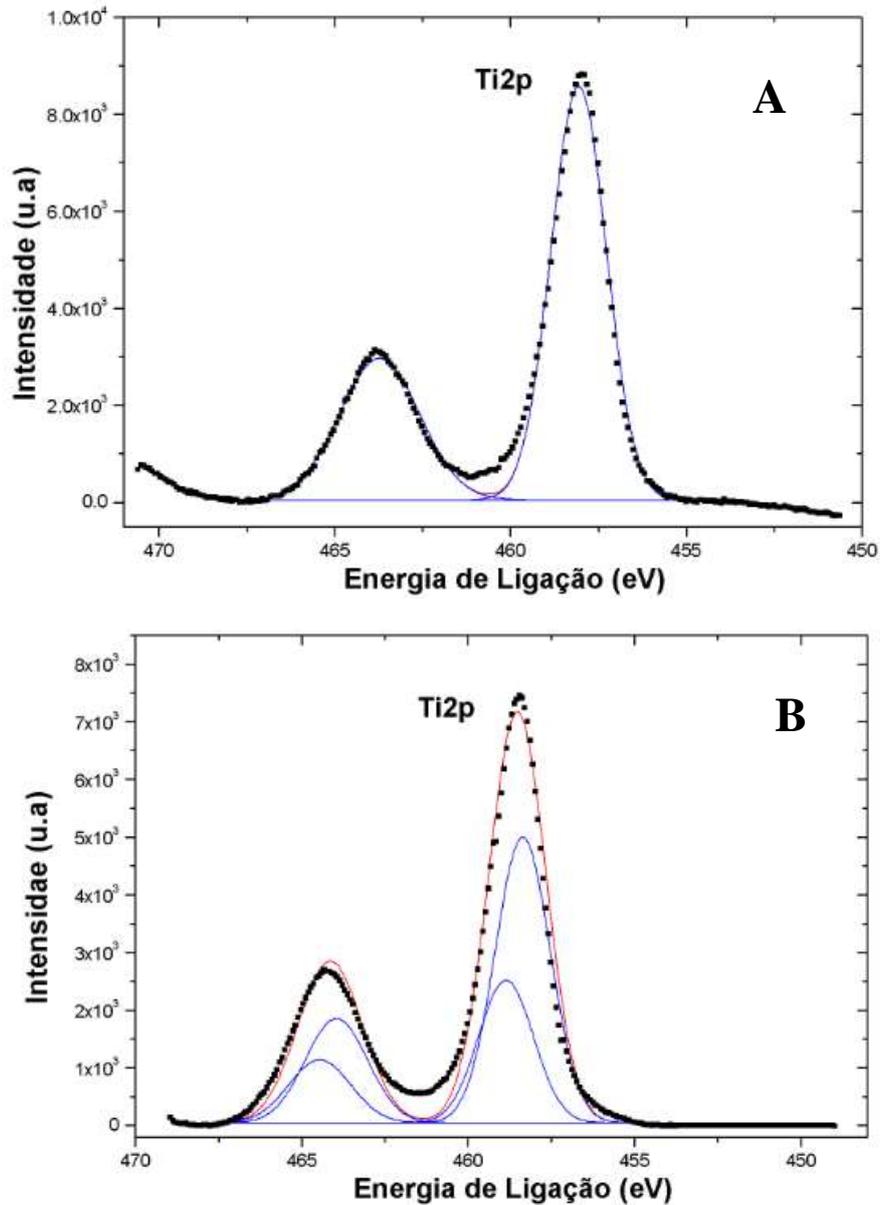


Figura 48. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X para o pó de TiO₂ em A e TiO₂ + 5%Nb em B.



De modo fundamental, a técnica baseia-se no efeito foto-elétrico, em que fótons, penetram na superfície da amostra e são absorvidos, causando ou não foto-emissão. Os picos obtidos em aproximadamente 209,3 eV e 206,7 eV correspondem as energias de ligação relativas Nb 3d 3/2 e Nb 3d 5/2 que corresponde ao estado de oxidação Nb⁺⁵, como relatado por Kaleji e colaboradores (KALEJI; SARRAF-MAMOORY; FUJISHIMA, 2012). Já nas Figuras 48, verifica-se os picos em aproximadamente 459 eV e 463 eV atribuídos a energia de ligação de Ti 2p 3/2 e Ti 2p1/2, característico de Ti⁴⁺ (DIAS, BIANCA VANJURA, 2020).

Para analisar uma possível mudança de fase do material, após tratamento, as medidas de DRX foram novamente realizadas, e encontram-se disponíveis nas Figuras 49-50.

Figura 49. DRX para a partícula de Nb-TiO₂ sem tratamento e com tratamento em A e com ampliação os planos cristalográficos 101 e 110 em B.

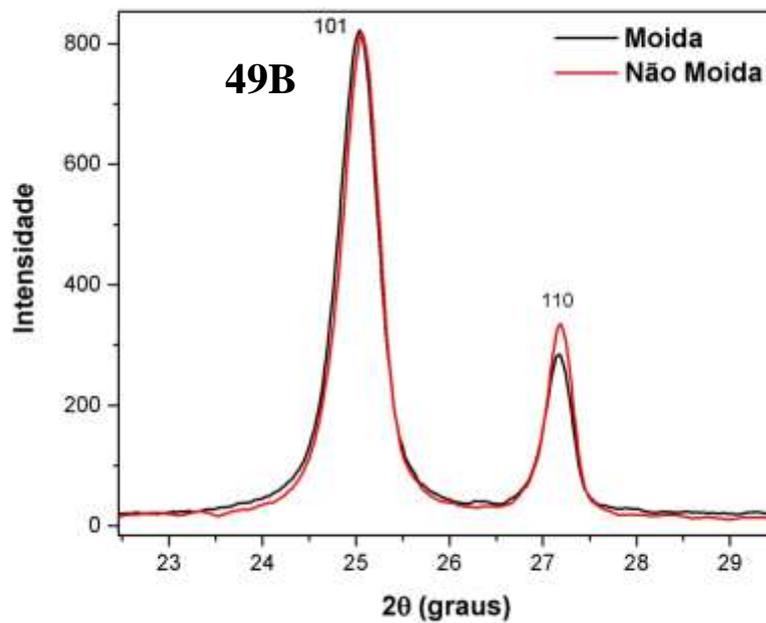
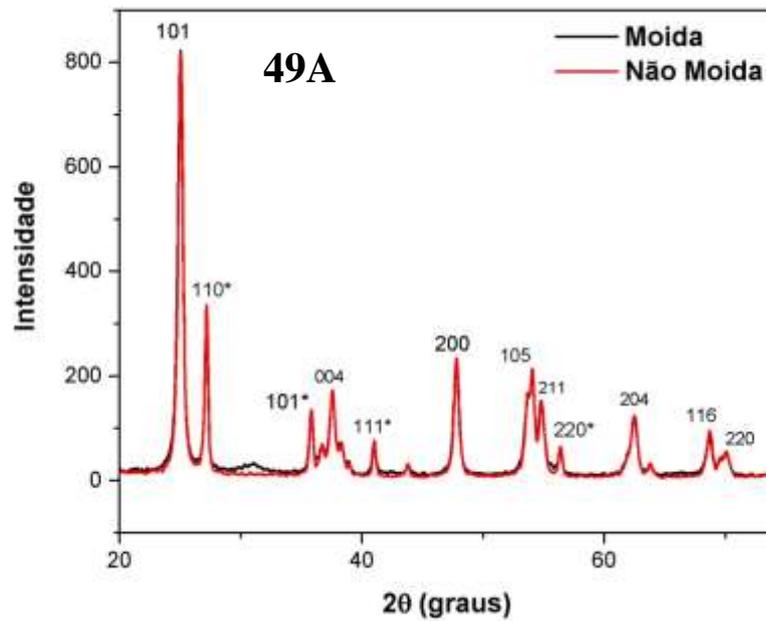
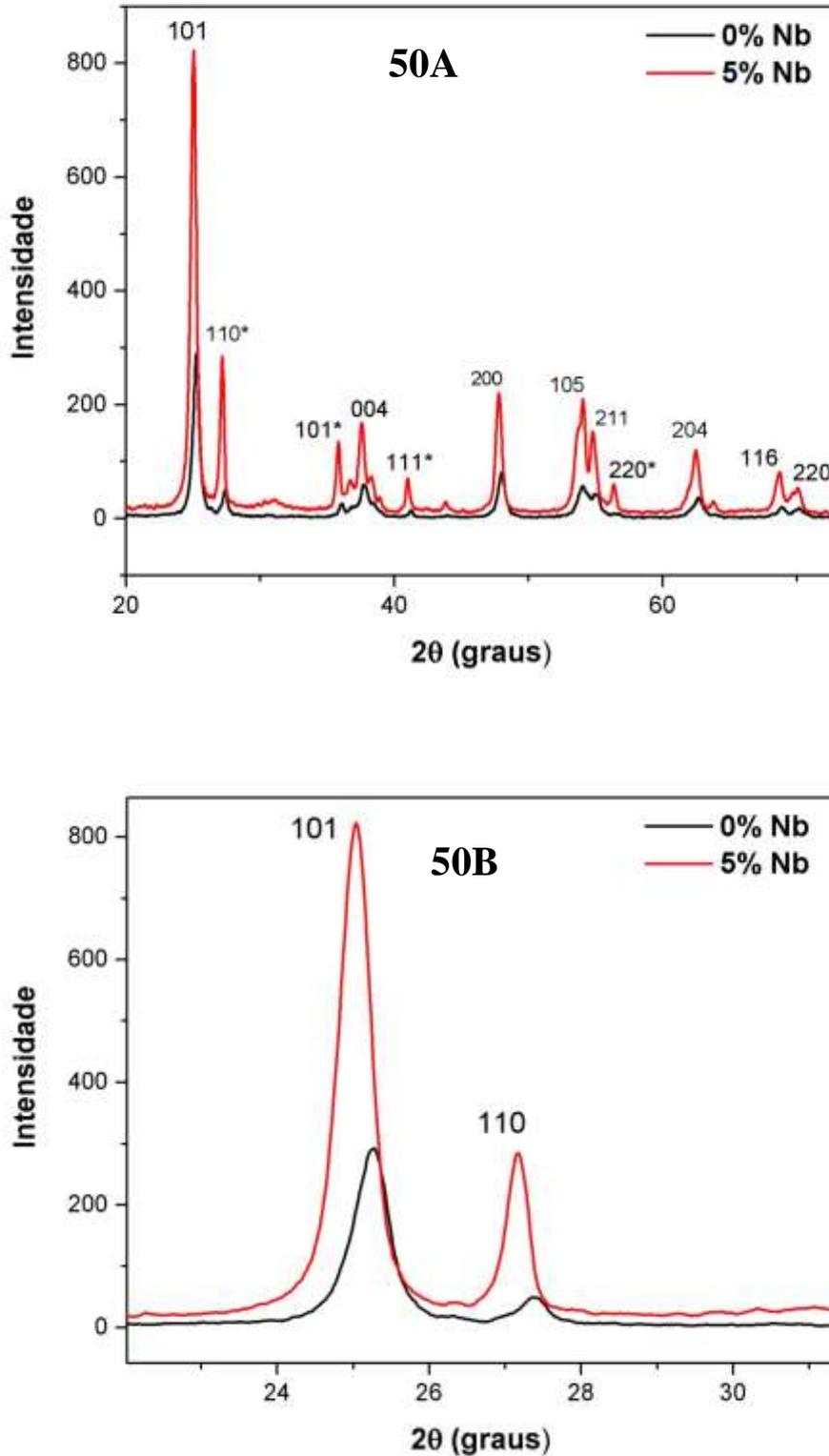


Figura 50. DRX para a partícula de Nb-TiO₂ tratada e 0% de Nb em A e com ampliação dos planos cristalográficos 101 e 110 em B



Nas Figuras 49 e 50, verifica-se que a moagem não influencia na fase obtida do óxido, pois não houve mudança dos planos cristalográficos e nem deslocamentos destes.

A porcentagem de cristalinidade também não foi influenciada, pois os picos obtidos se apresentaram com a mesma intensidade. Já na Figura 50, após adição de 5% de Nióbio, houve um aumento da cristalinidade do óxido e com deslocamento para menores valores de 2θ característico devido ao maior raio iônico do Nb^{+5} (0,64 Å) comparado ao Ti^{+4} (0,61 Å) comprovando o Nb^{+5} na estrutura do TiO_2 (LÜ *et al.*, 2010). Conseqüentemente, a dopagem tipo n caracteriza-se pela inserção de estados doadores abaixo da BC, que deve influenciar os estados de armadilhamento criados, conforme Figura 45.

Em acréscimo as questões apresentadas, estudos demonstram que o Nióbio apresenta um alto limite de solubilidade no TiO_2 e que a sua inserção próxima a 5% de em g (3,08 % em mol), não conduz a uma segregação de fase e sim a uma substituição na rede cristalina do TiO_2 (ARBIOL *et al.*, 2002).

Procedeu-se com o cálculo dos parâmetros de rede do óxido para a partícula moída, não moída e dopada com base na Equação 10 para o sistema cristalino tetragonal, obtendo resultados como demonstrado na Tabela 11.

$$\frac{1}{d} = \sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)} \text{ (Equação 10)}$$

Tabela 11. % da fase dos óxidos presentes nas amostras analisada pelo refinamento Rietveld e tamanho do cristalito calculado pela lei de Scherrer

Óxido	% Anatase	% Rutilo	Tamanho do Cristalino (nm)	a=b (Å)	c (Å)
0% de Nb	85,7	14,3	12,41	3,791	9,515
5% de Nb Sem tratamento	76,1	23,9	15,96	3,811	9,596
5% de Nb Tratada	78,4	21,6	10,22	3,812	9,594

Verifica-se um aumento dos parâmetros a b e c para a partícula dopada, devido a distorção do cristal causada pela existência substitucional do Nb na rede do óxido majoritário (SANTOS; SANTOS, 2019). O refinamento Rietveld foi realizado, usando o Software *Match 3*, onde foram encontrado os valores de porcentagem para cada fase, junto com os tamanhos dos cristalitos aproximados, calculados pela Lei de Scherrer (Equação 11), onde D é o tamanho do cristalito, K= a constante de Scherrer (0,9) λ o

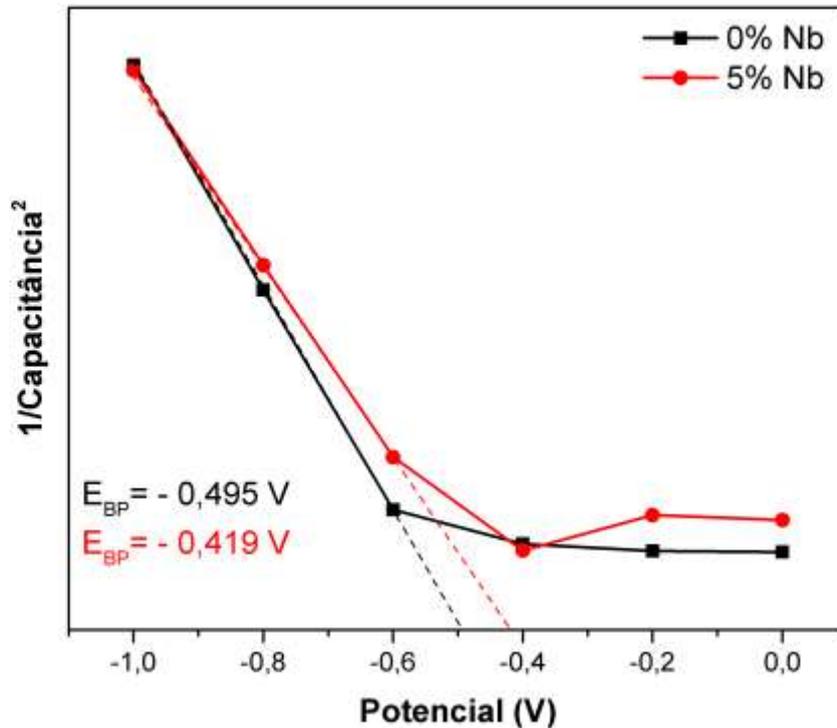
comprimento de onda da fonte de raios X, β medida da largura a meia altura em radianos (FWHM- *Full Width at Half Maximum*) e θ a posição do pico em radianos (LV *et al.*, 2018; RIBEIRO *et al.*, 2012).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \text{ (Equação 11)}$$

Os resultados para todas as amostras analisadas são mostrados na Tabela 11. É verificado que o Nb, presente na proporção de 5% no TiO₂ influencia na obtenção de maiores quantidade de TiO₂ na fase rutilo (23,9%) quando comparado a sua ausência (14,3%). Nota-se também que a moagem não interfere significativamente na quantidade de ambas as fases obtidas, ao final do processo. Já o tamanho do cristalito sofreu um aumento de 3,55 nm ao se adicionar Nióbio. Todavia a moagem foi também eficiente na diminuição do tamanho do cristalito, visto que uma redução de tamanho de 2,19 nm foi obtida, quando comparado à amostra de 0% de Nb.

Os filmes de TiO₂ e TiO₂/Nb foram avaliados por Espectroscopia de Impedância eletroquímica, com a aplicação de valores de potenciais para construção da curva de Mott-Schottky, vide Figura 51.

Figura 51. Análise de Mott Schottky para os filmes produzidos com 0% e 5% de Nióbio com determinação do potencial de banda plana



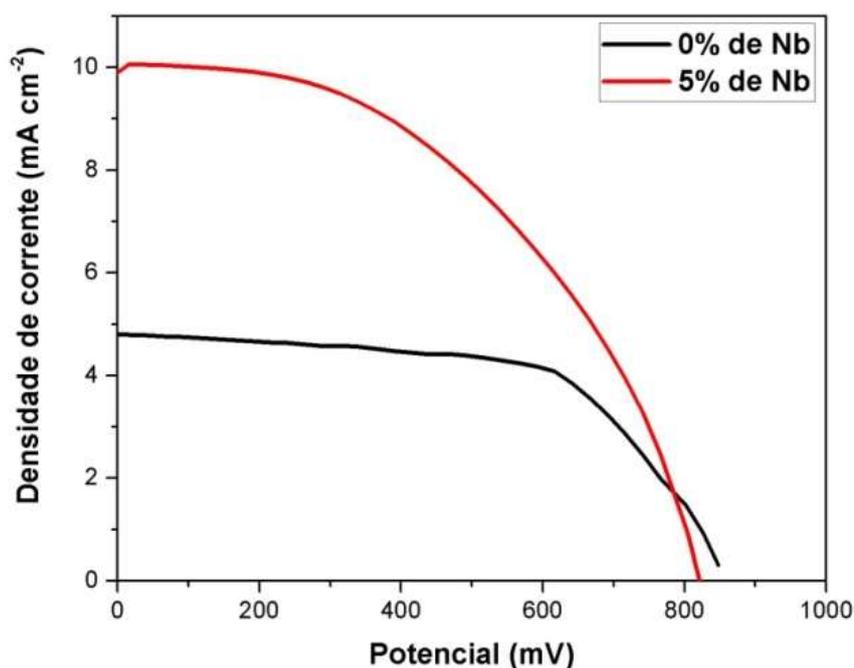
As medidas de Mott-Schottky podem ser utilizadas para determinação do potencial de banda plana. Para o TiO_2 puro, obteve-se um $E_{BP} = -0,495 \text{ V}$ e para o óxido dopado, um deslocamento positivo de E_{BP} conduziu a um valor de $E_{BP} = -0,419 \text{ V}$. Este comportamento, mostra uma maior diferença energética entre o E_F e a banda LUMO do eletrólito, conseqüentemente caracterizando uma maximização do processo de injeção eletrônica causado pelo Nióbio, Sabe-se também que o E_F exerce influência sobre a determinação do E_{ca} , desse modo, pode-se aferir que as variações nos valores de potenciais encontrados são característicos de tal comportamento (KUNDU *et al.*, 2017; LV *et al.*, 2018).

Assim, além da influência nos processos de condução do filme, as modulações na interfase anódica da célula também exercem influência nos resultados eletroquímicos apresentados.

5.7. Análise eletroquímica da célula produzida com as partículas processadas

Na Figura 52 é demonstrado a curva j-E para a célula solar produzida com a partícula aperfeiçoada, em comparação com o óxido de TiO₂ 100%.

Figura 52. Curvas j-E para as células de 0% de Nióbio e 5% de Nióbio pós-tratamento no moinho de bolas



Verifica-se na Figura 52, que a célula aperfeiçoada apresenta uma densidade de corrente máxima próximo a $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ ($j_{cc} = 10,065 \text{ mA cm}^{-2}$; $E_{ca} = 0,821 \text{ V}$; $FF = 0,471$ sob $P_e = 60 \text{ mW cm}^{-2}$), valor superior ao encontrado para utilização das partículas sem tratamento. As reduções do tamanho das partículas e do cristalito podem aumentar a quantidade de corante adsorvido, potencializando o número de elétrons injetados e fornecer maiores valores de j e η ($\eta = 6,49 \pm 0,27$) (HAGFELDT *et al.*, 2010).

Para verificação da influência da partícula dopada e tratada em uma célula solar híbrida, as mesmas foram sensibilizadas com o polímero P3HT e os resultados eletroquímicos encontram-se a seguir.

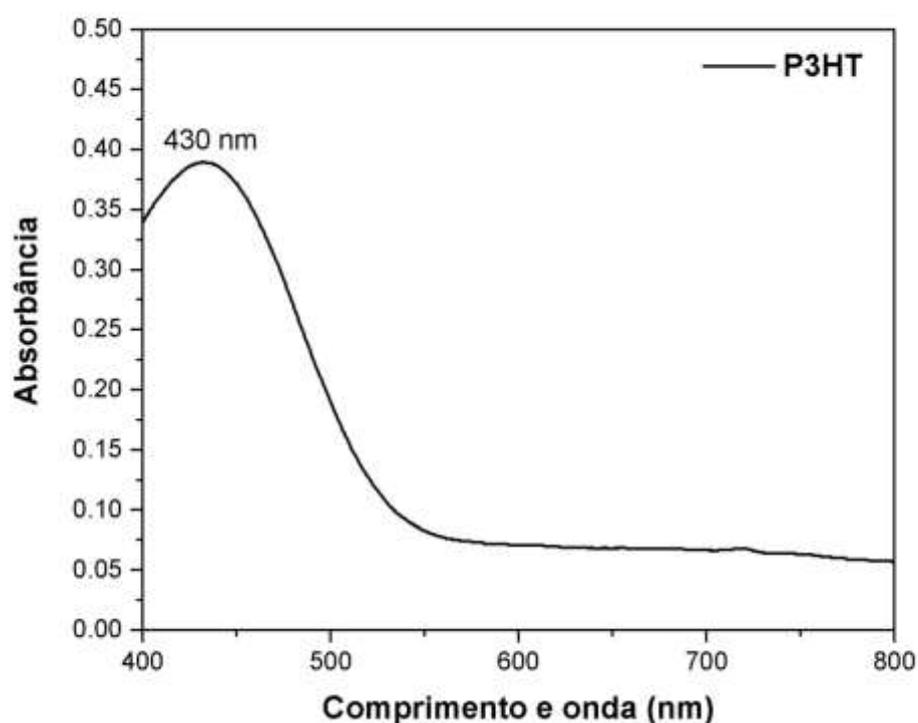
5.8. Produção de uma célula solar híbrida

Nesta seção é descrito a caracterização de uma célula solar híbrida, sensibilizada com o polímero P3HT.

5.8.1 Caracterização do Polímero

Na Figura 53, é demonstrado no espectro de absorção para o polímero P3HT em tolueno.

Figura 53. Espectro na região UV-Vis para o polímero P3HT



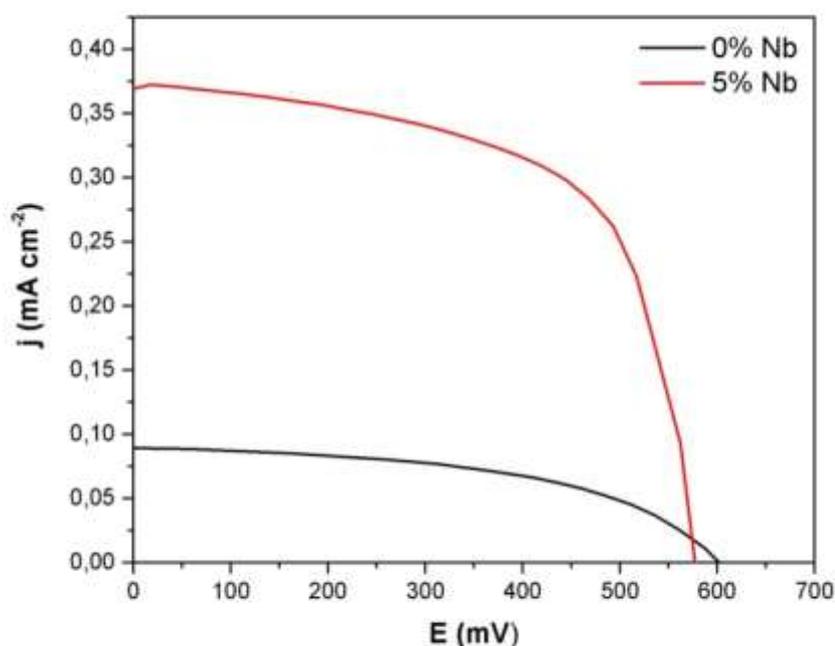
Verifica-se que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ para o polímero dá-se em um comprimento de onda equivalente a 430 nm. Nessa região, é possível que o elétron presente no orbital HOMO migre para a banda do orbital LUMO e conseqüentemente seja injetado ao óxido semiconductor. Tal característica é significativa para a utilização em uma célula híbrida, pois 430 nm equivale a região visível do espectro eletromagnético, onde o espectro solar apresenta maior radiação (CARVALHO; CALVETE, 2010).

Em comparação com os corantes comerciais derivados de rutênio, o P3HT apresenta apenas uma região de absorção, por isso espera-se uma eficiência de fotoconversão limitada. A seguir, encontram-se os resultados para caracterização da célula híbrida.

5.8.2 Caracterização eletroquímica da célula

Na Figura 54, encontram-se as curvas j-V para a CSH produzida com 0% de Nb e 5% de Nb.

Figura 54. Curvas j-V para a CSH com 0% de Nb e 5% de Nb



Verifica-se na Figura 54, que a amostra contendo 5 % de Nb também apresenta valores de corrente ($j = 0,3279 \pm 0,0627$) maiores do que as comparadas nas condições de 100% de TiO_2 ($0,0898 \pm 0,001$), comprovando a potencialização do sistema ao se utilizar nióbio na composição. Os parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros fotoeletroquímicos para as CSH com 0% de Nb e 5% de Nb

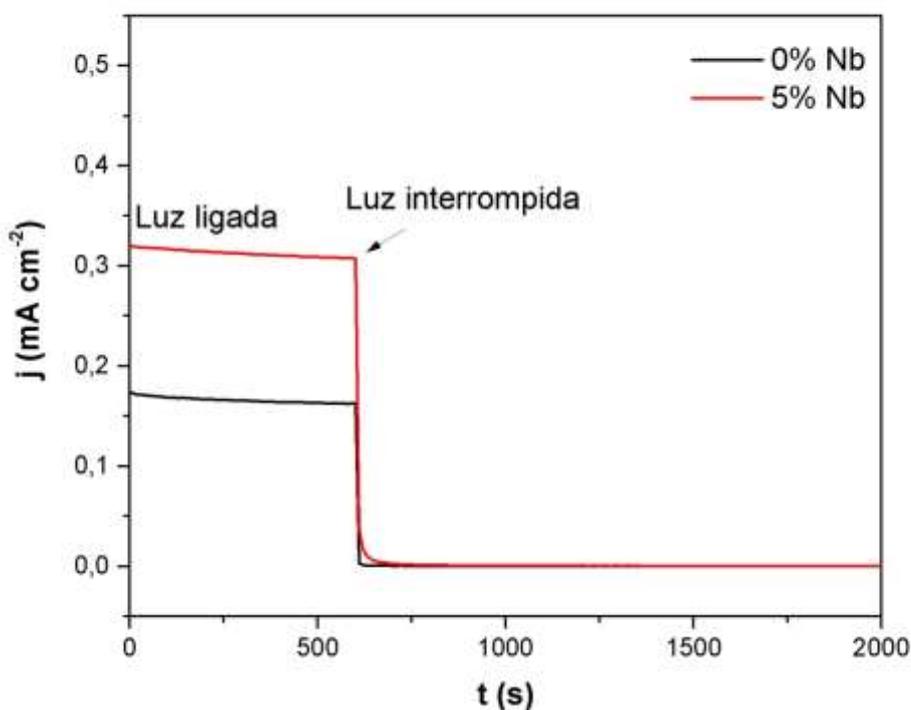
	E_{ca} (V)	j_{sc} (mA cm^{-2})	FF	η (%)
0% de Nb	$0,600 \pm 0,002$	$0,0898 \pm 0,0010$	$0,508 \pm 0,001$	$0,0273 \pm 0,0002$
5% de Nb	$0,572 \pm 0,006$	$0,3279 \pm 0,0627$	$0,566 \pm 0,001$	$0,1064 \pm 0,0214$

Nota-se que a redução do potencial da célula e o aumento da corrente, após a inserção do Nb manteve-se, também para a CSH, comprovando as mudanças causadas na estrutura final do óxido, que influencia os parâmetros foto-eletroquímicos dos dispositivos. Tais parâmetros foto-eletroquímicos apresentam-se reduzidos para a célula

híbrida, quando comparado uma CSSC. Todavia, sua aplicação é viável devido ao custo de produção do fotossensibilizador (MAIA *et al.*, 2016).

Na Figura 55 são demonstrados as curvas cronoamperométricas para os sistemas, onde luz com 600 segundos de medida foi interrompida.

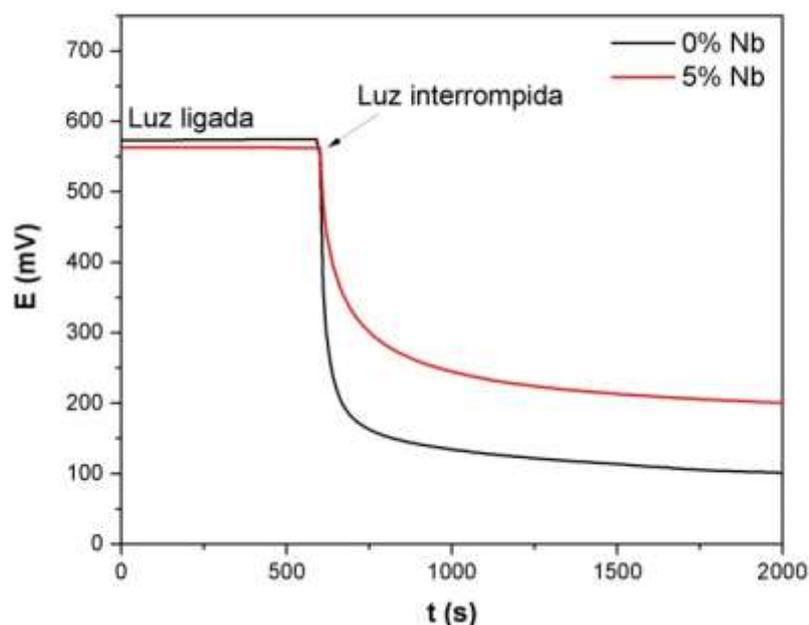
Figura 55. Cronoamperometria com luz e sem luz para as células sensibilizadas com P3HT, com 0% de Nb e 5% de Nb (m/m)



Nota-se na Figura 55, que a célula contendo 5% de Nb, apresentou maior densidade de corrente ($j = 0,32 \text{ mA cm}^{-2}$), quando comparado ao TiO_2 puro ($0,17 \text{ mA cm}^{-2}$), comprovando que o Nb pode aperfeiçoar a capacidade de extração de carga no material transportador de elétrons (ETL) (DUFFY *et al.*, 2000).

A elevação dos valores de corrente pode estar relacionada a quantidade de polímero adsorvido, que influencia na quantidade de carga sendo injetada para o ETL, ou pela facilidade que as cargas apresentam ao serem inseridas, sendo por menores tempos de coleta, ou maiores tempos de recombinação. Para uma confirmação detalhada dos processos de recombinação, na Figura 56 é apresentado a técnica de decaimento de potencial.

Figura 56. Potencial do circuito aberto em função do tempo, para a CSH com 0% de Nb e 5% de Nb

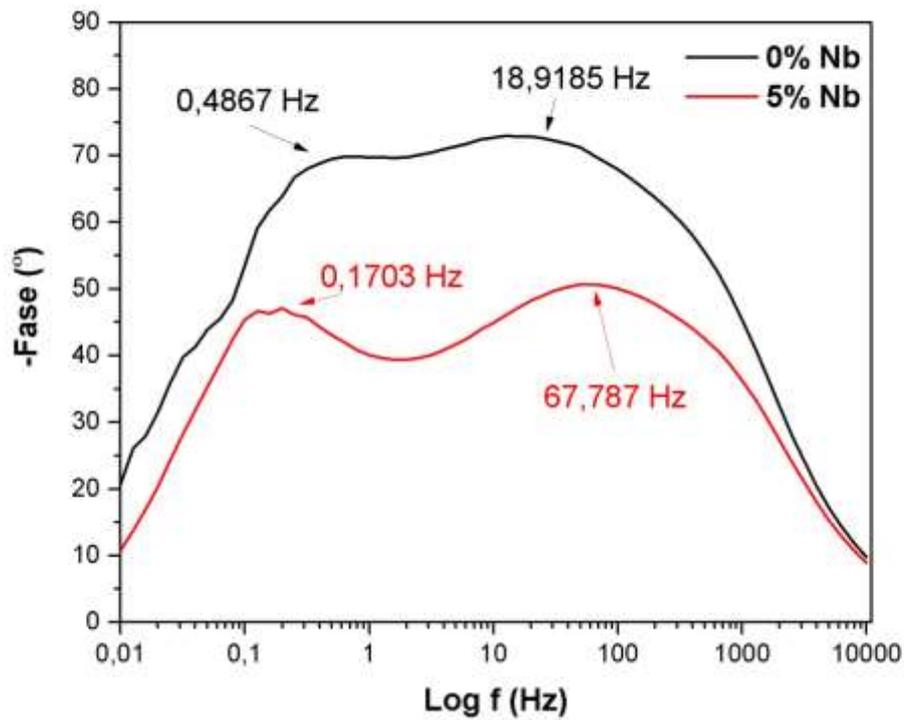


Verifica-se na Figura 56 que a célula produzida com 5% de Nb apresentou um leve deslocamento dos valores de potenciais, condizentes com um deslocamento do nível de Fermi. O decaimento de potencial também é extensamente aplicado para uma análise qualitativa do tempo de vida eletrônico da célula, sendo t_e calculado pela Equação 12 (MUHAMMAD *et al.*, 2017).

$$t_e = -\frac{K_b T}{e} \left(\frac{dE_{ca}}{dt} \right)^{-1} \text{ (Equação 12)}$$

Observa-se também, que a célula contendo Nb apresenta um maior tempo de recuperação após o sistema ser deslocado do potencial do circuito aberto (luz interrompida) que caracteriza uma diminuição nas reações de recombinação na interfase $\text{TiO}_2/\text{Eletrólito}$. (AMARAL *et al.*, 2017; MATOS; AMARAL; MURAKAMI, 2019). As medidas de EIE (Figura 57), via diagrama de Bode suportam a discussão apresentada.

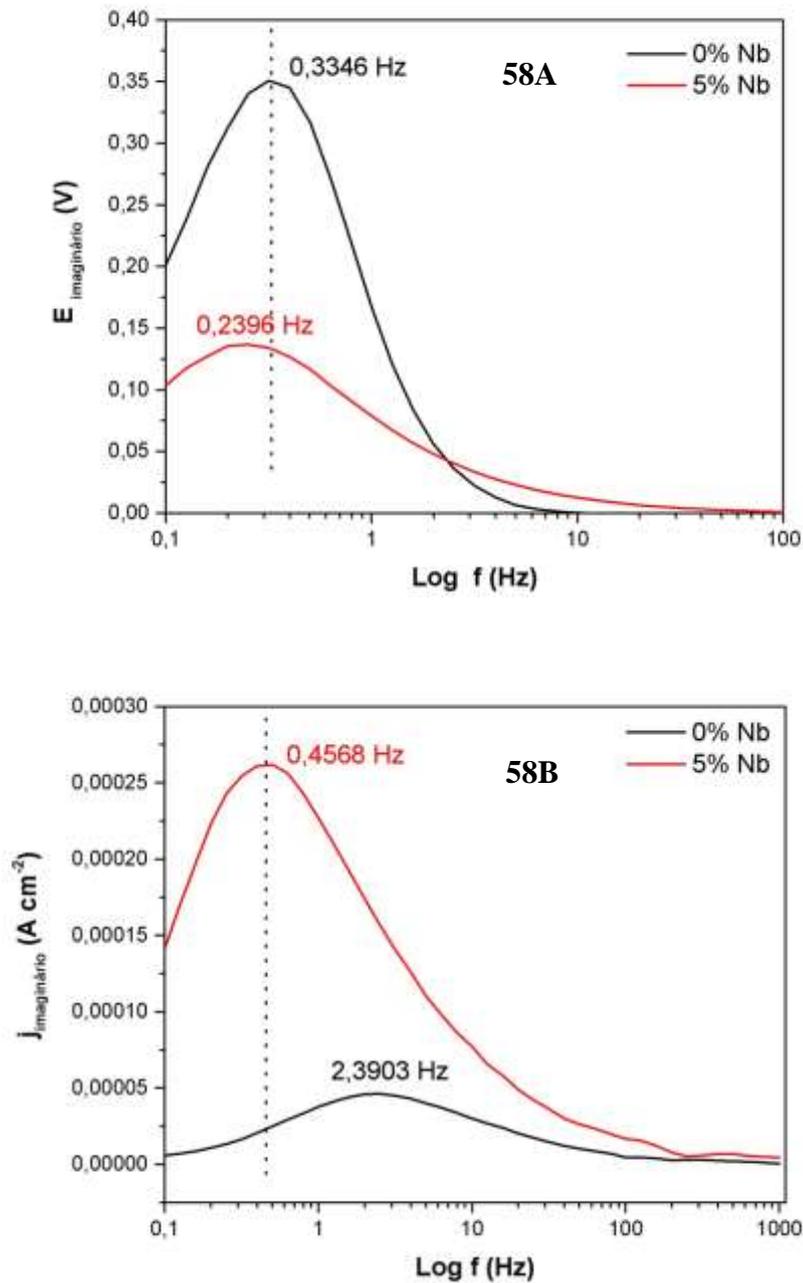
Figura 57. Diagrama de Bode para as células sensibilizadas com P3HT, com 0% de Nb e 5% de Nb



A primeira constante de fase no diagrama de Bode é característico dos processos que ocorrem na interface FTO/TiO₂/eletrólito enquanto a segunda relacionada aos processos de transferência de carga no contra eletrodo (GUIMARAES *et al.*, 2017). Verifica-se que para a célula contendo Nb, com relação ao ombro de menor frequência, que houve um deslocamento para menores valores de frequência (0,1703 Hz) enquanto a célula contendo apenas TiO₂ apresentou um ombro na região próxima a 0,4868 Hz. Menores valores de frequência caracterizam processos com maior tempo de resposta, ou seja, a recombinação é desacelerada (ZANONI; AMARAL; NEYDE Y, 2014). Outra verificação dá-se pelos menores valores de ângulo de fase encontrados para as células com Nióbio, caracterizando filmes menos resistivos que consequentemente apresentam melhor capacidade de transportar carga.

Diante do exposto, as técnicas de IMVS e IMVS foram realizadas, para cálculo do tempo de vida eletrônico e do tempo de coleta dos sistemas analisados.

Figura 58. IMVS em A e IMPS em B para as células sensibilizadas com P3HT, com 0% de Nb e 5% de Nb



Usando as Equações 8 e 9 são obtidos $\tau_c = 0,4759$ para o TiO_2 e $\tau_c = 0,6645$ para 5%Nb-TiO₂. Para os valores de τ_c , $\tau_c = 0,0666$ s para o TiO_2 e $\tau_c = 0,3486$ para 5%Nb-TiO₂. Os tempos encontrados mostram a redução das velocidades de transporte dos elétrons na célula, em concordância como visto nas caracterizações das CSSC.

5. CONCLUSÕES

Óxidos de TiO₂,Nb foram produzidos e caracterizados pela metodologia Pechini. Os estudos mostraram que a utilização de C₁₂H₂₈O₄Ti e TiCl₃ geram óxidos de TiO₂ na fase anatase com forma irregular, enquanto o precursor K₂TiF₆ gera majoritariamente TiO₂ na fase rutilo em formato de agulhas. Com relação ao tamanho das partículas, o precursor C₁₂H₂₈O₄Ti é capaz de gerar partículas de menor tamanho, com raios hidrodinâmicos próximos a 184,3 nm e de superior área superficial. Nos difratogramas de raios X, concluiu-se que o nióbio quando presente no ambiente reacional potencializa o crescimento da fase rutilo do TiO₂ e independente da concentração, influencia positivamente no aumento do tamanho do raio hidrodinâmico das partículas. Nas diversas concentrações de Nb adicionadas, a porcentagem de 5% (m/m) foi a que acarretou um valor de *band gap* mais próximo ao TiO₂ anatase, E_{gap} = 3,15 eV e a diminuição deste, com relação ao óxido com 100% de TiO₂ é devido a existência de novos estados criados abaixo da banda de condução.

Os óxidos sintetizados de TiO₂,Nb foram perfeitamente aplicados e caracterizados em um sistema fotovoltaico. O dispositivo desenvolvido com 5% de Nb (m/m) apresentou uma $\eta = 5,43\%$, com $j_{cc} = 6,34 \text{ mA cm}^{-2}$, cerca de 16 vezes mais eficiente que a célula com TiO₂ puro. Condições maiores que 5% de Nb (m/m) na composição do TiO₂ depreciam as propriedades dos módulos fotovoltaicos, primeiramente devido ao fato que em grandes quantidades o Nb perpassa as propriedades do TiO₂ em segundo, devido ao possível fato que o Nb se apresenta em diferentes estados de oxidação que dificultam o mecanismo de transporte eletrônico.

Os estados de armadilhamento diminuem o efeito de recombinação na célula, todavia também afetam o processo de transporte, visto que as células com Nb apresentaram maiores valores de τ_c e τ_r quando comparadas ao óxido puro.

O processamento no moinho de bolas foi eficiente na redução do tamanho das partículas, obtendo para as partículas de TiO₂ + 5%Nb (m/m), obtendo valores de 54,51 nm que eficientemente acarretaram uma melhora no transporte eletrônico da CSSC, potencializando os valores de η para 6,49%.

Baseado nos difratogramas de raios X e fotoluminescência pode-se afirmar a dopagem substitucional do Nb⁺⁵ no Ti⁺⁴. Além da criação de estados de armadilhamento

abaixo da BC, o Nb modula o potencial de banda plana para valores mais positivos, facilitando o processo de injeção do fotossensibilizador.

Em uma célula solar híbrida, a utilização do Nb também foi efetiva em comparação ao TiO₂ puro, gerando um dispositivo com $\eta = 0,10\%$, $E_{ca} = 0,572 \text{ V}$ e $j_{cc} = 0,3279 \text{ mA cm}^{-2}$.

6. REFERÊNCIAS

ABDUL RANI, Rozina *et al.* Highly ordered anodized Nb₂O₅ nanochannels for dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, v. 40, n. February 2016, p. 20–23, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Energia Solar. *Atlas de Energia Elétrica do Brasil*, p. 243, 2005. Disponível em: <[http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-energia_solar\(3\).pdf](http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-energia_solar(3).pdf)>.

AGNALDO, J S; CRESSONI, J C. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. p. 77–84, 2006.

AHMADI, Shideh *et al.* The Role of Physical Techniques on the Preparation of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*, 2014.

AKO, Rajour Tanyi *et al.* DSSCs with ZnO@TiO₂ core-shell photoanodes showing improved Voc: Modification of energy gradients and potential barriers with Cd and Mg ion dopants. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 157, p. 18–27, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2016.05.009>>.

AL-ALWANI, Mahmoud A.M. *et al.* Dye-sensitised solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 65, p. 183–213, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.045>>.

ALDRICH. *Aldrich*. Disponível em: <[https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=Di-tetrabutylammonium+cis-bis%28isothiocyanato%29bis%28%2C2'-bipyridyl-4%2C4'-dicarboxylato%29ruthenium%28II%29&interface=Product Name&N=0+&mode=mode matchpartialmax&lang=pt®ion=BR&focus=productN=0 2200](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=Di-tetrabutylammonium+cis-bis%28isothiocyanato%29bis%28%2C2'-bipyridyl-4%2C4'-dicarboxylato%29ruthenium%28II%29&interface=Product+Name&N=0+&mode=mode+matchpartialmax&lang=pt®ion=BR&focus=productN=0+2200)>. Acesso em: 15 jul. 2019.

ALMEIDA, I.J.L. *ANÁLISE DA GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA ATRÁVES DA BIOMASSA DA CANA-DE-AÇÚCAR: UM ESTUDO DE CASO*. 2018. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.

AMARAL, Ronaldo C *et al.* *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*

Natural sensitizers for DSCs improved with nano-TiO₂ compact layer. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, v. 346, p. 144–152, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.046>>.

ARBIOL, J *et al.* Effects of Nb doping on the TiO₂ anatase-to-rutile phase transition Effects of Nb doping on the TiO₂ anatase-to-rutile phase transition. v. 853, 2002.

BACCARO, Alexandre; GUTZ, Ivano. Fotoeletrocatalise Em Semicondutores: Dos Princípios Básicos Até Sua Conformação À Nanoescala. *Química Nova*, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2017.

BATTAGLIA, Corsin; CUEVAS, Andres; DE WOLF, Stefaan. High-efficiency crystalline silicon solar cells: Status and perspectives. *Energy and Environmental Science*, v. 9, n. 5, p. 1552–1576, 2016.

BLAKERS, Andrew *et al.* High Efficiency silicon solar cells. *Energy Procedia*, p. 1–10, 2013.

BRAGA, A. N. S. *et al.* Influência do tipo de solvente na síntese de mulita pelo método Pechini. *Cerâmica*, v. 65, n. 375, p. 388–393, 2019.

BRONZATI, Fabricio Luiz; NETO, Alfredo Iarozinski. Matrizes energéticas no Brasil: cenário 2010-2030. *Xxviii Encontro Nacional De Engenharia De Produção*, 2008. , p. 1–15 Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2008_TN_STO_077_541_11890.pdf>.

CALLISTER, William. *Ciência e Engenharia de Materiais- Uma Introdução*. [S.l.: s.n.], 1985.

CARLOS, Ä; LUIS, Washington; VARELA, J A. Influence of heat treatment on the optical properties of SnO₂: Sb thin flms deposited by dip coating using aqueous solution. *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, v. 3, p. 403–408, 2002.

CARVALHO, E F A; CALVETE, M J F. Solar energy: past, present... a whole future. *Rev. Virtual Quim.*, v. 2, n. Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 192–203, 2010. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/89/134>>.

CHAMANZADEH, Z.; NOORMOHAMMADI, M.; ZAHEDIFAR, M. Enhanced photovoltaic performance of dye sensitized solar cell using TiO₂ and ZnO nanoparticles

on top of free standing TiO₂ nanotube arrays. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 61, n. January, p. 107–113, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.01.006>>.

CHEM, J Mater *et al.* Highly porous TiO₂ films for dye sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, p. 14254–14261, 2012.

CORREIA, E.S; DANTAS, J.M; ANDRADE, J.E. Considerações acerca dos conceitos de condutores, isolantes e semicondutores nos livros de Ensino Médio sob um olhar da teoria de bandas de energia. *Scientia Plena*, v. 13, 2017.

DAMBOURNET, Damien; BELHAROUAK, Ilias; AMINE, Khalil. Tailored preparation methods of TiO₂ anatase, rutile, brookite: Mechanism of formation and electrochemical properties. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 3, p. 1173–1179, 2010.

DIAS, B.V. *et al.* Photoelectrochemical Behavior of the Cell FTO/TiO₂/CeO₂/N719 Obtained from the Pechini and Precipitation of Cerium Oxide Methods. *Journal of Electronic Materials*, v. 47, n. 9, 2018.

DIAS, Bianca Vanjura. *Produção e caracterização de células solares sensibilizadas por corante: FTO/TiO₂/CeO e FTO/TiO₂/ZrO₂*. 2020. 3–4 f. 2020.

DIAS, Bianca V *et al.* Photoelectrochemical Behavior of the Cell FTO/TiO₂/CeO₂/N719 Obtained from the Pechini and Precipitation of Cerium Oxide Methods. *Journal of Electronic Materials* 2018 47:9, v. 47, n. 9, p. 5556–5563, 2018. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-018-6465-5>>.

DIMESSO, Lucangelo. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, 2016.

DUFFY, N. W. *et al.* A novel charge extraction method for the study of electron transport and interfacial transfer in dye sensitised nanocrystalline solar cells. *Electrochemistry Communications*, v. 2, n. 9, p. 658–662, 2000.

EICHLER, Paulo *et al.* Revisão. *Química Nova*, v. 38, n. 6, p. 828–835, 2015.

FAZLI, F. I.M. *et al.* Dye-sensitized solar Cell using pure anatase TiO₂ annealed at different temperatures. *Optik*, v. 140, p. 1063–1068, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.04.027>>.

FILIPICĀ, Miha *et al.* Analysis of electron recombination in dye-sensitized solar cell.

Current Applied Physics, v. 12, n. 1, p. 238–246, 2012.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical Photolysis of Water at semiconductor electrode. *Nature*, v. 238, n. 5358, p. 38–40, 1972.

GHANN, William *et al.* Fabrication, Optimization and Characterization of Natural Dye Sensitized Solar Cell. *Scientific Reports*, v. 7, n. December 2016, p. 1–12, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep41470>>.

GÓMEZ, J.M. Rodríguez *et al.* A irradiância solar: conceitos básicos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 40, n. 3, 2018.

GONCALVES, Agnaldo De Souza *et al.* The effects of ZnGa₂O₄ formation on structural and optical properties of ZnO : Ga powders. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, p. 1330–1334, 2006.

GRATZEL, M. Photoelectrochemical Cells. *Nature*, v. 414, n. October 1960, 2001.

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

GUIMARAES, Robson R. *et al.* Electrostatic blocking barrier as an effective strategy to inhibit electron recombination in DSSCs. *Electrochimica Acta*, v. 255, p. 92–98, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.096>>.

GUIMARÃES, Robson R. *et al.* Enlightening the synergic effect of anatase/rutile mixtures in solar cells. *Electrochimica Acta*, v. 188, p. 523–528, 2016.

GUIMARAES, Robson R.; PARUSSULO, Andre L.A.; ARAKI, Koiti. Impact of nanoparticles preparation method on the synergic effect in anatase/rutile mixtures. *Electrochimica Acta*, v. 222, p. 1378–1386, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.114>>.

HAGFELDT, Anders *et al.* 2010 ChemReview_Hagfeldt.pdf. p. 6595–6663, 2010.

HALL, R. N. REVIEW PAPER. *Solid state electronics*, v. 24, p. 595–616, 1981.

HELLEIS, Rodrigo. *REVESTIMENTO A BASE DE NIÓBIO E TITÂNIO PARA A PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DO AÇO-CARBONO SAE 1020*. 2019. Universidade Estadual do Centro Oeste, 2019.

JUNIOR, Rui Fernandes P. *Nióbio*. Disponível em:

<<http://www.anm.gov.br/dnpm/sumarios/niobio-sumario-mineral-2014/view>>. Acesso em: 17 jun. 2020.

JUNIOR, Waldir Avansi. Síntese de nanopartículas de óxido de vanádio obtidas pela decomposição de peróxido. *Tese De Doutorado/Ufscar*, 2010.

KALEJI, Behzad Koozegar; SARRAF-MAMOORY, Rasoul; FUJISHIMA, Akira. Influence of Nb dopant on the structural and optical properties of nanocrystalline TiO₂ thin films. *Materials Chemistry and Physics*, v. 132, n. 1, p. 210–215, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.034>>.

KIM, Gyeong Ok; RYU, Kwang Sun. Dynamic response of charge transfer and recombination at various electrodes in dye-sensitized solar cells investigated using intensity modulated photocurrent and photovoltage spectroscopy. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 33, n. 2, p. 469–472, 2012.

KIVAMBE, Maulid; AISSA, Brahim; TABET, Nouar. Emerging Technologies in Crystal Growth of Photovoltaic Silicon: Progress and Challenges. *Energy Procedia*, v. 130, p. 7–13, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.405>>.

KRAWCZAK, Ewelina; ZDYB, Agata. The influence of the dye adsorption time on the DSSC performance. 2019, 2019.

KUNDU, Sumana *et al.* Enhancing the Efficiency of DSSCs by the Modification of TiO₂ Photoanodes using N, F and S, co-doped Graphene Quantum Dots. *Electrochimica Acta*, v. 242, p. 337–343, 2017.

LARSSON, L.F.G. *et al.* Comparative study of TiO₂ and ZnO application in hybrid solar cells using copolymer P3OT/P3MT. *Quimica Nova*, v. 42, n. 3, 2019.

LEE, Jin Wook *et al.* Rutile TiO₂-based perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 24, p. 9251–9259, 2014.

LI, Lu Lin *et al.* Characterisation of electron transport and charge recombination using temporally resolved and frequency-domain techniques for dye-sensitised solar cells. *International Reviews in Physical Chemistry*, v. 31, n. 3, p. 420–467, 2012.

LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 18, n. 4, p. 259–341, 1988.

LOPES, Osmando F. *et al.* Óxidos de Nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua

- aplicação em fotocatalise heterogênea. *Quimica Nova*, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.
- LÜ, Xujie *et al.* Improved-Performance Dye-Sensitized solar cells using Nb-Doped TiO₂ electrodes: Efficient electron Injection and transfer. *Advanced Functional Materials*, v. 20, n. 3, p. 509–515, 2010.
- LUCON, Oswaldo; JOSÉ, Goldemberg. Energias renováveis: um futuro sustentável. *Revista USP*, v. 72, p. 6–15, 2006.
- LV, Yinhua *et al.* Highly crystalline Nb-doped TiO₂ nanospindles as superior electron transporting materials for high-performance planar structured perovskite solar cells. *RSC Advances*, v. 8, n. 37, p. 20982–20989, 2018.
- MAIA, G. A. R. *et al.* Aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares. *Cerâmica*, v. 62, n. 361, p. 91–97, 2016.
- MAIA, Guilherme A.R. *et al.* Influence of zinc oxide morphology in hybrid solar cells of poly(3-octylthiophene). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, n. 8, p. 8271–8278, 2016.
- MAIA, Guilherme Arielo Rodrigues *et al.* Influence of zinc oxide morphology in hybrid solar cells of poly(3-octylthiophene). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, n. 8, p. 8271–8278, 2016.
- MARQUES, Farias Leonel; SELLITTO, Miguel Afonso. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. *Revista Liberato*, v. 12, n. 17, p. 07–16, 2018.
- MATOS, Lais S; AMARAL, Ronaldo C; MURAKAMI, Neyde Y. New LbL-TiO₂/ZnO Compact Films to Improve Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. p. 265–270, 2019.
- MATSUMURA, Michio Hiroshi *et al.* Sintered ZnO Electrode Photocell for conductor electrode | aqueous. *Journal of ceramic association*, v. 87, n. 3, 1978.
- MEEN, Teen Hang *et al.* Effect of TiO₂ nanotubes with TiCl₄ treatment on the photoelectrode of dye-sensitized solar cells. *Nanoscale Research Letters*, v. 7, p. 1–5, 2012.
- MENDONÇA, Luciana. *Consumo de energia deve crescer 4,8% até 2020*. Disponível em: <<https://www.oseletrico.com.br/consumo-de-energia-deve-crescer-48-ate-2020/>>. Acesso em: 12 jun. 2019.

MINUANO, Carlos. *Poluição no ar mata 11 mil por ano em São Paulo*. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 20 dez. 2018.

MUHAMMAD, Niaz *et al.* Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry Photovoltaic performances of DSCs fabricated with a screen-printable TiO₂ - submicrosphere paste. “*Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*”, v. 332, p. 432–439, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.09.020>>.

MUSWAREEN, SK Khaja *et al.* Sol-gel synthesis of pure and TiO₂ doped CdOFePO₄ nanocomposites and investigation of their structural and optical properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 102, n. May, p. 104588, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104588>>.

NAZEERUDDIN, Md K. *et al.* Stepwise assembly of amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cell. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 248, n. 13–14, p. 1317–1328, 2004.

NELSON, R C. Minority Carrier Trapping and Dye Sensitization1. v. 13, n. 1, p. 714–718, 1964.

NHAT, Lung *et al.* Co-sensitization of metal based N719 and metal free D35 dyes : An effective strategy to improve the performance of DSSC. *Optical Materials*, n. September, p. 110589, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110589>>.

NISSFOLK, Jarl *et al.* Recombination and transport processes in dye-sensitized solar cells investigated under working conditions. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 36, p. 17715–17718, 2006.

NREL. *Best research-cell efficiency chart*. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>>. Acesso em: 10 jun. 2021.

NYAMUKAMBA, Pardon *et al.* *Synthetic methods for Titanium Dioxide nanoparticles: A review*. Intech Open, 2018.

O'REGAN, Brian; GRÄTZEL, Michael. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 1991 353:6346, v. 353, n. 6346, p. 737–740, 1991. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/353737a0>>.

PARUSSULO, André Luis Araújo. Conceitos supramoleculares e morfologia interfacial em células solares de TiO₂. 2013. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-09052013-083741/>>.

PAVIA, Donald L. *et al.* *Introdução à Espectroscopia*. 4. ed. [S.l.]: CENGAGE LEARNING, 2010.

PECHINI, M P. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form capacitor.* , 1967

PINTO, Carlos *et al.* Projeto FEUP - Energia Solar. 2015. Disponível em: <https://paginas.fe.up.pt/~projfeup/submit_14_15/uploads/relat_1MIEEC03_1.pdf>.

PRINCE, M. B. Silicon solar energy converters. *Journal of Applied Physics*, v. 26, n. 5, p. 534–540, 1955.

RIBEIRO, Pollyana Caetano *et al.* Synthesis of TiO₂ by the pechini method and photocatalytic degradation of methyl red. *Materials Research*, v. 16, n. 2, p. 468–472, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392013000200023&lng=en&tlng=en>.

RIBEIRO, Rosiani Buonatti *et al.* Generation of Photovoltaic Solar Energy. Evaluation of the Demand Curve with the Insert of Grid-connected Photovoltaic Power System at CINDACTA II, Curitiba-PR, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 61, n. spe, 2018.

ROCHA, Gisele Olímpio; DE ANDRADE, Jailson Bittencourt. *Quim. Nova., Quimica Nova*, v. 36, n. 10, p. 1540–1551, 2013.

ROSARIO, Adriane V. *et al.* Investigation of photocatalytic activity of metal-doped TiO₂ nanoparticles prepared by Pechini method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 64, n. 3, p. 734–742, 2012.

ROSLAN, N. *et al.* Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) greenhouse shading: New insights for solar radiation manipulation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 92, n. April, p. 171–186, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.095>>.

SÁENZ-TREVIZO, Angelica *et al.* Optical Band gap estimation of ZnO nanorods. *Materials Rese*, v. 19, p. 33–38, 2016.

SANTOS, LIDIAINE MARIA DOS; SANTOS. *Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea* *Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea*. 2019. 136 f. 2019.

SAUVAGE, Frédéric *et al.* Dye-Sensitized Solar Cells Employing a. v. 4, n. 8, p. 4420–4425, 2012.

SCHMICKLER, Wolfgang; SANTOS, Elizabeth. *Interfacial Electrochemistry*. 2. ed. [S.l.]: Springer, 2010.

SERGIO ITO, PETER CHEN, PASCAL COMTE, Mohammad Khaja Nazeeruddin *et al.* ito e gratzel-Screen printing pastes.pdf. *Progress in Photovoltaics*, v. 15, p. 603–612, 2007.

SHAIKH, Jasmin S. *et al.* Nanoarchitectures in dye-sensitized solar cells: Metal oxides, oxide perovskites and carbon-based materials. *Nanoscale*, v. 10, n. 11, p. 4987–5034, 2018.

SHELL INTERNATIONAL. Meeting the goals of the Paris agreement (Sky scenario). p. 72, 2018.

SHOCKLEY, William; QUEISSER, Hans J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, v. 32, n. 3, p. 510–519, 1961.

SILVA, Nelton Fidelis Da. *Boletim de conjuntura do setor Energético 2016 02*. . [S.l.: s.n.], , 2016

SMALLEY, Richard E. Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge. *MRS Bulletin*, v. 30, n. 6, p. 412–417, 2005.

SUBALAKSHMI, Kumar; SENTHILSELVAN, Jayaraman. Effect of fluorine-doped TiO₂ photoanode on electron transport, recombination dynamics and improved DSSC efficiency. *Solar Energy*, v. 171, n. July, p. 914–928, 2018.

TOLMASQUIM, Mauricio T.; GUERREIRO, Amilcar; GORINI, Ricardo. Matriz energética Brasileira: Uma prospectiva. *New Studies*, n. 79, p. 47–69, 2007.

TRACTZ, G.T.; MAIA, G.A.R.; DIAS, B.V.; IGNACHEWSKI, F.; *et al.* Evaluation of adsorption and electrochemical study of solar cells produced with TiO₂ and dye extracted from Hibiscus. *Quimica Nova*, v. 41, n. 5, 2018.

TRACTZ, G.T.; MAIA, G.A.R.; DIAS, B.V.; BANCZEK, E.D.P.; *et al.* Influence of deposition methodology and heating treatment on dye sensitized solar cell with natural extract. *Orbital*, v. 10, n. 3, 2018.

TRACTZ, Gideã Taques *et al.* Recombination study of dye sensitized solar cells with natural extracts. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 30, n. 2, 2019.

VIET, A Le *et al.* Nb₂O₅ Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells : Choice of the Polymorph. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 114, p. 21795–21800, 2010.

VIOMAR, A ; *et al.* Influência do Método de Obtenção de Partículas de Nb₂O₅ Empregadas em Células Solares Sensibilizadas por Corante Compostas de TiO₂/Nb₂O₅ Influence of Obtaining Method of Nb₂O₅ Particles Used in Dye Sensitized Solar Cells Consisting of TiO₂ / N. *Rev. Virtual Quim*, v. 8, n. 3, p. 889–900, 2016. Disponível em: <<http://rvq.s bq.org.br>>.

VIOMAR, A. *et al.* Influence of Obtaining Method of Nb₂O₅ Particles Used in Dye Sensitized Solar Cells Consisting of TiO₂/Nb₂O₅. *Revista Virtual de Química*, v. 8, n. 3, 2016.

VIOMAR, Aline. *Desenvolvimento e caracterização de célula solar sensibilizada por corantes compostos de TiO₂ e Nb₂O₅*. 2018. Unicentro, 2018.

VIOMAR, Aline. *Estudo das variáveis da produção de Biodiesel*. 2013. Unicentro, 2013.

VIOMAR, Aline *et al.* Influência do Método de Obtenção de Partículas de Nb₂O₅ Empregadas em Células Solares Sensibilizadas por Corante Compostas de TiO₂ /Nb₂O₅. *Revista Virtual de Química*, v. 8, n. 3, p. 889–900, 2016.

VITORETI, Ana Beatriz F *et al.* Artigo Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares. v. 9, n. 4, 2017.

VORKAPIC, Danijela; MATSOUKAS, Themis. Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 11, p. 2815–2820, 2005.

WOLFGANG SCHMICKLER; SANTOS, Elizabeth. *Interfacial Electrochemistry Komplet.*, 2010.

XIANG, Peng *et al.* Improved performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar

cells based on iodine-doped TiO₂ spheres photoanodes. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 741, p. 1142–1147, 2018.

YANG, Jun Hyuk *et al.* Characteristics of the dye-sensitized solar cells using TiO₂ nanotubes treated with TiCl₄. *Materials*, v. 7, n. 5, p. 3522–3532, 2014.

ZANONI, Kassio P.S.; AMARAL, Ronaldo C.; NEYDE Y, Murakami Ilha. All-Nano-TiO₂ Compact Film for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS applied materials & interfaces*, v. 6, p. 10421–10428, 2014.

ZHANG, Jing *et al.* Effect of Cerium Doping in the TiO₂ Photoanode on the Electron Transport of Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, p. 19182–19190, 2012.

ZHANG, Lei; COLE, Jacqueline M. Anchoring groups for dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 7, n. 6, p. 3427–3455, 2015.

ZHU, H *et al.* Investigation of Mo: Na related back contacts for the application in Cu(In, Ga)Se₂ thin films solar cells. *Solid state electronics*, v. 157, p. 48–54, 2019.

7. CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS GERADAS DURANTE O DOUTORADO



Revista Virtual de Química

ISSN 1984-6835

Artigo

Células Solares Sensibilizadas por Corante (CSSC): Perspectivas, Materiais, Funcionamento e Técnicas de Caracterização

Tractz, G. T.; Dias, B. V.; Banczek, E. P.; da Cunha, M. T.; Alves, G. J. T.; Rodrigues, P. R. P.*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (3), 748-774. Data de publicação na Web: 28 de Maio de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>

Dye Sensitized Solar Cells (DSSC): Perspectives, Materials, Functioning and Characterization Techniques

Abstract: Human development is related to the discoveries of new energy sources. On the other hand, these search led to several climate changes and damages to environment, which became the concern of the century. Global Warming, acid rain, ozone layer depletion and others environmental problems lead to alternative energy methods. Solar cell is one of the most promissors devices to reduce the burning of fossil fuels, due to the use of an inexhaustibility energy source. The Dye sensitized solar cells (DSSC) with low cost, good efficiency and easy fabrication, discovered by Grätzel and co-workers, has received much attention as the reason of. These devices are produced by the use of a semiconductor material, a dye with a good molar coefficient absorption, a redox mediator and a material reduction with catalic activity. The most varied electrochemical characterization methodologies have been applied to understand the operation of these systems. This paper presents a review in the field of DSSC, the materials used, the working principles, the major advances in devices fabrication which have been developed, and the most used characterization measurements.

Keywords: Grätzel cells; characterization measurements; efficiency; photovoltaic devices.

Resumo

O desenvolvimento humano está relacionado com a descoberta de novas fontes de energia. Por outro lado, esta busca conduziu a severas mudanças climáticas e danos ao meio ambiente, que acabou sendo o foco de pesquisa do século. Aquecimento global, chuva ácida, depleção da camada de ozônio dentre outros problemas ambientais, conduziram ao desenvolvimento de metodologias alternativas de energia. A célula solar é um dos dispositivos mais promissores para a redução da queima de combustíveis fósseis, por utilizar um recurso energético inesgotável. Células solares sensibilizadas por corante (CSSC), desde descobertas por Grätzel e colaboradores, tem apresentado grande foco de estudo, devido ao baixo custo de produção, boa eficiência e fácil produção. Estas, são fabricados pelo uso de um material semiconductor, um corante com alto coeficiente de extinção molar, um intermediador de cargas e um material com atividade catalítica. As mais variadas metodologias eletroquímicas de caracterização vêm sendo utilizadas para entender o princípio operacional destes dispositivos. Neste trabalho é apresentado uma revisão no campo das CSSC, os materiais utilizados, o princípio operacional, os avanços tecnológicos e as mais diversas técnicas de caracterização utilizadas.

Palavras-chave: Células de Grätzel; medidas de caracterização; eficiência; dispositivo fotovoltaico.

* Universidade Estadual do Centro Oeste, Departamento de Química, Rua Simeão Camargo Varela de Sá 3, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

 prrodrigues@mail.com.br
DOI:10.21577/1984-6835.20200060



Nb₂O₅ synthesis and characterization by Pechini method to the application as electron transport material in a solar device

Gideia Taques Tractz^{a,*}, Felipe Staciaki da Luz^b, Sandra Regina Masetto Antunes^b,
Everson do Prado Banczek^a, Maico Taras da Cunha^a, Paulo Rogério Pinto Rodrigues^a

^a Universidade Estadual do Centro-Oeste, Campus Colégio, Department of Chemistry, Síntese Vereki de Sô Street, 93 – Vila Carl, 85040-680 Guarapuava, Paraná, Brazil

^b Universidade Estadual de Ponta Grossa, Campus Uvaranas, Avenida General Carlos Cavalcanti, 4748, 84030-900 Uvaranas, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Dye-cell
Niobium
Electron transport layer
EIS
IMVS
Electron lifetime determination

ABSTRACT

Renewable energy methodologies are the key to a sustainable future. PV technology has been raised as one of the most promisor alternatives for energy conversion, due to the use of an inexhaustible source. The third generation of solar devices, present in composition a semiconductor oxide, that work as electron transport material (ETL), receiving and transporting the electron from a photosensitive molecule. TiO₂ performs with efficiency the role of ETL in solar devices, nevertheless, since of the higher cost, other oxides have been studied, as Nb₂O₅. This work aims to synthesized Nb₂O₅ by Pechini methodology and applied it as ETL in a solar device. The techniques performed in particle characterization were Scanning Electronic Microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). To verify the capability of transport electrons, the electrochemical measurements were applied to V_{oc}/J_{sc} decay, J–V curves, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), and Intensity Modulate Photovoltage Spectroscopy (IMVS). The results showed Nb₂O₅ synthesized in orthorhombic phase able to produce a photosensitive dye-solar device with $j = 4.18 \text{ mA cm}^{-2}$, $V = 825 \text{ mV}$, $FF = 0.4$, $PCE = 1.38\%$ with slow recombination rate when compare to TiO₂ dye-solar cell. The IMVS and EIS technique present the same accuracy to electron lifetime determination which is confirmed by the τ -test performed.

1. Introduction

TiO₂ is the most used semiconductor oxide applied in third generation of solar devices (Guimaraes et al., 2016; Paulo et al., 2020). Hybrid solar cells (Larsson et al., 2019), dye-sensitized solar cells (Hegazy et al., 2016), and perovskite solar cells (Sivakumar et al., 2019) requires the use of an electron transport material (ETL) and TiO₂ efficiently performs the purpose. However, some characteristics such as inefficient charge transportation and higher charge recombination at the TiO₂/electrolyte interface lead the research of other semiconductor oxides (Viet et al., 2010; Wall and Jose, 2019).

Wu and co-workers (Wu et al., 2007) related the use of ZnO nanowires application sensitized with commercial N3 dye, reaching a photoconversion energy efficiency (PCE) of 0.73% with improved recombination rate due to surface trap density. SnO₂ nanotubes also demonstrated electron transportation capacity, with a PCE of 1.06%, however, with a poor FF value of 0.27 (Desai et al., 2013). Mahalingam and co-workers (Mahalingam et al., 2015) synthesized and applied

In₂O₃ in a solar device with PCE of 1.54% with a low recombination rate when produced with films annealed at 450 °C. Also is demonstrated in literature bioanodes productions and applications, which has been able to facilitate the electron transportation in some films (Inamuddin et al., 2016; Perveen et al., 2018).

Niobium pentoxide (Nb₂O₅) is an alternative material to be used as ETL in photovoltaic devices. It has chemistry stability, considerable photocatalytic activity with a gap in the order of 3.1–4.0 eV (Lopes et al., 2015). In perovskite solar cells, it was produced under FTO by sputtering, using a Nb target, generating an amazing device with a photocurrent of 21.77 mA cm⁻² (Fernandes et al., 2019). In a dye cell, sensitized with N3, Nb₂O₅ was able to produce a solar system with 1.92% of energy conversion, when used in the monoclinic phase prepared by electrospinning with niobium ethoxide precursor (Viet et al., 2010).

There are several methods to nanoparticles production, such as hydrothermal, precipitation, spray pyrolysis, oxidation, sol-gel, and others (Tulinski and Jurczyk, 2017). Pechini method is a route derived from sol-gel and can be characterized by the production of metallic citrate

* Corresponding author.

E-mail addresses: gideia.tractz@hotmail.com, ppredrigues@unicentro.br (G. Taques Tractz).

<https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.01.028>

Received 7 October 2020; Received in revised form 11 January 2021; Accepted 13 January 2021

0038-092X/© 2021 International Solar Energy Society. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Síntese e aplicação de TiO₂ em células solares: uma análise da proporção de isopropóxido de titânio

(Synthesis and application of TiO₂ in solar cells: analysis of proportion of titanium isopropoxide)

G. T. Tractz^{1*}, N. L. Boschen¹, P. R. P. Rodrigues¹

¹Universidade Estadual do Centro Oeste, Grupo de Pesquisa em Eletroquímica,
R. Simeão Varella de Sá 3, 85040-080, Guarapuava, PR, Brasil

Resumo

Células solares sensibilizadas por corante são eficientemente desenvolvidas com TiO₂ na composição. O isopropóxido de titânio, por possuir uma extensa cadeia alcoxí, evita a aglomeração de núcleos metálicos, gerando partículas com tamanho reduzido, tornando-se um precursor ideal para produção do TiO₂. Este trabalho teve como objetivo avaliar a proporção de isopropóxido de titânio na síntese de TiO₂ via metodologia Pechini. As partículas foram caracterizadas via difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espalhamento dinâmico de luz. A célula foi caracterizada por curvas j-V e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados demonstraram que nas proporções testadas não houve mudança significativa de cristalinidade e forma das partículas. Verificou-se que a proporção molar cátion metálico:ácido cítrico de 2:1 apresentou partículas de menores diâmetros, facilitando a adsorção do corante e potencializando os parâmetros fotoeletroquímicos. A caracterização da célula solar nesta condição forneceu eficiência em conversão de energia $\eta = 4,16\% \pm 0,07\%$, densidade de corrente $j = 9,10 \pm 0,09 \text{ mA.cm}^{-2}$ e tempo de vida eletrônico $\tau = 56,98 \text{ ns}$.

Palavras-chave: metodologia Pechini, nanopartículas, energia renovável, células de Grätzel.

Abstract

Dye-sensitized solar cells are efficiently developed with TiO₂ in the composition. Titanium isopropoxide, due to its high organic load, prevents agglomeration of the metal nucleus, generating particles of small size, becoming ideal for TiO₂ synthesis. This paper aimed to evaluate the proportion of titanium isopropoxide in TiO₂ synthesis by Pechini methodology. The particles were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and dynamic light scattering. The cells were characterized by j-V curves and electrochemical impedance spectroscopy. It was demonstrated that the studied proportions had no significant effects on particle crystallinity and shape. It was also observed that metallic cation: citric acid molar proportion of 2:1 presented particles with a smaller size, facilitating the adsorption of the dye by enhancing the photoelectrochemical parameters. The characterization of the solar cell in this condition provided efficiency of energy conversion $\eta = 6,94\% \pm 0,07\%$, current density $j = 9,10 \pm 0,09 \text{ mA.cm}^{-2}$, and electron lifetime $\tau = 56,98 \text{ ns}$.

Keywords: Pechini methodology, nanoparticles, renewable energy, Grätzel cells.

INTRODUÇÃO

A alta demanda por energia aliada à utilização de fontes não renováveis mostra a necessidade da pesquisa e desenvolvimento de novas metodologias de conversão energética. Sistemas fotovoltaicos são dispositivos promissores para a conversão da irradiação solar em eletricidade, pois fazem uso de um recurso inesgotável de energia que é fornecida de maneira gratuita e limpa [1]. Os módulos solares comercializados hoje possuem na composição majoritária silício policristalino de elevada pureza, necessitando que sua produção ocorra em fornos de alta temperatura, elevando

o custo do produto final [2]. Como relatado, o custo destes módulos é aproximadamente US\$ 0,23 por watt gerado [3,4]. Como sistema substituto, foram desenvolvidos os dispositivos de terceira geração, como as células de perovskitas [5], células de pontos quânticos [6] e células solares sensibilizadas por corante, que se destacam com um custo de aproximadamente US\$ 0,50 por quilowatt [7, 8]. Dentre os sistemas de terceira geração desenvolvidos e estudados hoje, a tecnologia mais emergente é a célula de perovskita [5]. No entanto, as mesmas ainda são facilmente degradadas quando entram em contato com o ar atmosférico, impossibilitando sua comercialização como sistemas eficientes produzidos em larga escala. Por outro lado, as células sensibilizadas por corante ainda vêm se mostrando versáteis, estáveis e eficientes, para aplicação em diversos setores, como exemplo em janelas inteligentes, como citado em recente trabalho [9].

*gide.tractz@hotmail.com
@https://orcid.org/0000-0002-4745-657X

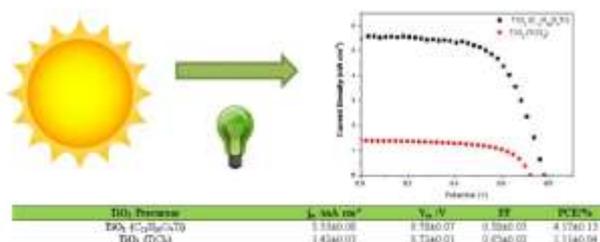
Full Paper | <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v13i2.1446>

TiO₂ Synthesis by Pechini Method and Application in Dye-Sensitized Solar Cells

 Gideã Taques Tractz* ^a, Bianca Vanjura Dias ^a, Guilherme Arielo Rodrigues Maia ^b, and Paulo Rogério Pinto Rodrigues ^a

Dye-sensitized solar cells (DSSC) are devices to solar energy conversion, which present low production costs and high photoelectrochemical stability. The aim of this study was to investigate the synthesis of TiO₂ by Pechini methodology, using C₁₂H₂₀O₄Ti and TiCl₃ as precursors, and their application in solar cell sensitized by N719 dye. The characterization techniques employed were Scanning Electron Microscopy (SEM), UV-VIS Spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), photochronoamperometry, j-V Curves and EIS plots. The results demonstrated a high crystallinity and surface area to particles obtained with C₁₂H₂₀O₄Ti as precursor. The highest photoconversion energy efficiency reached was to TiO₂ using C₁₂H₂₀O₄Ti with PCE= 4.17±0.13% with photoelectrochemical parameters of J_{sc} = 5.53 ±0.08, V_{oc} = 0.78±0.07 FF=0.58±0.05 and less resistive to charge transport with τ_p = 53 ms.

Graphical abstract



Keywords

 Gratzel cells
 Pechini
 PV cells

Article history

 Received 12 November 2019
 Revised 10 March 2021
 Accepted 31 March 2021
 Available online 06 June 2021

Handling Editor: Sergio R. Lázaro

1. Introduction

The search for new energy resources will take the first place in worldwide problems for 2050, in front of polemics issues like poverty, terrorism and water, as shown by Smalley in Materials Matter Journal [1]. This is estimated, due to the high demand required to supply about 9 billion people present in the whole world. However, the great questions are: Do we have enough energy? Are fossil fuels the solution for energy supply? How climate changes affect the search for

new energy resources?

Renewable alternatives that can be applied in energy conversion are the keys to a sustainable future. At this point, solar cells are free pollution devices and it has some advantages as easy installation, maintenance and does not require high investments in transmission lines [2]. On the other hand, the silicon-based solar cells which are the most used system, present a high production cost due to the

^a Universidade Estadual do Centro, Campus Cedeteg, Departamento de Química, Rua Simeão Varela de Sá, 03, Vila Carlí, Guarapuava-PR, Brazil. ^b Universidade Estadual de Londrina, Rodovia Celso Garcia Cid- Pr 445, Km 360, Londrina-PR Brazil. *Corresponding author. E-mail: gide.tractz@hotmail.com