



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**LEONARDO FERREIRA DE PAULA**

**Síntese e caracterização de filmes de óxidos metálicos  
nanoparticulados para aplicação em células solares  
sensibilizadas por corante (DSCs).**

**Uberlândia - MG**

**2014**

**LEONARDO FERREIRA DE PAULA**

**Síntese e caracterização de filmes de óxidos metálicos  
nanoparticulados para aplicação em células solares sensibilizadas por  
corante (DSCs).**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Química da Universidade Federal de Uberlândia para  
obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química de Estado Sólido

Orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio

**Uberlândia - MG**

**2014**



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em  
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 191/PPQUI.

DATA: 29/04/2014

DISCENTE: Leonardo Ferreira de Paula

MATRÍCULA: 11212QMI009

TÍTULO DO TRABALHO: Síntese e caracterização de filmes de óxidos metálicos nanoparticulados para aplicação em células solares sensibilizadas por corante (DSCs).

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Síntese e caracterização de óxidos metálicos nanoparticulados para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos.

Às nove horas do dia vinte e nove de abril do ano dois mil e quatorze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Leonardo Giordano Paterno, da Universidade De Brasília, Renata Cristina de Lima e Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 12 horas e 05 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno

Profª Dra. Renata Cristina de Lima  
IQUFU

Orientador(a): Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio – IQUFU

**Aos meus pais, Maria Aparecida e Carlos  
Alvim, minha noiva Mirelle e meus  
irmãos Guilherme e Carlos pela  
dedicação apoio, carinho e amizade.**

**"Enquanto houver vontade de lutar haverá  
esperança de vencer."**

**Santo Agostinho**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de concluir mais uma etapa de minha vida;

Ao estimado amigo e orientador Professor Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio pela oportunidade, confiança, dedicação e por todos os ensinamentos e experiências compartilhados para que eu tenha alcançado mais essa etapa na minha vida pessoal e profissional;

Um agradecimento especial a minha querida MÃE (*in memoriam*) pelo apoio, carinho, confiança, e principalmente pelo amor durante o curto tempo que estive ao meu lado;

Ao meu pai pelo grande esforço realizado para que eu pudesse ter a melhor educação possível. Meus irmãos pelo apoio e companheirismo;

À minha noiva Mirelle, pelo apoio, carinho, tolerância, amizade, e por sempre acreditar que sou capaz de alcançar tudo aquilo que desejo;

À minha sogra e meu sogro por terem-me "adotado" como um filho;

Às minhas queridas, Tia Zuleide e avó Euripa, por tudo que fizeram por minha mãe, e por tudo o que fazem por mim, meu pai e meus irmãos;

Ao meu querido Tio Edinho, pelos ensinamentos, carinho, confiança, pela força e consideração;

A todos da minha família, tias, tios, primas, primos, cunhadas, e a todos os amigos, pela força;

À Prof(a). Dr(a). Neyde Yukie Murakami Iha pelo importantíssimo apoio dado para a realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado pela ajuda e conhecimentos transmitidos;

Ao Professor Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, por ter me apresentado ao meu orientador;

Ao Prof. Dr. Roberto Paniago, pelas análises realizadas;

A todos os colegas e companheiros de laboratório, pelo apoio, companheirismo e momentos compartilhados nesses 2 anos;

Ao estimado colega Ronaldo Amaral pelo apoio prestado em minhas estadas na USP.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1. Método sol-gel.....	15
2. OBJETIVOS.....	19
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	20
3.1. Preparação dos sóis dos óxidos .....	20
3.2. Aparelhagens e técnicas experimentais .....	21
3.3. Tratamento dos dados .....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
4.1. Preparação das nanopartículas de óxidos metálicos e produção dos filmes de automontagem .....	28
4.2. Caracterização dos filmes .....	35
4.3. Aplicação como camada de contato/bloqueio em DSCs .....	42
5. CONCLUSÕES.....	53
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	55
7. APÊNDICE .....	64

## Resumo:

Neste trabalho foram preparados filmes finos e compactos de óxidos nanoparticulados de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{WO}_3$  para a aplicação como camada de contato/bloqueio em células solares sensibilizadas por corante (DSCs). Os filmes foram produzidos pela deposição de 30 bicamadas de  $\text{TiO}_2(\text{ác})/\text{TiO}_2(\text{bás})$ ,  $\text{TiO}_2(\text{ác})/\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{bás})$  e  $\text{TiO}_2(\text{ác})/\text{WO}_3(\text{bás})$  utilizando a técnica de automontagem (*Layer-by-Layer* ou LbL), a partir dos sóis nanoparticulados de  $\text{TiO}_2$  (pH = 2 e 10),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (pH = 10) e  $\text{WO}_3$  (pH = 10) sintetizados pelo método sol-gel. A presença das bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  gerou aumentos relativos na eficiência das DSCs de 25% e 87% respectivamente, quando comparadas às DSCs sem as bicamadas. Já o filme de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  não gerou nenhuma melhoria na eficiência das DSCs. Fatores como a espessura, homogeneidade das nanopartículas, concentração dos óxidos nos filmes e a rugosidade influenciam diretamente na eficiência dos filmes como camada de contato/bloqueio. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) e Microscopia de Força Atômica (MFA) confirmaram que todos os filmes apresentaram nanopartículas esféricas com diâmetros homogêneos e menores que 20 nm, o que acarreta na formação de superfícies compactas e pouco porosas. Esta morfologia garante uma barreira física entre o eletrólito e a superfície do vidro condutor utilizado como eletrodo nas DSCs. Os filmes de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentaram também rugosidades maiores que a da superfície do vidro condutor sem as bicamadas, o que aumenta a interação entre com o filme de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso. As razões molares das espécies presentes nos filmes são controladas pelo pH empregado durante as deposições, e foram determinadas por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X (XPS). As razões  $\text{Ti}^{4+}/\text{Nb}^{5+}$  e  $\text{Ti}^{4+}/\text{W}^{6+}$  foram de 1,6 e 19 respectivamente, o que evidencia uma maior quantidade de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  nos filmes. Para melhor entender o papel das bicamadas nos processos de transferência de cargas, os substratos foram analisados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). As propriedades eletrônicas dos óxidos também influenciam na eficiência dos filmes automontados como camada de contato/bloqueio. Devido ao seu maior valor de *band gap*, as nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  impõem, além de uma barreira física, uma barreira eletrônica para a transferência dos elétrons do substrato condutor para o eletrólito.

**Palavras chaves:** DSCs, camada de contato/bloqueio,  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , automontagem, método sol-gel, impedância eletroquímica, eficiência de conversão de energia.



**Abstract:**

In this work, thin and compact films of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{WO}_3$  nanoparticles were prepared to be used as contact/blocking layer in dye sensitized solar cells (DSCs). The films were produced by deposition of 30 bilayers of  $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{TiO}_2(\text{bas})$ ,  $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{bas})$  and  $\text{TiO}_2(\text{ac})/\text{WO}_3(\text{bas})$  using the layer-by-layer technique (LbL) from nanoparticle sols of  $\text{TiO}_2$  (pH = 2 and 10),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (pH = 10) and  $\text{WO}_3$  (pH 10) prepared by sol-gel method. The  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  underlayers resulted in an increase of 25% and 87% respectively, in the efficiency of DSCs when compared to those without the contact/blocking layers. The application of  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  films did not result in any improvement of DSC efficiency. Factors such as thickness, nanoparticles homogeneity, oxides concentration on the films and roughness directly influence on the efficiency of such films as contact/blocking layer. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) images, confirmed that all films are constituted by spherical nanoparticles with homogeneous diameters smaller than 20 nm, resulting on compact and low porous surfaces. This morphology ensures a physical barrier between the electrolyte and the conductive glass used as electrode in DSCs. The  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  films also exhibited higher roughness than the surface of the conductive glass without the bilayers, which increases the interaction with the mesoporous  $\text{TiO}_2$  film. The molar ratios of the species present on the films are controlled by the pH employed during deposition, and were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The  $\text{Ti}^{4+}/\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Ti}^{4+}/\text{W}^{6+}$  ratios were 1.6 and 19 respectively, which evidences a higher concentration of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles on the films. For a better understanding of the role of the bilayers on the charge transfer processes, the substrates were analyzed by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The electronic properties of the oxides also influence the efficiency of the LbL films as contact/blocking layers. Due to its higher band gap,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanoparticles impose an electronic barrier to the electrons transfer from the conductive substrate to the electrolyte, additionally to the physical barrier.

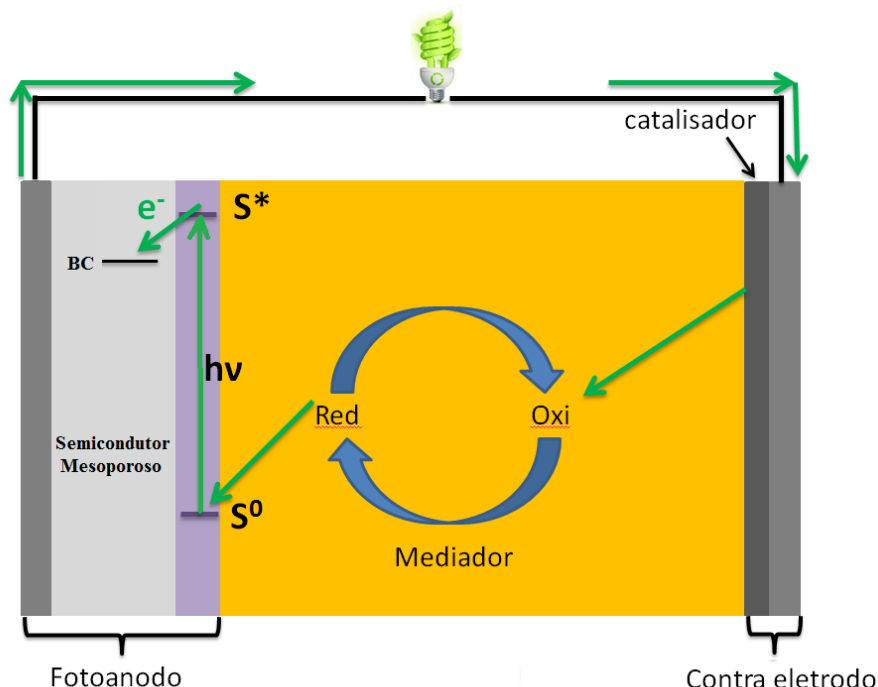
**Keywords:** DSCs, contact/blocking layer,  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , Layer-by-Layer, sol-gel method, electrochemical impedance, energy conversion efficiency.

## 1. INTRODUÇÃO

A busca por novas tecnologias para o aproveitamento de fontes de energia renovável tem crescido bastante nos últimos anos, principalmente quando se trata da energia solar. O fluxo de radiação solar é de aproximadamente  $3,4 \times 10^{24}$  J anuais, o que supera o atual consumo mundial cerca de 7000 vezes (Vichi e Mansor, 2009; Patrocínio, 2010). Vários dispositivos de conversão da energia solar em eletricidade têm sido desenvolvidos a fim de se aproveitar o máximo possível desta fonte renovável e limpa (Sandstro.Jd, 1968; Kalyanasundaram, 1985; Oregan e Gratzel, 1991; Sahu, 1995; Moser *et al.*, 1998; Gratzel, 2001; Licht, 2001; Hoppe e Sariciftci, 2004; Sholin *et al.*, 2008; Tomic *et al.*, 2008; Peter, 2011; Yella *et al.*, 2011).

Os dispositivos fotovoltaicos baseados no silício fazem parte da primeira geração de células solares e são os mais utilizados atualmente, porém possuem alto custo e são pouco acessíveis ao público em geral. Com eficiências de conversão superiores a 24%, os painéis de silício, requerem tecnologias de fabricação muito complexas o que inviabiliza sua utilização em larga escala (Zhao *et al.*, 1995). Dispositivos baseados em filmes finos de semicondutores fazem parte da segunda geração de células solares. Essas células utilizam quantidades menores de materiais e métodos de produção mais baratos, contudo a baixa eficiência de conversão ainda inviabiliza sua comercialização. (Shah *et al.*, 1999). Outra alternativa para a conversão de energia solar em elétrica são as células solares sensibilizadas por corante (DSCs). Tais dispositivos fazem parte da terceira geração de células fotovoltaicas, e aliam baixo custo de produção com alta eficiência de conversão (Argazzi *et al.*, 2004; Meyer, 2005). Desenvolvidas por Michael Gratzel em 1991, as DSCs utilizam materiais de baixa a média pureza e exibem uma eficiência de conversão comercialmente viável. Diferentemente das células solares de silício, em que o próprio semicondutor absorve a luz e transporta elétrons, nas DSCs há uma divisão de tarefas. Um sensibilizador absorve a energia solar e um semicondutor tem a função de transportar os elétrons. Os sensibilizadores apresentam uma forte absorção na região do UV-Vis, que em conjunto com o semicondutor nanocristalino, permite a coleta de uma grande fração da luz solar na região do visível e IV próxima (Hagfeldt e Grätzel, 2000; Gratzel, 2003).

O princípio de funcionamento de uma DSC é esquematizado na Figura 1.



**Figura 1:** Esquema de funcionamento de uma DSC.

Ao absorver luz solar, o corante sensibilizador ( $S^0$ ) é promovido a um estado excitado  $S^*$ , que por sua vez injeta o elétron na banda de condução do semicondutor mesoporoso, que tem a função de transportar os elétrons. O sensibilizador foto-oxidado é então reduzido por um par redox. O elétron injetado na banda de condução do semicondutor, por sua vez, passa para um vidro condutor seguindo para o circuito externo onde realiza trabalho, gerando a eletricidade, até chegar ao contra eletrodo, onde reduz a espécie oxidada do eletrólito com a ajuda de um catalisador. Teoricamente, tal sistema é regenerativo, e ao final nenhuma espécie é formada ou consumida (<http://www.iq.usp.br/geral/dyecell/>).

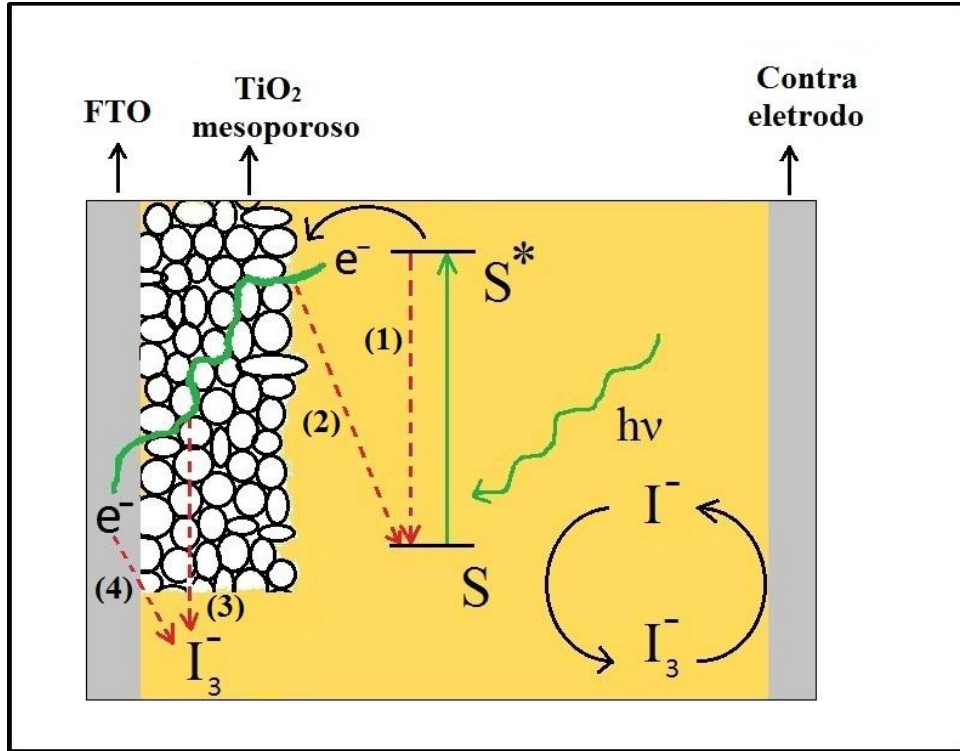
Por possuírem propriedades adequadas, como por exemplo, forte absorção na região do visível e estados excitados com tempos de vida relativamente longos, os complexos de rutênio (II) são os sensibilizadores mais empregados nas DSCs (Ford *et al.*, 1968). Para um melhor funcionamento da DSC, é necessário que o sensibilizador oxidado seja rapidamente reduzido para evitar a degradação do mesmo e também para que não ocorra a recombinação eletrônica. Para tal finalidade, é necessário o uso de um mediador redox que apresente um

potencial de redução próximo ao potencial do sensibilizador, e que seja totalmente reversível. Uma solução contendo o par redox  $I^-/I_3^-$  é atualmente o mediador mais utilizado, já como eletrodos são geralmente utilizados FTOs sendo que o contra eletrodo possui uma camada de platina que atuará como catalizador.

Como semicondutor, utiliza-se principalmente o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), visto que apresenta um *band gap* relativamente alto (3,2 eV) além de outras características importantes como baixa toxicidade, baixo custo, fácil preparação, além de ser inerte e facilmente depositado sobre a superfície de substratos condutores (Kalyanasundaram e Gratzel, 1998; Ito *et al.*, 2007). É possível obter três formas cristalinas para o  $TiO_2$ : rutilo, anatase e broquita. O rutilo é o polimorfo mais estável termodinamicamente (Kalyanasundaram e Gratzel, 1998; Diebold, U., 2003), porém a forma cristalina anatase é a mais fotoativa, por possuir mobilidade eletrônica cerca de 10 vezes maior que a forma cristalina rutilo (Kavan *et al.*, 1996; Diebold, Ulrike, 2003).

Inicialmente as DSCs atingiram eficiências de conversão de aproximadamente 7%, porém o aprimoramento dos métodos de síntese e deposição, além do desenvolvimento de novos materiais, gerou um aumento relativo na eficiência, que atualmente chega a 15% (Oregan e Gratzel, 1991; Burschka *et al.*, 2013).

Fatores como a natureza dos materiais (Sommeling *et al.*, 2006; Yan *et al.*, 2013), estrutura dos dispositivos (Hu *et al.*, 2007; Kroon *et al.*, 2007) e a dinâmica de transferência eletrônica (Peter, 2009; O'regan *et al.*, 2012) favoreceram bastante no aumento da eficiência de conversão das DSCs. Um aspecto importante para o aumento da eficiência das DSCs está relacionado com o controle dos processos de recombinação, que são influenciados pela qualidade dos materiais empregados, os métodos de processamento e as condições de operação (O'regan e Durrant, 2009). Os processos de recombinação, Figura 2, acontecem nas interfaces  $S^*/S$  (1),  $TiO_2/S$  (2),  $TiO_2$ /eletrólito (3) e FTO/eletrólito (4) (Palomares *et al.*, 2003; Kroon *et al.*, 2007).



**Figura 2:** Esquema de funcionamento de uma DSC com os possíveis processos de recombinação (--->)

Em estudos anteriores, Peter e O'Regan discutiram detalhadamente a eficiência de coleta de elétrons nas DSCs. A corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ) gerada pelo dispositivo pode ser descrita pela equação 1 (Dunn e Peter, 2009; O'regan e Durrant, 2009; Peter, 2009).

$$I_{sc} = I_0 \cdot \Phi_{abs} \cdot \Phi_{sc} \cdot \Phi_{col} \quad (1)$$

Em que,

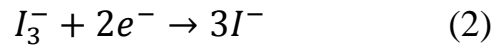
$I_0$  = fluxo de fótons incidentes ( $\text{Coulomb s}^{-1}$ );

$\Phi_{abs}$  = eficiência de absorção da luz;

$\Phi_{sc}$  = eficiência de separação de cargas na interface  $\text{TiO}_2$ /corante;

$\Phi_{col}$  = eficiência de coleta de carga.

O fluxo de fótons incidentes ( $I_0$ ) está relacionado com a quantidade de luz que atinge a área ativa da DSC a cada segundo. A eficiência de absorção de luz ( $\Phi_{\text{abs}}$ ) é afetada pelas propriedades ópticas do corante e por sua concentração na superfície do  $\text{TiO}_2$  mesoporoso. Uma maior concentração de corante acarreta em uma maior absorção de luz, aumentando assim a fotocorrente de curto-circuito gerada. A eficiência de separação de cargas ( $\Phi_{\text{sc}}$ ), está relacionada com o processo de recombinação (2), em que ocorre a transferência dos elétrons injetados no  $\text{TiO}_2$  mesoporoso para o corante foto-oxidado. Já a eficiência de coleta de carga ( $\Phi_{\text{col}}$ ) está relacionada com o processo de recombinação (3), em que os elétrons são transferidos do  $\text{TiO}_2$  mesoporoso para a espécie oxidada no eletrólito, gerando assim a chamada corrente de escuro, que pode ser representada pela equação 2 (Gregg *et al.*, 2001; Frank *et al.*, 2004; Patrocínio *et al.*, 2012).



Em condições de circuito aberto ou sobre carga, o processo de recombinação (4) deve ser também considerado, pois a coleta de elétrons é limitada pela transferência para a espécie  $I_3^-$  na superfície do substrato (Cameron e Peter, 2005; Cameron *et al.*, 2005; Xia *et al.*, 2006). Uma maneira eficiente de minimizar os processos de recombinação na superfície do FTO é a inserção de uma fina e compacta camada de contato/bloqueio na interface FTO/ $\text{TiO}_2$  mesoporoso das DSCs. A camada age como uma barreira física que impede o contato entre o FTO e o eletrólito, aumentando assim a eficiência de conversão das células. Diferentes métodos de deposição como *Spray Pyrolysis* (Cameron e Peter, 2003; Peng *et al.*, 2004; Cameron e Peter, 2005; Jiang *et al.*, 2013), Imersão em  $\text{TiCl}_4$  (Ito *et al.*, 2005), *Sputtering* (Kim *et al.*, 2012), *Spin-Coating* (Kim *et al.*, 2011), *Deposição por Laser Pulsado* (Lee *et al.*, 2009), Automontagem (Patrocínio *et al.*, 2009), entre outros, já foram empregados para a produção de eficientes camadas de contato/bloqueio. Além disso, foram empregados também diferentes óxidos metálicos como ZnO (Seo *et al.*, 2012),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Xia, J. *et al.*, 2007),  $\text{TiO}_2$  (Patrocínio *et al.*, 2009) entre outros.

Para a formação de uma barreira física eficiente, é necessário que as camadas de contato/bloqueio apresentem morfologias adequadas. Fatores como o tamanho das partículas, temperatura e pH durante a síntese, método de deposição, entre outros, podem favorecer a formação desses filmes. Partículas em escalas nanométricas com geometrias esféricas, por

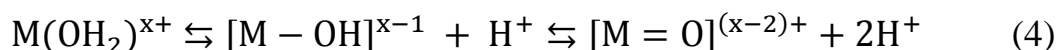
exemplo, formam filmes compactos, pouco porosos e homogêneos, e o método de deposição determina a espessura da camada que diminui o contato entre o FTO e o eletrólito na DSC.

A busca por métodos de síntese mais baratos e propícios para a formação de partículas com morfologias adequadas teve um aumento significativo nos últimos anos. Dentre eles o método sol-gel tem se destacado (Hench e West, 1990; Zha e Roggendorf, 1991).

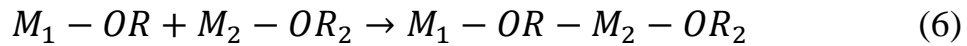
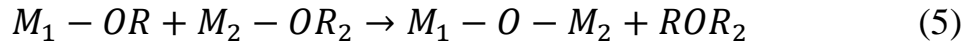
### 1.1. Método sol-gel

O interesse pelo método sol-gel iniciou-se em meados de 1800 com Ebelman e Graham em estudos com sílica gel. Motivados pelo Fenômeno de Liesegang, que descreve o efeito dos precipitados em gelatina, pesquisas com géis despertaram grande interesse para os químicos entre 1800 e 1920 (Stern, 1954; Hench e West, 1990). Em estudos posteriores, Stober e sua equipe mostraram que a utilização de amônia como catalizador da reação de hidrólise permite controlar a morfologia e o tamanho de partículas esféricas de sílica (Stober *et al.*, 1968). O processo sol-gel apresenta muitas vantagens como fácil controle do tamanho das partículas, simplicidade, obtenção de materiais com alta pureza, e custo relativamente baixo quando comparado a outros métodos. Tal processo é caracterizado por duas reações sequenciais: hidrólise e condensação/polimerização.

No processo de hidrólise dos precursores inorgânicos ocorre a solvatação de cátions de metais de transição ( $M^{x+}$ ) por moléculas de água, equação 3. Neste processo os orbitais  $d$  vazios do metal de transição recebem elétrons dos orbitais moleculares ( $3a_1$ ) da água o que gera um aumento na carga parcial sobre o  $H$ , tornando a água mais ácida. A velocidade da hidrólise é definida pela acidez da água e também pela acidez de Lewis do cátion metálico, que define a intensidade da transferência de carga, estabelecendo o equilíbrio mostrado na equação 4 (Brinker e Scherer, 1990).



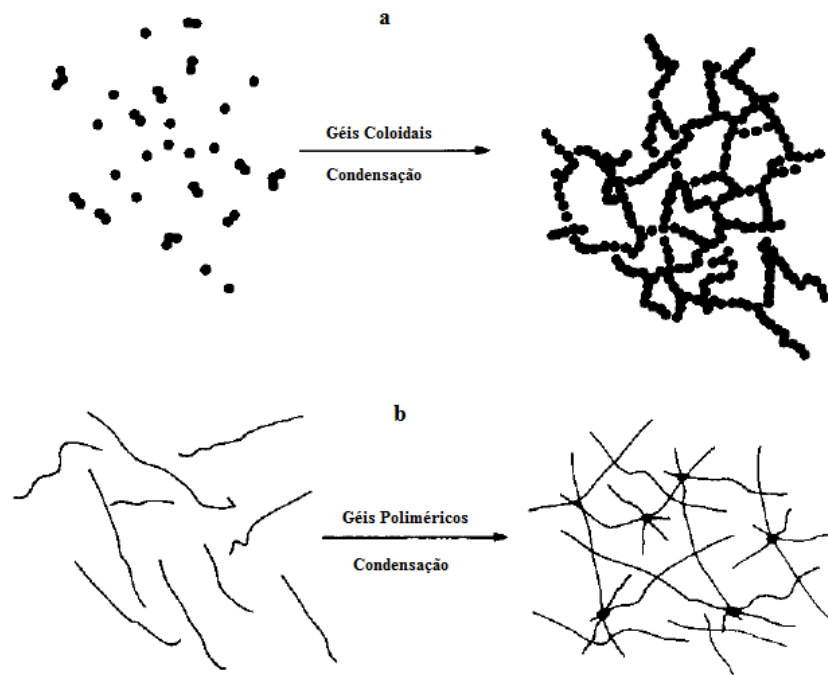
Já os processos de condensação podem acontecer de duas maneiras: de maneira preferencial por substituição nucleofílica (Sn) representada pela equação 5, e por adição, representada pela equação 6, em que R pode ser um H ou um grupo alquílico (Brinker e Scherer, 1990).



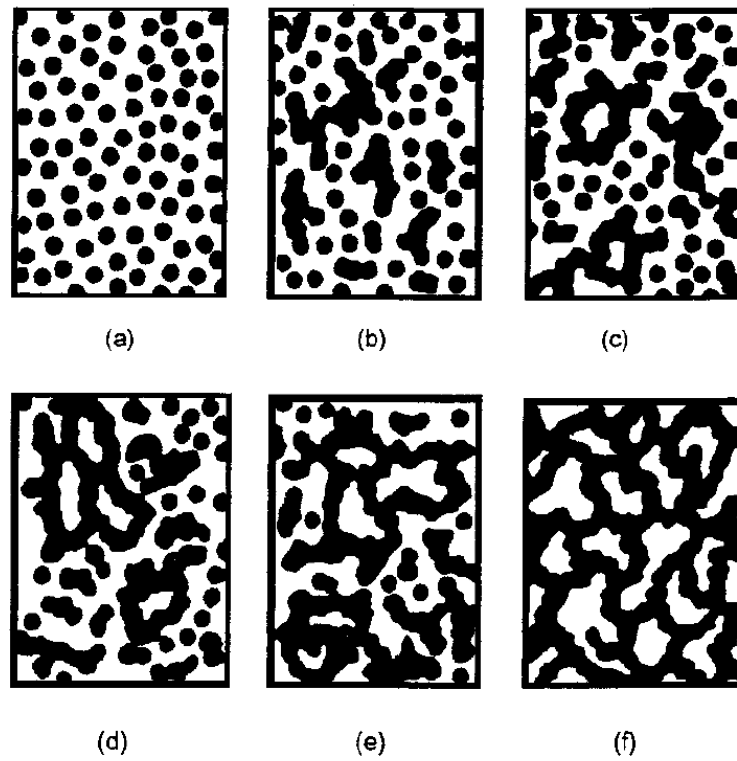
Durante a reação de condensação, há a formação de uma suspensão coloidal estável de partículas sólidas (sol) e posterior formação de uma rede sólida (gel), Figura 3a e 3b (Zha e Roggendorf, 1991). O gel formado apresenta uma estrutura rígida que não é destruída nem mesmo sob condições supercríticas de secagem, o que possibilita a preparação de corpos com porosidade superior a 95% (Kistler, 1931). A partir da década de 60, o controle das taxas de reação de hidrólise no método sol-gel gerou uma explosão no uso desse processo nas mais diversas áreas da tecnologia (Barringer e Bowen, 1982; Hench e West, 1990; Hayashi e Tanaka, 1995; Ozer e Lampert, 1998; Dominguez *et al.*, 2004; Panic e Nikolic, 2007; Zhang *et al.*, 2008; Palanisamy e Das, 2013; Tseng e Hsu, 2013).

A completa transição para os géis coloidais, representada pela figura 4, mostra que inicialmente há no sistema a presença dos sóis dispersos formados pela polimerização dos monômeros (4a). Posteriormente os sóis se ligam formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (4b), assim como as regiões de microgel (4c). Quando tais regiões ocupam metade do volume, há a formação dos géis (4d), onde a viscosidade é muito alta. A partir deste ponto, há um crescimento conjunto das cadeias estruturadas (4e) que formam uma rede contínua por todo o sistema (4f). Na região de microgel (4c), a concentração das redes tridimensionais é praticamente igual à da suspensão que a circunda, e o índice de refração e densidade são praticamente iguais ao do sol, o que faz com que o microgel não decante e não seja visto a olho nu, diferentemente dos precipitados que possuem índice de refração e densidade maiores que a fase líquida (Iler, 1979; Meakin, 1988; Hiratsuka *et al.*, 1995).





**Figura 3:** Formação de géis coloidais (a), e de géis poliméricos (b) (Hiratsuka *et al.*, 1995)

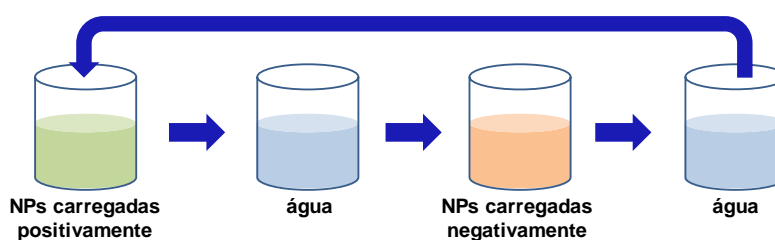


**Figura 4:** Evolução da formação dos géis a partir dos sóis coloidais (Meakin, 1988).

Para que as reações de hidrólise e condensação ocorram, é necessário que o número de coordenação do oxigênio aumente de 2 para 3 (Brinker e Scherer, 1990). Tais reações ocorrem simultaneamente com cinéticas diferentes que dependem de fatores como a temperatura, pH e força iônica. Estes fatores determinam a repulsão entre as partículas e assim a estabilidade das suspensões coloidais. O controle de tais fatores nos permite controlar o tamanho, a morfologia e o estado de agregação das partículas sintetizadas (Milea *et al.*, 2011).

A variação do pH é um dos principais parâmetros para o controle da morfologia das partículas no processo sol-gel. O pH ácido favorece as reações de hidrólise, formando partículas menos agregadas com maior área superficial e menor porosidade. Tal fato foi observado, por exemplo, para o  $\text{TiO}_2$  sintetizado via rota ácida, em que foi obtido um sol mais transparente que o obtido com o  $\text{TiO}_2$  sintetizado via rota básica, em que foi observado a presença de partículas maiores (Barbe *et al.*, 1997).

Para a aplicação em DSCs, as nanopartículas sintetizadas pelo processo sol-gel precisam ser depositadas sobre a superfície do FTO. O método de deposição tem grande importância na formação das camadas de óxidos e a busca por métodos apropriados e de baixo custo cresceu nos últimos anos. A utilização da técnica de automontagem, Figura 5, tem gerado resultados satisfatórios para a produção de filmes finos e compactos, como já descrito anteriormente (Tang *et al.*, 1994; Lee *et al.*, 2008; Srivastava e Kotov, 2008; Patrocínio *et al.*, 2009).



**Figura 5:** Esquema de funcionamento da técnica de automontagem.

A técnica consiste na imersão alternada do substrato em materiais com cargas opostas, com passos de lavagem e secagem entre os dois. As cargas opostas fazem com que as nanopartículas se aproximem eletrostaticamente, garantindo a formação do filme. Já a lavagem retira todo o excesso de nanopartículas que não se fixaram no filme.

Neste trabalho, nanopartículas de óxidos de metais semicondutores foram sintetizadas pelo processo sol-gel. Camadas dos tipos  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foram depositadas pela técnica de automontagem e utilizadas como camada de contato/bloqueio em DSCs, a fim de melhorar a eficiência de conversão da energia solar em energia elétrica.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral a preparação e caracterização de filmes finos e compactos de óxidos nanoparticulados de metais semicondutores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ) para utilizá-los como camada de contato/bloqueio em células solares sensibilizadas por corante, a fim de se aumentar a eficiência de conversão da energia solar em energia elétrica. Como objetivos específicos temos:

- Verificação dos parâmetros de síntese na morfologia e nas propriedades fotoeletroquímicas dos filmes dos óxidos escolhidos:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{WO}_3$ ;
- Otimização das condições de deposição dos filmes sobre a superfície de substratos condutores (FTO) utilizando a técnica de automontagem;
- Caracterização morfológica da superfície dos filmes a partir das técnicas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e microscopia de força atômica (MFA);
- Avaliação dos parâmetros fotoeletroquímicos das DSCs com e sem a camada de contato/bloqueio;
- Avaliação do efeito as propriedades eletrônicas dos óxidos sintetizados no desempenho das camadas de contato/bloqueio por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Preparação dos sóis dos óxidos**

##### **3.1.1. Obtenção do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) via hidrólise ácida do isopropóxido de titânio(IV)**

As nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pela rota ácida foram obtidas pelo processo sol-gel, baseada no procedimento descrito na literatura (Nazeeruddin *et al.*, 1993). Foram adicionados, lentamente e sob agitação, 12 mL do precursor isopropóxido de titânio (IV) 97% (Aldrich) em 75 mL de uma solução de HNO<sub>3</sub> 65% (Neon) (0,1 M – pH = 1). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 80°C por 8 horas. Após resfriamento, a concentração do sol foi ajustada a 10 mg.mL<sup>-1</sup>.

##### **3.1.2. Obtenção do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) via hidrólise básica do isopropóxido de titânio(IV)**

As nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pela rota básica foram obtidas pelo processo sol-gel a partir de uma adaptação do procedimento descrito na literatura (Hore *et al.*, 2005). Foram adicionados, lentamente e sob agitação, 12 mL do precursor isopropóxido de titânio (IV) 97% (Aldrich) a 75 mL de solução tampão NH<sub>4</sub>OH / NH<sub>4</sub>Cl (0,2 M / 0,02 M – pH = 10). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 80°C por 8 horas. Após resfriamento, a concentração do sol foi ajustada para 10 mg.mL<sup>-1</sup>.

##### **3.1.3. Obtenção do pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) via hidrólise básica do etóxido de nióbio(V)**

As nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram obtidas pelo processo sol-gel, baseado no procedimento descrito na literatura (Ozer *et al.*, 1996). 2,0 mL de etóxido de nióbio(V) 99,95% (Aldrich), foram adicionados lentamente sob agitação, a 20 mL de uma mistura de etanol 99,5% PA (Isotar) e ácido acético glacial 99,7% PA (Isotar) em uma proporção de 20:0,003 v/v resfriada em banho de gelo. Após 15 minutos de agitação, a solução foi diluída

com mais 20 mL de etanol. A mistura foi mantida sob agitação por 2 horas e a solução resultante, levemente amarelada, foi adicionada sob agitação a 40 mL de solução tampão  $\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{Cl}$  (0,5 M / 0,05 M – pH = 10).

#### **3.1.4. Obtenção do trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) via hidrólise básica do tungstato de sódio dihidratado ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )**

O  $\text{WO}_3$  foi obtido pelo processo sol-gel, a partir da adaptação do procedimento descrito na literatura (Breedon *et al.*, 2010). Foram adicionados sob agitação 60,0 mL de solução tampão  $\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{Cl}$  (1,0 M / 0,1 M – pH = 10) em 750mg de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich). Após completa dissolução do sal, foi obtida uma solução transparente que adquiriu leve turbidez após aproximadamente 36 horas de agitação a temperatura ambiente.

### **3.2. Aparelhagens e técnicas experimentais**

#### **3.2.1. Espectros de Transmissão na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis)**

As medidas de transmitância na região do UV-Vis foram efetuadas em um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2501 BC. As medidas foram realizadas diretamente nos FTOs sem e com 30 bicamadas de cada camada de contato/bloqueio, no comprimento de onda de 300 a 800 nm.

#### **3.2.2. Deposição da camada de bloqueio na superfície de substratos condutores**

A deposição dos filmes sobre a superfície dos vidros condutores recobertos com uma camada condutora de óxido de estanho dopado com fluoreto (FTO) ( $10 \, \Omega/\square$ , Asahi ou  $15 \, \Omega/\square$ , Pilkington), se deu através da técnica de automontagem (Patrocínio *et al.*, 2009).

Os FTOs foram previamente lavados com água destilada e etanol, e levados à estufa a 50 °C para secarem. Posteriormente, os FTOs foram imersos alternadamente por 3 minutos em sóis contendo nanopartículas carregadas positiva e negativamente, com 1 minuto de lavagem em água destilada entre cada imersão. Após cada lavagem, os filmes foram secos

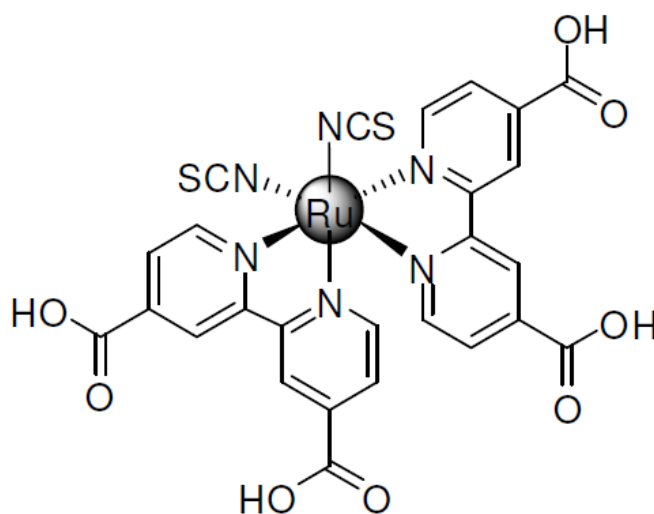
com ar a fim de tirar a água na superfície dos mesmos. O sol de  $\text{TiO}_2$  obtido via rota ácida ( $10 \text{ mg.mL}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 1$ ) foi utilizado como fonte de nanopartículas positivas. Já como fonte de nanopartículas negativas foram utilizados os sóis de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{WO}_3$  obtidos via rota básica ( $10 \text{ mg.mL}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 10$ ), gerando as bicamadas dos tipos:  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ .

### 3.2.3. Deposição dos filmes mesoporosos de $\text{TiO}_2$

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso foram depositados nos FTOs limpos e sobre os filmes pela técnica de serigrafia, usando a pasta de  $\text{TiO}_2$  18NR-T (Dye Sol). Foram realizadas duas deposições sequenciais com um intervalo de 5 minutos de secagem entre elas de forma que a espessura dos filmes fosse de aproximadamente  $10 \mu\text{m}$ . Posteriormente os substratos foram sinterizados a  $450^\circ\text{C}$  por 30 minutos (Patrocínio *et al.*, 2009).

### 3.2.4. Sensibilização dos filmes de $\text{TiO}_2$ mesoporoso

A sensibilização dos substratos se deu pela imersão completa dos mesmos em uma solução etanólica saturada com o corante *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{NCS})_2]$ , **N3**, Figura 6, por 12 horas, na ausência de luz.



**Figura 6:** Estrutura do corante sensibilizador N3 (Nazeeruddin *et al.*, 1993).

### 3.2.5. Preparação dos contra eletrodos

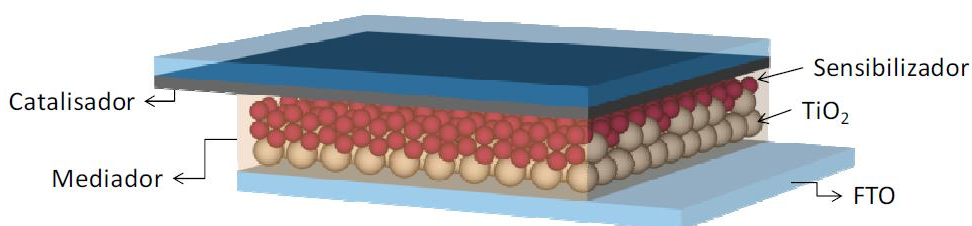
A preparação dos contra eletrodos foi feita seguindo o procedimento descrito na literatura (Garcia, 2002). Sobre a superfície condutora do FTO foi realizada a pulverização de uma fina camada de uma solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido hexacloroplatínico (Strem) em álcool isopropílico (Merck), seguida de aquecimento a  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por 15 minutos.

### 3.2.6. Preparação do mediador

O mediador foi preparado a partir de  $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$  de iodeto de lítio (Aldrich),  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de iodo (Merck) e  $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$  de piridina (Aldrich) em uma mistura 9:1 de acetonitrila (Aldrich) e 3-metil-2-oxazolidinona (Aldrich).

### 3.2.7. Montagem das células solares sensibilizadas por corante

A montagem das DSCs seguiu uma disposição do tipo sanduíche, Figura 7 (Patrocínio, 2010), onde um fotoanodo é selado com sua face condutora frente-a-frente com a face condutora do contra eletrodo. A selagem foi feita utilizando um termoplástico (Surlyn®, Dupont). A área ativa das células preparadas para a realização das medições foi de  $0,25 \text{ cm}^2$ .



**Figura 7:** Esquema de uma DSC (Patrocínio, 2010).

### **3.2.8. Obtenção das curvas de corrente potencial (I – V)**

As curvas I-V foram obtidas por um potenciostato/galvanostato da Princeton Applied Research modelo 273A. As células solares foram irradiadas por um simulador solar 91160 (Newport) equipado com uma lâmpada de Xe 300 W e filtro AM 1,5 direto, pertencente ao Laboratório de Fotoquímica e Conversão de Energia (USP). A intensidade de luz sobre a célula foi determinada por um medidor de potência 70260 (Oriel) conectado a um sensor de intensidade luminosa 70261 (Oriel) posicionado perpendicularmente ao feixe (Polo e Iha, 2006).

### **3.2.9. Determinação da espessura dos filmes**

As espessuras dos filmes de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , foram determinadas com a utilização de um perfilômetro Alpha Step IQ (KLA Tencor), pertencente ao Laboratório de Fotoquímica e Conversão de Energia (USP). As espessuras foram obtidas pela média de 3 - 4 pontos distintos, sendo que em cada ponto, a espessura foi determinada pela média de 4 passadas, com velocidade de varredura de 100  $\mu\text{m/s}$ , frequência de amostragem de 200 Hz e 5 N de força aplicada pela agulha.

### **3.2.10. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV/FEG**

As imagens de microscopia foram realizadas com um microscópio eletrônico por emissão de campo JSM7401F (JEOL) da Central Analítica do Instituto de Química-USP, que permite a obtenção de imagens sem o recobrimento metálico das superfícies das amostras.



### **3.2.11. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X – XPS**

Os espectros de XPS foram obtidos em um sistema de análise de superfícies modelo ESCALAB 220ixL (VG Scientific) com pressão base na câmara em  $2 \times 10^{-10}$  mbar equipado com anodo duplo (Mg/Al), monocromador e analisador esférico de elétrons (6 *channeltrons*), pertencente ao Laboratório de Interações Hiperfinas e Física de Superfícies do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

### **3.2.12. Difração de raios-X – XRD.**

Os difratogramas de raios-X das bicamadas foram obtidos em um difratômetro Lab X, XRD 6000 (Shimadzu), operando com software próprio a 40 kV e 30 mA, utilizando radiação Cu K $\alpha$ . Os difratogramas foram coletados a uma intensidade de 0,02° e em uma faixa de 20-90°.

### **3.2.13. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE**

As medidas de impedância foram realizadas em um potenciostato VersaSTAT 4 (PAR-AMETEK) equipado com um analisador de impedância. As medidas foram realizadas em um sistema com dois eletrodos e em uma faixa de frequência de  $10^6$ - $10^{-2}$  Hz sob um potencial alternado de 10 mV de amplitude. Como eletrólito, foi utilizada a mesma solução empregada nas DSCs e como contra eletrodo utilizou-se um FTO recoberto com platina. O tratamento dos dados foi realizado pelo programa Z-View (Scribner Associates).

### **3.2.14. Microscopia de Força Atômica – MFA**

As imagens de AFM foram realizadas pelo modo contato a uma taxa de varredura de 1 Hz em um microscópio de varredura por sonda SPM 9600 Shimadzu, pertencente ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Física - UFU. O cantilever utilizado foi o de modelo Olympus OMCL-TR800PSA-1.

### 3.3. Tratamento dos dados

#### 3.3.1. Análise dos espectros de XPS

A equação 7 mostra como foram determinadas as energias de ligação ( $E_l$ ) de cada elemento nos filmes.

$$E_l = E_0 - E_c \quad (7)$$

Em que,

$E_0$  = energia do feixe de raios-X (para a fonte utilizada, Mg-K $\alpha$ ,  $h\nu = 1487$  eV);

$E_c$  = energia cinética (eV).

As razões molares foram calculadas com base na área dos picos correspondentes a cada elemento, padronizados a partir do pico de C<sub>1s</sub> a uma energia de 284,6 eV, considerando a sensibilidade do detector (Barr, 1994).

#### 3.3.2. Cálculo do tamanho de partícula

Os tamanhos aproximados das nanopartículas sintetizadas foram determinados pela equação de Scherrer, equação 8 (Jagodzinski, 1975; Neto *et al.*, 2013).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

Em que,

D = diâmetro da partícula;

K = fator de correção para partículas esféricas (0,9);

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação do equipamento;

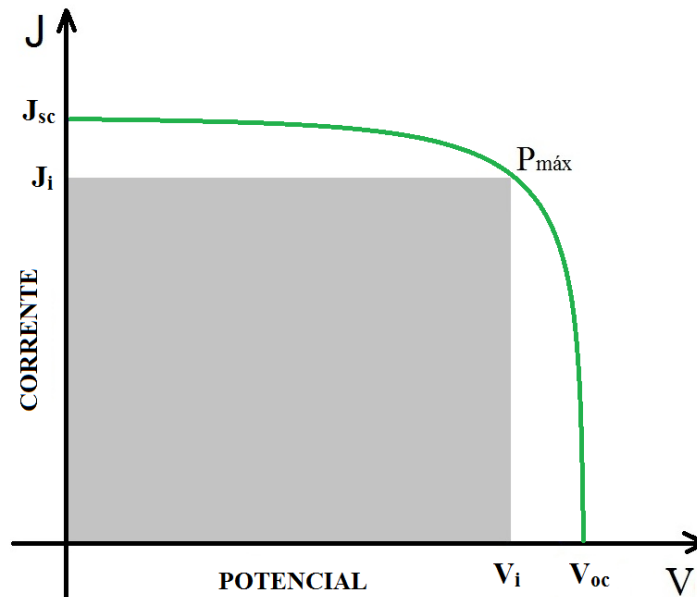
$\beta$  = largura da meia altura do pico de maior intensidade;

$\theta$  = ângulo de difração do plano cristalino.

### 3.3.3. Determinação dos parâmetros fotoeletroquímicos a partir das curvas I-V

A densidade de fotocorrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), e o potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) das células medidas foram determinados a partir da interseção da curva I-V com os eixos de corrente e potencial, respectivamente.

A potência máxima da célula solar ( $P_{max}$ ), foi obtida a partir da multiplicação dos valores máximos de corrente ( $J_i$ ) e potencial ( $P_i$ ) obtidos no ponto de inflexão da curva experimental, Figura 8. O fator de preenchimento,  $ff$ , é dado pela equação 9.



**Figura 8:** Curva I-V para determinação dos parâmetros fotoeletroquímicos das DSCs.

$$ff = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (9)$$

### 3.3.4. Determinação dos tempos de vida associados à transferência eletrônica na interface FTO/eletrólito ( $\tau_{we}$ ) das DSCs.

Os tempos de vida da transferência eletrônica no eletrodo de trabalho para os FTOs sem e com as camadas de contato/bloqueio foram estimados pela equação 10, a partir de medidas de impedância eletroquímica.

$$\tau_{we} = C_{we} \cdot R_{we} \quad (10)$$

Em que,

$\tau_{we}$  = tempo de vida dos elétrons no eletrodo de trabalho (s)

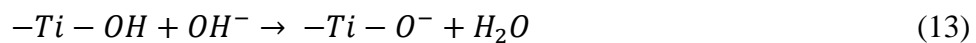
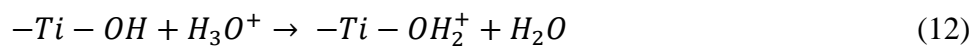
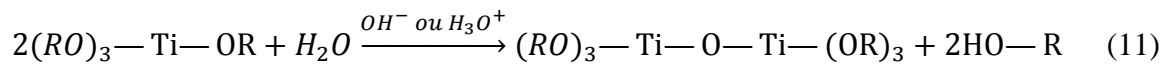
$C_{we}$  = capacitância do eletrodo de trabalho (F)

$R_{we}$  = resistência do eletrodo de trabalho ( $\Omega$ )

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

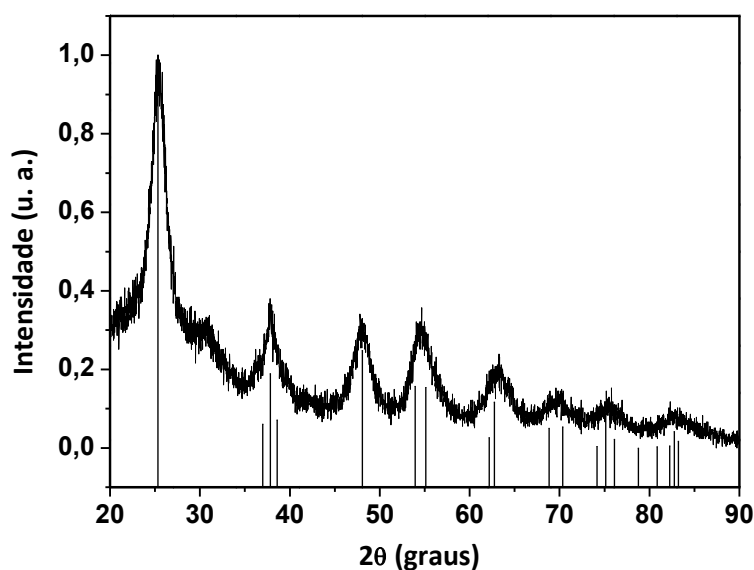
### 4.1. Preparação das nanopartículas de óxidos metálicos e produção dos filmes de automontagem

Na síntese do  $TiO_2$  via hidrólise ácida (pH = 2), observou-se a formação de um sol transparente, enquanto que o  $TiO_2$  sintetizado via hidrólise básica (pH = 10) apresentou-se como um sol branco e opaco. Isso pode ser explicado pela reação de hidrólise/condensação que acontece nesses pHs, equação 11. Em pH ácido, a presença dos íons hidrônios ( $H_3O^+$ ) geram espécies do tipo  $Ti-OH_2^+$ , equação 12, enquanto que em pH básico, a presença dos íons hidroxilas ( $OH^-$ ) geram espécies do tipo  $TiO^-$ , devido a desprotonação dos grupos hidroxílicos superficiais, equação 13 (Schindle.Pw e Gamsjage.H, 1972; Patrocinio *et al.*, 2012).

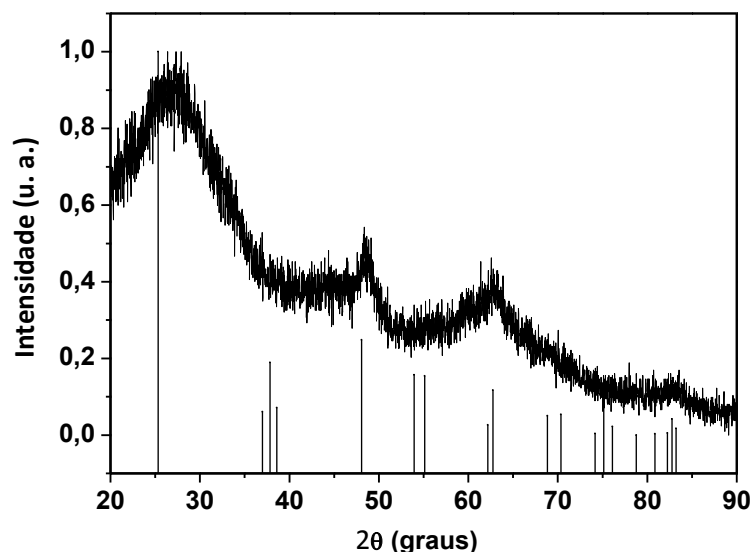


Em pH ácido a reação de condensação, ocorre mais lentamente, acarretando na formação de nanopartículas menores e com maior área superficial. Já em pH básico, o caráter nucleofílico da espécie  $Ti-O^-$  é maior, aumentando assim a velocidade das reações de substituição dos grupos alcóxidos. Tal fato diminui a estabilidade, a cristalinidade e a homogeneidade das nanopartículas neste meio levando à formação de aglomerados (Barbe *et al.*, 1997; Patrocinio *et al.*, 2012). Essas partículas adquirem cargas superficiais negativas.

A fim de se determinar a estrutura cristalina dos óxidos formados, foram obtidos difratogramas de raios-X das partículas obtidas pela secagem dos respectivos sóis. Na Figura 9 é mostrado o difratograma de raios-X para o pó de  $TiO_2$  sintetizado via hidrólise ácida, enquanto na Figura 10 é mostrado o difratograma de raios-X para o pó de  $TiO_2$  sintetizado via hidrólise básica, logo após a formação do gel.



**Figura 9:** Difratograma de raios-X do pó de  $TiO_2$ , sintetizado via hidrólise ácida. Os traços verticais correspondem aos picos da ficha cristalográfica do  $TiO_2$  na forma cristalina anatase (JCPDF - 21:1272)

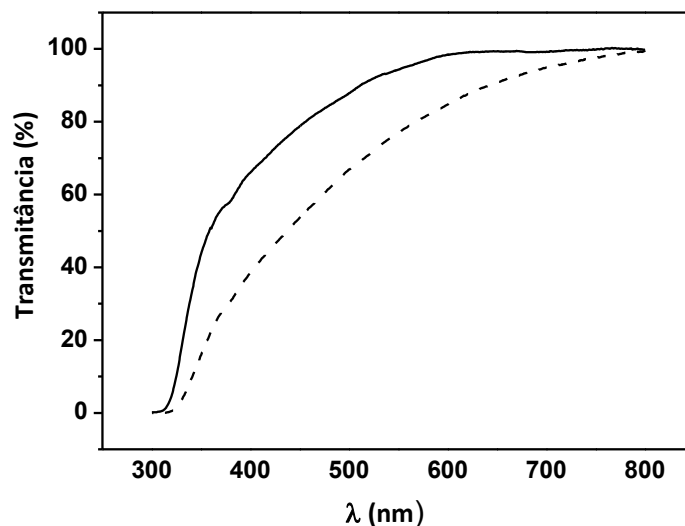


**Figura 10:** Difratoograma de raios-X do pó de  $\text{TiO}_2$ , sintetizado via hidrólise básica. Os traços verticais correspondem aos picos da ficha cristalográfica do  $\text{TiO}_2$  na forma cristalina anatase (JCPDF - 21:1272).

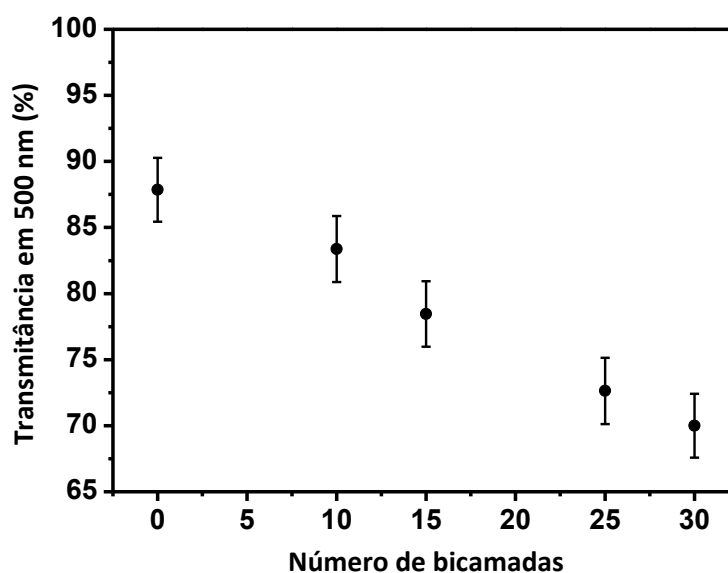
O difratograma obtido para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas via hidrólise ácida apresentaram picos característicos da forma cristalina anatase, como comprovado pela ficha cristalográfica (JCPDF - 21:1272), e tamanhos de cristalitos de 3-5 nm aproximadamente, calculados a partir da equação de Scherrer. Já o difratograma obtido para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizados via hidrólise básica apresentou halos largos e pouco definidos, característicos de partículas amorfas, porém observa-se a partir da ficha cristalográfica (JCPDF - 21:1272) a tendência para a formação da fase cristalina anatase.

Após o ajuste da concentração dos sóis, foram preparados filmes com 30 bicamadas do tipo  $\text{TiO}_2(\text{ác})/\text{TiO}_2(\text{bás})$ . Os filmes foram utilizados como camada de contato/bloqueio nas DSC a fim de melhorar a eficiência de conversão das mesmas. Trabalhos anteriores comprovaram que a utilização de tais camadas aumenta a eficiência de conversão das DSCs (Patrocínio *et al.*, 2009). A fim de comprovar a formação da bicamada, foram obtidos espectros de transmitâncias para o FTO sem e com a camada de contato/bloqueio de  $\text{TiO}_2(\text{ác})/\text{TiO}_2(\text{bás})$ , Figura 11.

A queda na transmitância ocorre devido ao espalhamento de luz causado pelas nanopartículas óxidos, o que comprova a presença do filme. O crescimento do filme foi acompanhado pela variação da transmitância em 500 nm em função do número de bicamadas, Figura 12. Observou-se um decaimento quase linear, sendo que após a deposição de 30 bicamadas a queda na transmitância foi de aproximadamente 21%.



**Figura 11:** Espectros de transmitância do FTO sem a camada de contato/bloqueio (—) e com 30 bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  (---).

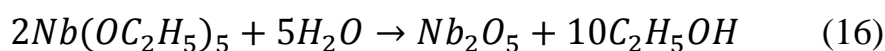
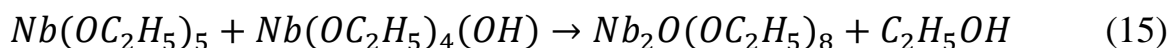
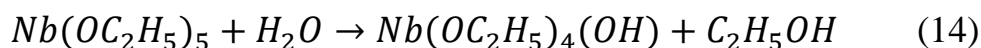


**Figura 12:** Espectros de transmitância x número de bicamadas do substrato de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  a um comprimento de onda de 500 nm.

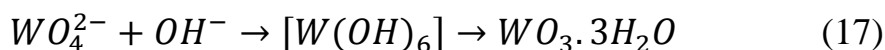
A estabilidade das nanopartículas no sol é um fator importante para a formação de filmes homogêneos e compactos. Durante a deposição, observou-se que o sol de TiO<sub>2</sub> básico não era estável. Por esse motivo, e com o intuito de melhorar ainda mais a eficiência de conversão das DSCs com a presença da camada de contato/bloqueio, o óxido de TiO<sub>2</sub> básico foi substituído pelos óxidos de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e tungstênio (WO<sub>3</sub>) sintetizados a pH = 10.

Na síntese das nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o precursor molecular foi inicialmente dissolvido em etanol com uma pequena porção de ácido acético que além de atuar como um catalisador para a reação de hidrólise, também se liga aos íons Nb<sup>5+</sup>, aumentando assim, o tempo de gelificação do Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> (Ozer *et al.*, 1996). A solução etanólica resultante apresentou uma coloração levemente amarelada, que foi adicionada a uma solução tampão a pH = 10. Ao permanecer em agitação contínua, foram geradas nanopartículas do tipo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O (Jehng e Wachs, 1990).

As reações de hidrólise e condensação do etóxido de nióbio(V) estão representadas respectivamente pelas equações 14 e 15. Após contínua agitação a hidrólise do Nb(OEt)<sub>5</sub> se completa, equação 16, e se obtém o óxido (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) como produto .

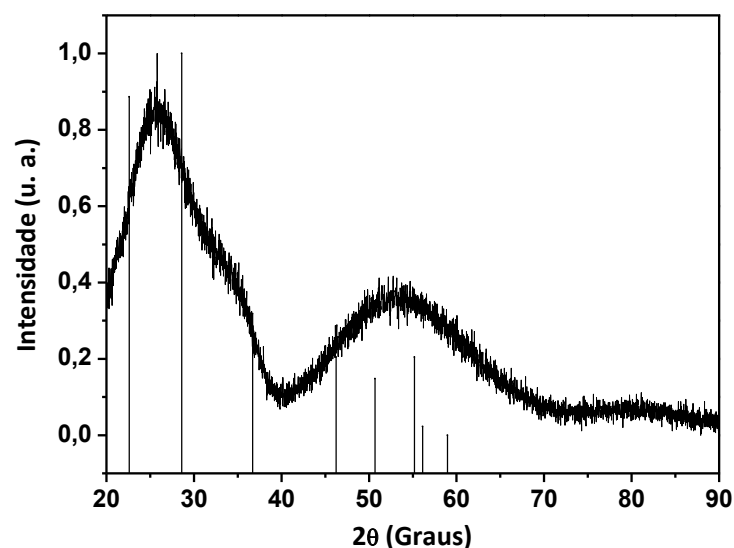


Já as nanopartículas de WO<sub>3</sub> foram preparadas pela hidrólise básica do sal Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, resultando em uma solução transparente que adquiriu leve turbidez após aproximadamente 36 horas de agitação à temperatura ambiente. Em pHs alcalinos, o caráter ácido do W(VI) leva à formação de hidróxidos, equação 17.

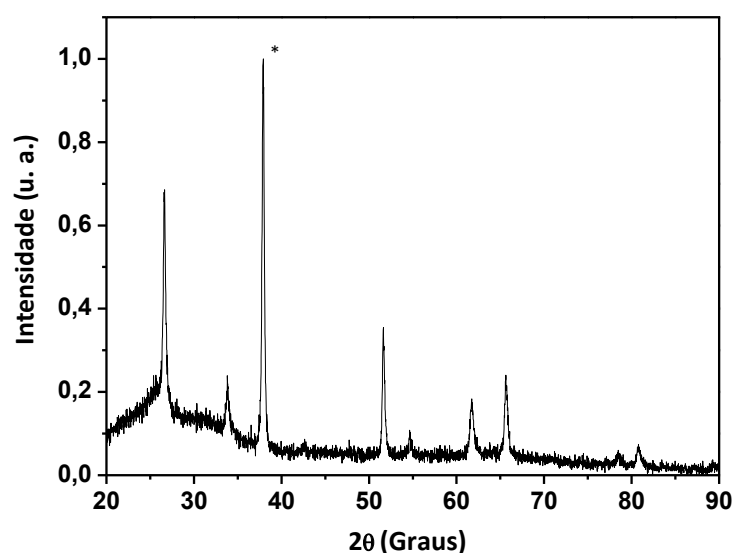




A fim de se determinar a fase cristalina das nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{WO}_3$  após a formação dos géis, foram obtidos difratograma de raios-X para os pós não sinterizados, Figuras 13 e 14, respectivamente.



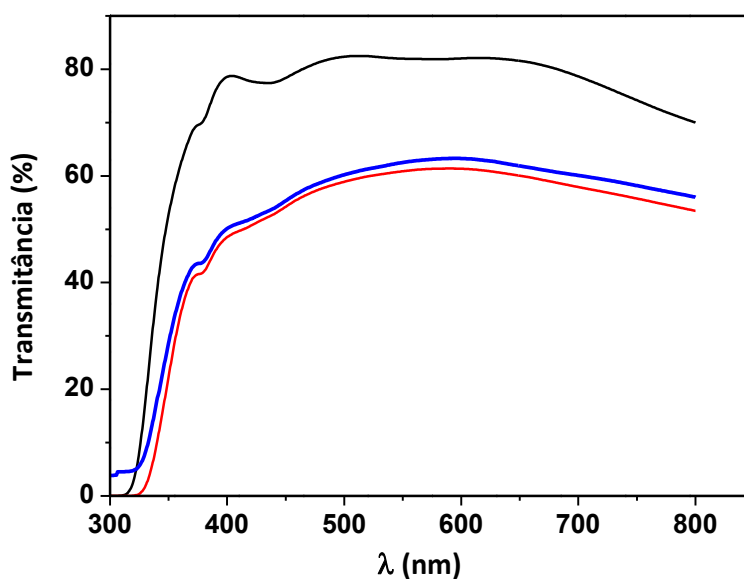
**Figura 13:** Difratograma de raios-X para o pó de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sintetizado via hidrólise básica. Os traços verticais correspondem aos picos da ficha cristalográfica do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na forma cristalina hexagonal (JCPDF – 28-0317).



**Figura 14:** Difratograma de raios-X para o pó de  $\text{WO}_3$ , sintetizado via hidrólise básica. O \* corresponde ao pico de alumínio referente ao porta-amostra.

Assim como para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas via hidrólise básica, o difratograma de raios-X para o pó de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  também apresentou halos largos e pouco definidos, característicos de partículas amorfas, com tendência à formação da fase cristalina hexagonal, como observado pela ficha cristalográfica (JCPDS – 28-0317). Já para o pó de  $\text{WO}_3$  sintetizado via hidrólise básica não foi possível atribuir uma única fase cristalina, o que pode estar relacionado à má formação das faces cristalinas e/ou à presença de sais de tungstato não hidrolisados.

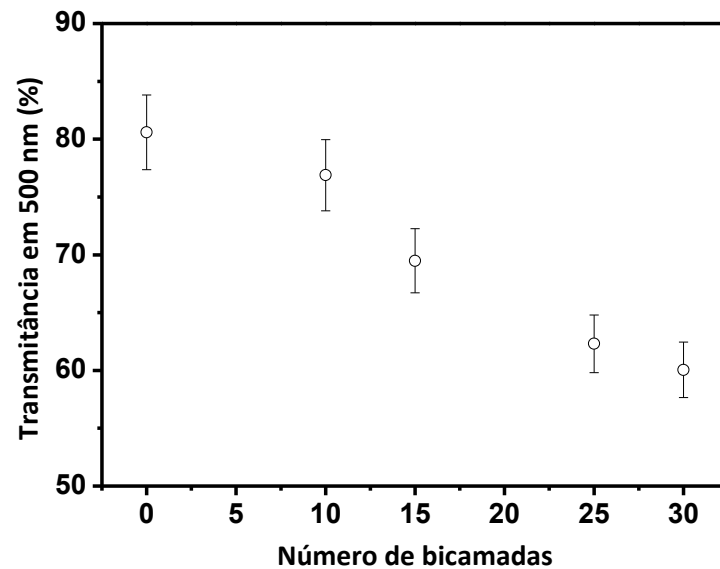
Os sóis de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{WO}_3$  foram utilizados na preparação das camadas de contato/bloqueio dos tipos  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  a partir da técnica de automontagem. Espectros de transmitância foram obtidos para o FTO sem e com 30 bicamadas, a fim de se comprovar a formação dos filmes, Figura 15.



**Figura 15:** Espectros de transmitância do FTO sem a camada de contato/bloqueio (—) e para os FTOs modificados com 30 bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  (—) e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  (—).

Os espectros apresentaram uma queda nas transmitâncias de aproximadamente 20%, para os FTOs com as camadas de contato/bloqueio o que comprova a formação das bicamadas sobre a superfície do FTO. Assim como para a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ , o crescimento do filme de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi acompanhado pela variação da transmitância, em 500 nm, em função

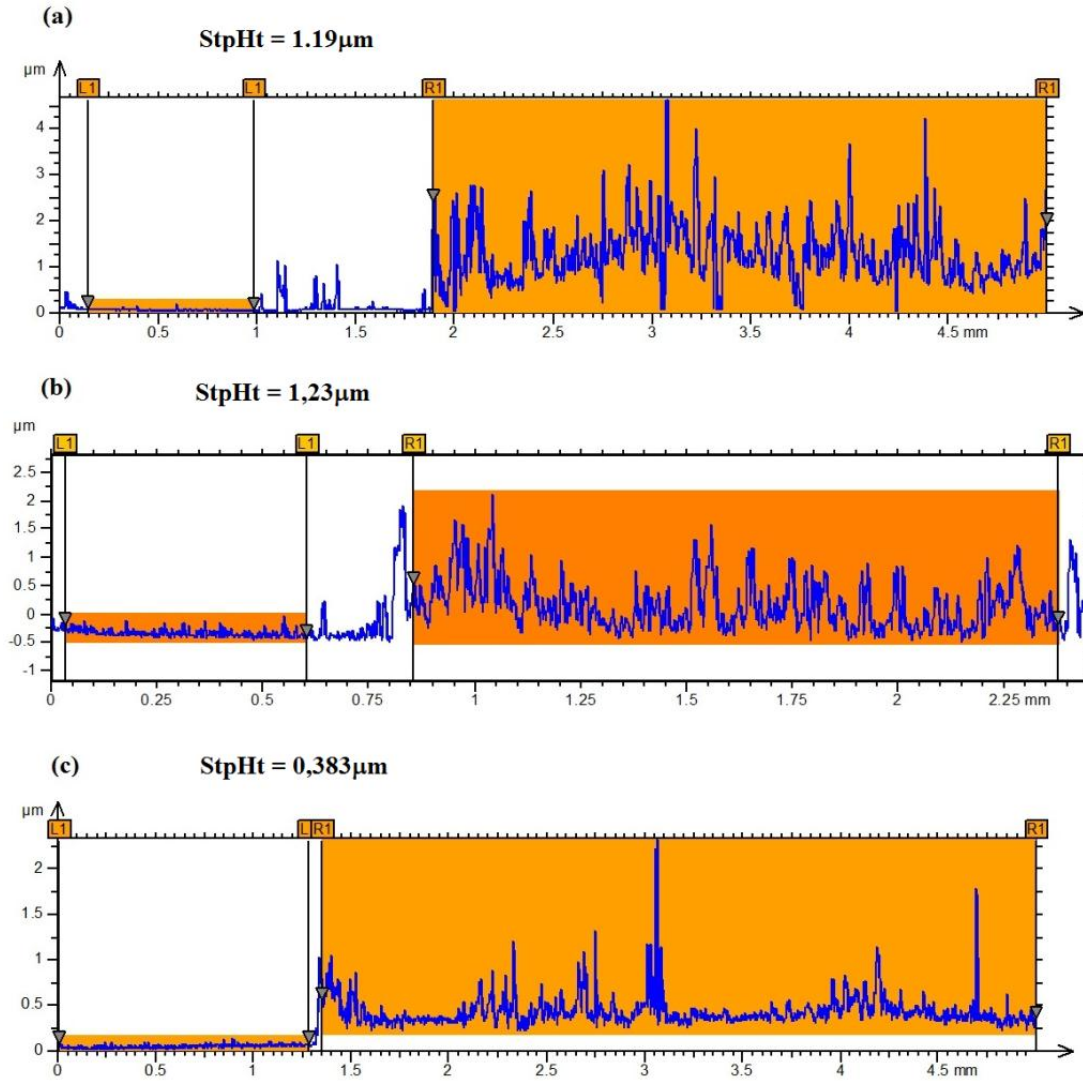
do número de bicamadas, Figura 16. O crescimento do filme ocorreu de forma homogênea, como evidencia o decaimento praticamente linear da transmitância.



**Figura 16:** Espectros de transmitância x número de bicamadas do substrato de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  a um comprimento de onda de 500 nm.

#### 4.2. Caracterização dos filmes

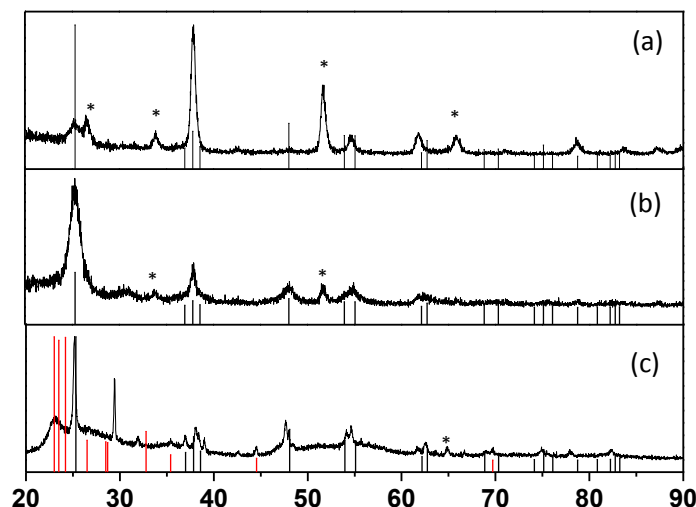
Outro fator importante que influencia a eficiência das camadas de contato/bloqueio é a espessura dos filmes. Quanto mais espessa é a bicamada, mais ela atua como uma barreira física. Porém, tal fato pode aumentar a resistência em série do fotoanodo, diminuindo assim a eficiência das DSCs. As espessuras dos filmes formados, após sinterização a 450 °C foram avaliadas por perfilometria Figura 17 (a-c).



**Figura 17:** Perfis das bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  (a),  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  (b) e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  (c).

As bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentaram espessuras de aproximadamente  $1,2 \mu\text{m}$ , enquanto que a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  apresentou espessura de aproximadamente  $0,4 \mu\text{m}$ . A menor espessura da bicamada  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  pode ser explicada pela hidrólise incompleta do precursor do  $\text{WO}_3$ , uma vez que a formação desta bicamada foi inicializada logo após a dissolução do sal na solução tampão e a hidrólise possivelmente iniciou-se apenas 36 horas após completa dissolução do sal de tungstênio na solução tampão.

As fases cristalinas das nanopartículas também interferem em suas propriedades. Após a sinterização dos filmes a  $450^\circ\text{C}$ , análises de raios-X foram realizadas para analisar as fases cristalinas predominantes nos filmes dos óxidos preparados, Figura 18 (a-c).



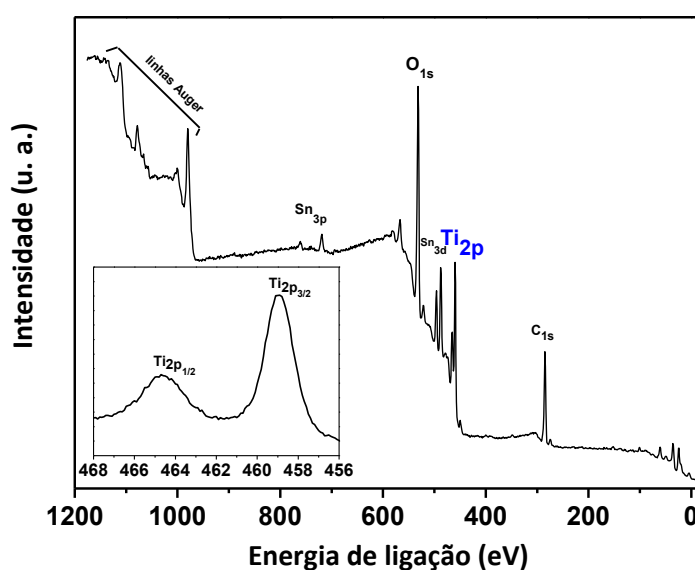
**Figura 18:** Difratomogramas de raios-X para as bicamadas  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  (a),  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  (b) e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  (c). Os traços verticais (—) e (—) correspondem aos picos da ficha cristalográfica do  $\text{TiO}_2$  anatase (JCPDS – 21-1272) e  $\text{WO}_3$  ortorrômbico (JCPDS – 20-1324) respectivamente. Os (\*) referem-se aos picos característicos do FTO.

O filme de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  apresentou picos característicos da forma cristalina anatase. Tal fato condiz com estudos anteriores para nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas pelo processo sol-gel e sinterizados a 450 °C (You *et al.*, 2005; Mechiakh *et al.*, 2011). Após a sinterização, o tamanho aproximado das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foi estimado pela equação de Scherrer, e apresentaram tamanhos entre 15-20 nm. Já o filme de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou picos característicos de  $\text{TiO}_2$  anatase e também um pico pouco intenso de  $\text{TiO}_2$  broquita, o que comprova que as nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  permanecem amorfas mesmo após a sinterização a 450 °C. Tal fato havia sido descrito anteriormente por Da Costa *et al.* (Da Costa *et al.*, 2001). Os difratogramas também mostram que nenhuma nova fase é formada após a sinterização, o que comprova que apenas interações eletrostáticas ocorrem entre as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

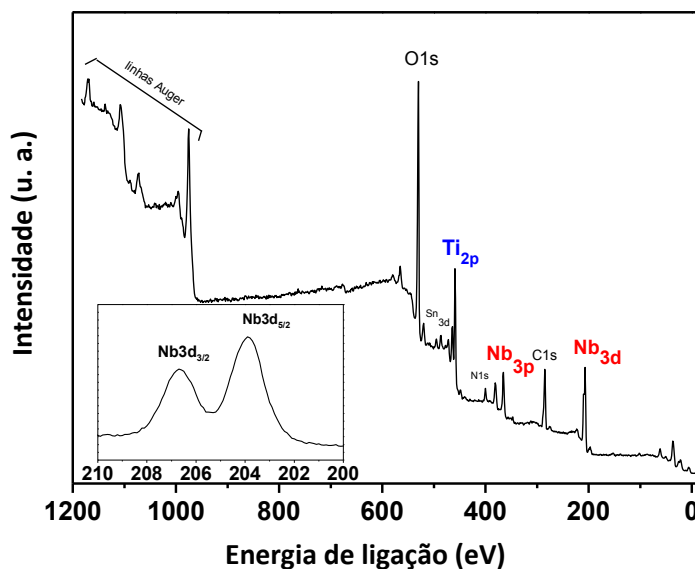
Já o filme de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  além de apresentar picos característicos ao  $\text{TiO}_2$  anatase, apresentou também três picos fracos em  $2\theta \approx 23, 32$  e  $44^\circ$  que podem ser atribuídos ao  $\text{WO}_3$  ortorrômbico. Em estudos anteriores foi comprovado que tratamentos térmicos entre 350-500°C de nanopartículas de  $\text{WO}_3$  e também a presença de nanopartículas com tamanhos de

aproximadamente 16 nm, favorecem a formação do polimorfo ortorrômbico (Boulova e Lucazeau, 2002; Ramana *et al.*, 2006). No entanto, com base apenas nos dados de DRX, não é possível excluir a possibilidade da presença de uma fase amorfa ou monoclínica do  $\text{WO}_3$  nos filmes de automontagem.

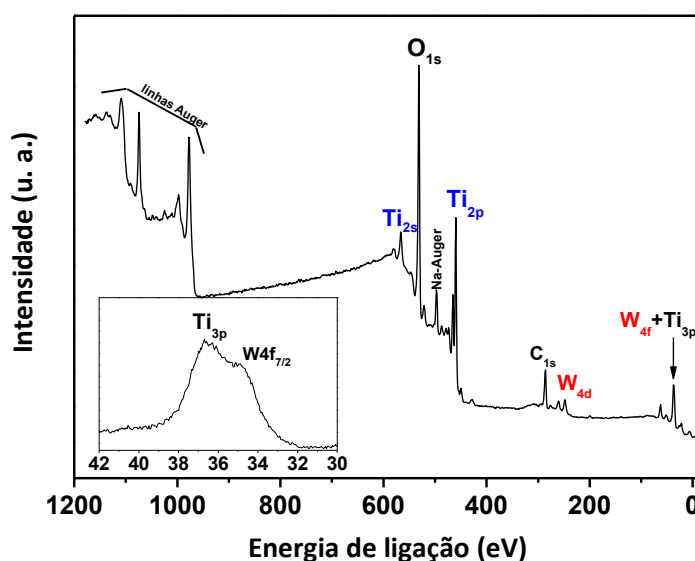
Espectros de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizados a fim de se comprovar a presença dos íons metálicos ( $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Nb}^{+5}$  e  $\text{W}^{+6}$ ) nas bicamadas e obter a razão molar entre os íons  $\text{Ti}^{+4}/\text{Nb}^{+5}$  e  $\text{Ti}^{+4}/\text{W}^{+6}$ , Figuras 19, 20 e 21.



**Figura 19:** Espectros de XPS para a bicamada  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ .



**Figura 20:** Espectros de XPS para a bicamada  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



**Figura 21:** Espectro de XPS para a bicamada  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$

A bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  apresentou picos de  $\text{Ti}_{2p}$  e  $\text{O}_{1s}$ , característico do  $\text{TiO}_2$ . Os picos de  $\text{Sn}_{3p}$  e  $\text{Sn}_{3d}$  são referentes ao FTO. Os picos de  $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$  e  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$  estão localizados em energias de ligação de 465 e 459 eV respectivamente, Figura 19 *inset*. Tal fato condiz perfeitamente com estudos anteriores, em que a diferença entre os picos 2p do  $\text{TiO}_2$  é de aproximadamente 6 eV (McCafferty e Wightman, 1998; Erdem *et al.*, 2001). Já a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou picos de  $\text{Nb}_{3d}$  característico do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Tal pico está localizado a uma

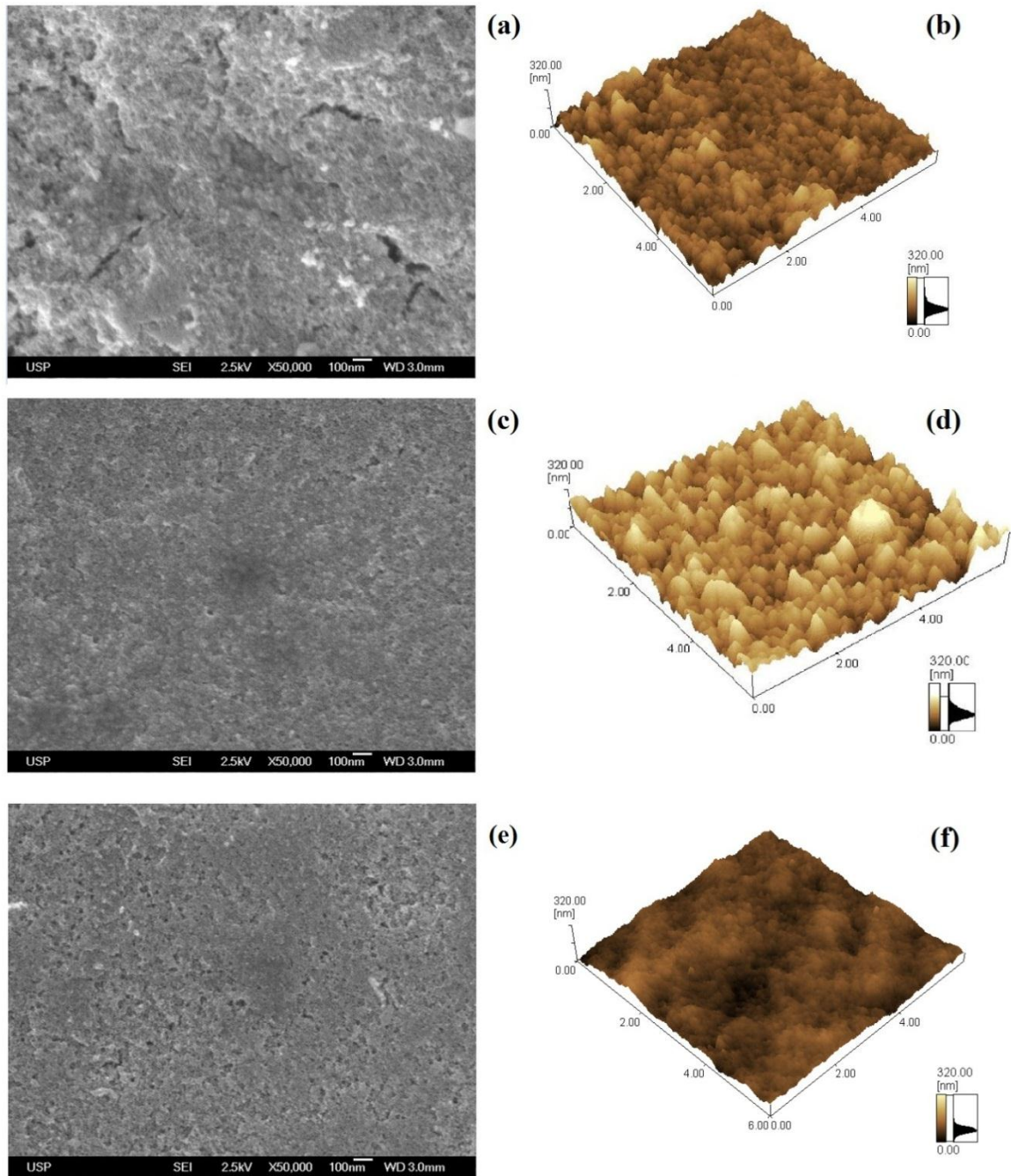
energia de ligação de 208 eV, Figura 20 *inset*, o que condiz com estudos anteriores (King *et al.*, 1990; Weibin *et al.*, 2013). A bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  apresentou picos de  $W_{4f}$  característico do  $\text{WO}_3$ . Tais picos se localizam a energias de ligação de 35,7 eV, Figura 21 *inset*, o que condiz com estudos anteriores (Shpak *et al.*, 2007).

As razões molares entre os metais nas bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  foram de 1,6 e 19 respectivamente. Tal razão depende da carga superficial de cada nanopartícula, que é determinada pelo pH dos sóis empregados na preparação dos filmes. A maior concentração de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  indica que a carga superficial das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  a  $\text{pH} = 2$  é menor que as de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a  $\text{pH} = 10$ . Sendo assim, são necessárias mais partículas de  $\text{Ti(IV)}$  que de  $\text{Nb(V)}$  para que o equilíbrio de carga seja atingido, antes da supercompensação de cargas que ocorre a cada ciclo de deposição, garantindo a atração eletrostática entre as nanopartículas necessária para a formação dos filmes (Schlenoff *et al.*, 1998). O mesmo pode ser observado para a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , porém o valor muito elevado pode ser explicado pela hidrólise incompleta do  $\text{WO}_4^{2-}$ , o que acarretou em uma maior concentração de espécies de  $\text{W(VI)}$  negativamente carregadas.

A variação de pH dos sóis podem, portanto, controlar a composição das bicamadas. Contudo, tais variações são limitadas pelas estabilidades dos sóis coloidais, sendo que, quanto mais o pH se aproxima do ponto isoelétrico (PZC) dos respectivos óxidos, mais estes tendem a precipitar. Os pontos isoelétricos dos óxidos utilizados são: 5-6 para o  $\text{TiO}_2$ , 2,8 para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 0,4-1,0 para o  $\text{WO}_3$  (Kosmulski, 1997; Anik e Cansizoglu, 2006).

As morfologias dos filmes foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e microscopia de força atômica (MFA), Figura 22 (a-f), e comparadas com a morfologia do FTO sem as bicamadas. Todas as bicamadas apresentaram nanopartículas esféricas de diâmetro menor que 20 nm. As imagens de MFA mostram que os filmes exibem superfícies com rugosidades médias (RMS) de aproximadamente 36 nm para a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ , de 70 nm para a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e de 21 nm para a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ . A maior rugosidade observada para as bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  garante uma maior aderência do  $\text{TiO}_2$  mesoporoso na superfície do FTO, o que influencia positivamente na eficiência de conversão das DSCs.





**Figura 22:** Imagens de MEV-FEG e AFM para as bicamadas  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  (a) e (b),  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  (c) e (d) e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  (e) e (f).

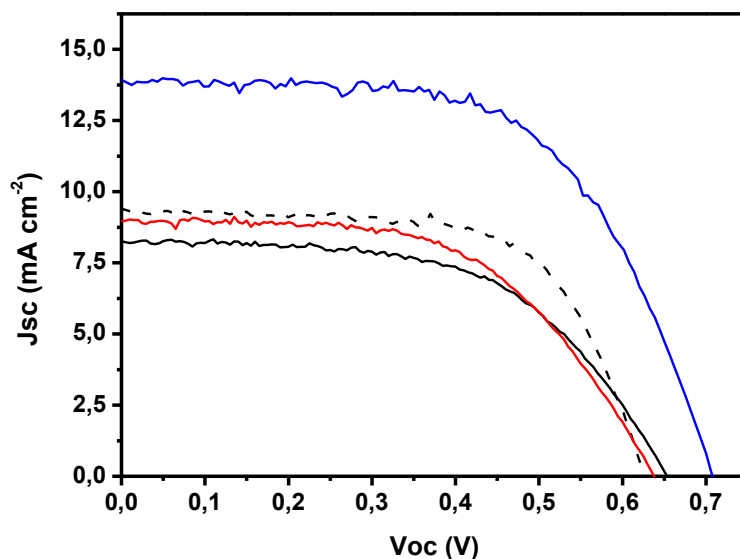
As bicamadas apresentaram morfologias mais compactas e menos porosas que outros filmes inorgânicos já relatados utilizando a técnica de automontagem. Em estudos anteriores, filmes preparados com  $\text{TiO}_2$  em meio ácido como cátions e poliestireno sulfonato de sódio (PSS) como ânion apresentaram superfícies mais irregulares devido à presença de aglomerados de partículas em torno das cadeias poliméricas (Patrocínio *et al.*, 2009; Yuan, S. J. *et al.*, 2012).

A rugosidade e a homogeneidade dos filmes interferem significativamente na atuação dos mesmos como camadas de contato/bloqueio, visto que quanto maior a rugosidade, melhor deve ser a aderência do  $\text{TiO}_2$  mesoporoso ao FTO, assim como quanto maior a homogeneidade e menor a porosidade, mais eficiente deverá ser a barreira física entre o FTO e o eletrólito.

#### **4.3. Aplicação como camada de contato/bloqueio em DSCs**

As diferentes bicamadas foram avaliadas como camada de contato/bloqueio em células solares sensibilizadas por corante. As DSCs foram devidamente montadas e seus parâmetros fotoeletroquímicos foram determinados frente à irradiação de um simulador solar (AM 1.5).

Na Figura 23, são apresentadas as curvas I-V para as DSCs sem e com as camadas de contato/bloqueio. Tais curvas relacionam a densidade de corrente gerada por cada célula em função do potencial aplicado. A partir das curvas I-V obteve-se os parâmetros fotoeletroquímicos das diferentes DSCs, Tabela 1.



**Figura 23:** Curvas I-V para DSCs sem a camada de contato/bloqueio (—) e com as camadas de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  (---),  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  (—) e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  (—).

**Tabela 1:** Parâmetros fotoeletroquímicos determinados para as DSCs com e sem a camada de contato/bloqueio sob AM (1,5 de radiação,  $94 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

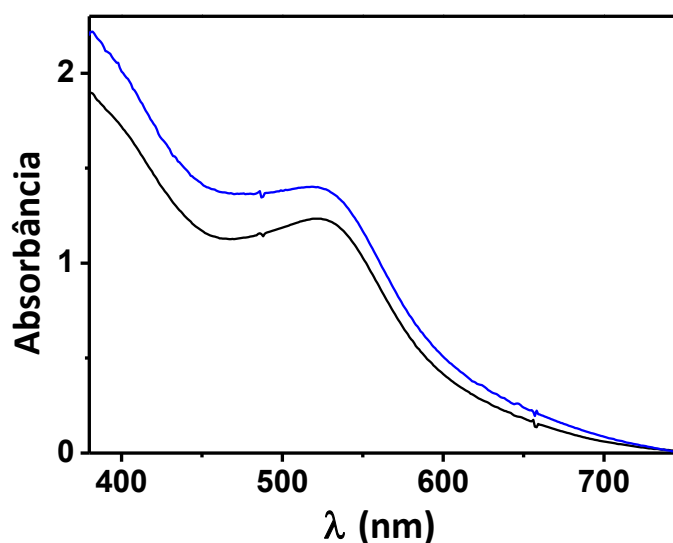
Fotoanodo	$J_{sc} (\text{mW cm}^{-2})$	$V_{oc} (\text{V})$	ff	$\eta (\%)$	Aumento relativo (%)
<b>FTO</b>	$8,3 \pm 0,5$	$0,67 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,01$	$3,3 \pm 0,2$	---
<b><math>\text{TiO}_2/\text{TiO}_2</math></b>	$9,4 \pm 0,3$	$0,66 \pm 0,01$	$0,62 \pm 0,01$	$4,1 \pm 0,2$	25
<b><math>\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5</math></b>	<b><math>13,9 \pm 0,2</math></b>	<b><math>0,70 \pm 0,01</math></b>	<b><math>0,60 \pm 0,01</math></b>	<b><math>6,2 \pm 0,1</math></b>	<b>87</b>
<b><math>\text{TiO}_2/\text{WO}_3</math></b>	$9,1 \pm 0,2$	$0,64 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,01$	$3,3 \pm 0,2$	0

As DSCs com as bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentaram valores maiores de  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  em relação às DSCs sem a camada de contato/bloqueio. O aumento relativo na eficiência de conversão foi de aproximadamente 87% para a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , enquanto que a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  resultou em um aumento de aproximadamente 25%. A bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  apresentou um aumento no valor de  $J_{sc}$ , porém não gerou nenhum aumento na eficiência global de conversão da luz solar, visto que apresentou uma queda no valor de  $V_{oc}$  e ff.

O aumento na eficiência das DSCs com camada de contato/bloqueio já havia sido confirmada em estudos anteriores para filmes de outros óxidos formados pela técnica de automontagem (Patrocínio *et al.*, 2009; Yuan, S. *et al.*, 2012) e também para filmes compostos por óxidos como ZnO, TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, formados por métodos diferentes de deposição como *Sputtering* (Xia, J. B. *et al.*, 2007), *Atomic Layer Deposition* (Ding *et al.*, 2013) e *Spray Pyrolysis* (Xia, J. *et al.*, 2007). Para todas essas metodologias, foram obtidos aumentos relativos nas eficiências de conversão de no máximo 25%, o que comprova que a utilização da bicamada de TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositada pela técnica de automontagem é bastante eficaz.

O potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) está diretamente associado aos processos de transferência eletrônica que ocorrem nas interfaces das DSCs. Os processos de recombinação que acontecem na interface FTO/eletrólito das células fazem com que o valor do  $V_{oc}$  diminua, como observado para a bicamada de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>. Já as bicamadas de TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram um aumento no  $V_{oc}$ , o que indica que os processos de recombinação (corrente de escuro) nesta interface foram minimizados.

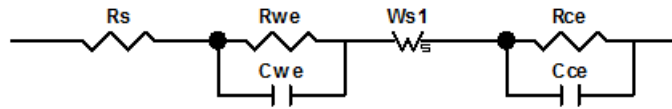
Já a corrente de curto circuito está diretamente relacionada com a quantidade de corante adsorvida pelo fotoanodo. Assim, espectros de absorbância dos substratos sem e com a bicamada de TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram obtidos a fim de determinar se a presença das bicamadas gera algum aumento na adsorção do corante N3 nos substratos, Figura 24.



**Figura 24:** Espectros de absorção eletrônica para os fotoanodos FTO/TiO<sub>2</sub>meso/N3 (—) e FTO/TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>meso/N3 (—).

Observou-se que a bicamada de TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gerou um aumento de aproximadamente 14% na adsorção do corante N3 comparado com o substrato sem a camada de contato/bloqueio. Sendo assim, é de se esperar que a presença das bicamadas faça com que haja um aumento na quantidade de luz absorvida, porém a queda da transmitância do FTO devido à presença das bicamadas evidencia que o aumento da eficiência das DSCs com as camadas de contato/bloqueio não se dá apenas pela maior adsorção do corante, mas também pela redução dos processos de recombinação que acontecem na interface FTO/eletrólito das DSCs e também pelo melhor contato elétrico entre o FTO e o TiO<sub>2</sub> mesoporoso promovido pela bicamada TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Isto pode ser explicado pela maior aderência do TiO<sub>2</sub> mesoporoso ao FTO gerado pela maior rugosidade dos filmes, o que provavelmente acarreta uma melhor transferência de elétrons, fato observado anteriormente para filmes finos de TiO<sub>2</sub> dopados com Nb (Lee *et al.*, 2009). Embora tenha apresentado uma maior rugosidade e um aumento no  $J_{sc}$ , a bicamada de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> não apresentou melhoria na eficiência das DSCs, o que implica que esta bicamada não foi eficiente para minimizar os processos de recombinação na interface FTO/eletrólito. Para comprovar tal hipótese e verificar o papel da bicamada nos processos de transporte dos elétrons, estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizados.

Para realizar as medidas de impedância, os FTOs sem e com as bicamadas foram utilizados como eletrodo de trabalho enquanto que FTOs platinizados serviram como contra eletrodos. O mediador empregado foi o mesmo para as medidas das curvas I-V. Os ajustes para as DSCs sem e com as bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , apêndice B, tabelas B1, B2, B3 e B4 respectivamente, foram realizados a partir do circuito equivalente mostrado na Figura 25, em que (**Rs**) corresponde à resistência em série do sistema, (**Rwe**) e (**Cwe**) são respectivamente a resistência e a capacitância do eletrodo de trabalho, (**Rce**) e (**Cce**) são respectivamente a resistência e a capacitância do contra eletrodo, e (**Ws**) corresponde à difusão Nerstiana no eletrólito. A impedância total para este circuito equivalente é dada pela equação 18.



**Figura 25:** Circuito equivalente para medidas de impedância.

$$Z = R_s + Z_{RC}^{we} + W_s + Z_{RC}^{ce} \quad (18)$$

Em que,

$$Z_{RC}^{we} = \frac{R_{we}}{(1 + jR_{we}C_{we}\omega)}; \quad (19)$$

$$Z_{RC}^{ce} = \frac{R_{ce}}{(1 + jR_{ce}C_{ce}\omega)}; \quad (20)$$

$$W_s = R \cdot \tanh\left(\frac{(j.T.\omega)^P}{(j.T.\omega)^P}\right); \quad (21)$$

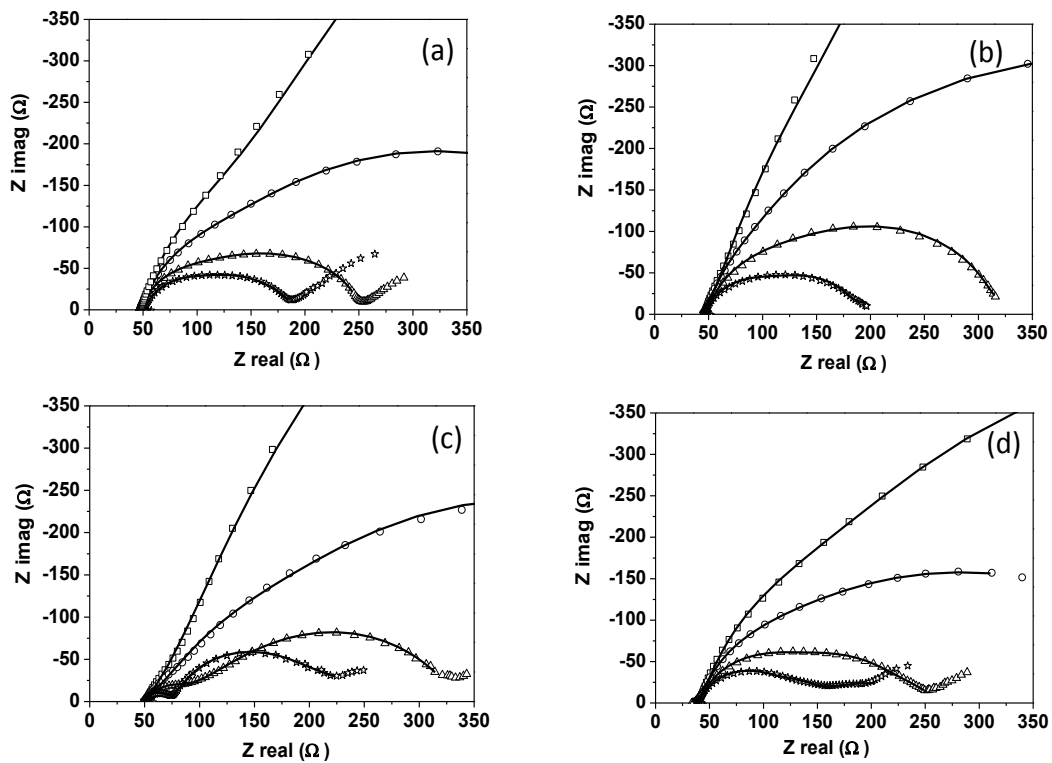
$$T = \frac{L^2}{D};$$

$L$  = Espessura de difusão efetiva;

$D$  = Coeficiente de difusão das partículas;

Se  $P = 0,5$  temos o elemento de Walburg finito.

Nos espectros de impedância analisados esperam-se três respostas distintas. A primeira resposta esperada ocorre a altas frequências e corresponde ao contra eletrodo. A segunda resposta esperada ocorre a baixas frequências e corresponde à resposta difusional do eletrólito. A terceira e mais importante resposta ocorre a médias frequências e corresponde à transferência de carga no eletrodo de trabalho (Wang *et al.*, 2006; He *et al.*, 2009; Goes *et al.*, 2012). Espectros típicos (gráficos de Nyquist) para DSCs sem e com as camadas de contato/bloqueio são mostrados na Figura 26 (a-d).



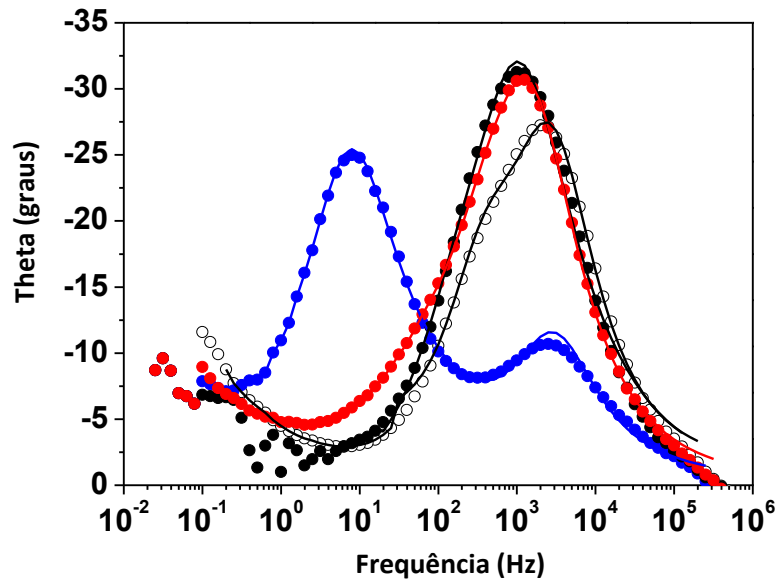
**Figura 26:** Gráficos de Nyquist a -400mV ( $\square$ ), -500mV ( $\circ$ ), -600mV ( $\Delta$ ) e -700mV ( $\star$ ), para os FTOs sem a camada de contato/bloqueio (a), e com as camadas de contato/bloqueio de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  (b),  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  (c) e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  (d). As linhas se referem aos ajustes realizados a partir do circuito equivalente, Figura 25.

Como esperado, os sistemas sem e com as bicamadas apresentaram um comportamento bastante capacitivo a baixos potenciais aplicados e se tornaram mais condutores à medida que o potencial foi aumentando. Para todos os casos  $R_s$  é de aproximadamente  $50 \Omega$ , o que mostra que a resistência em série do dispositivo não foi aumentada devido a presença dos filmes. Para os FTOs sem e com as bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , Figuras 26a, 26b e 26d respectivamente, observa-se a presença de dois semicírculos sobrepostos, correspondentes às respostas do eletrodo de trabalho e do contra eletrodo. Observa-se também a resposta difusional do eletrólito que é semelhante em todos os substratos, visto que foi utilizado o mesmo eletrólito para todas as determinações.

Para o FTO com a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a um potencial aplicado de  $-700\text{mV}$ , Figura 26c, observa-se os 3 processos distintos esperados. O semicírculo pequeno a altas frequências é atribuído à transferência de carga no contra eletrodo ( $\text{RC}_{ce}$ ) (Fabregat-Santiago *et al.*, 2005; Shi *et al.*, 2009; Goes *et al.*, 2012). O comportamento mais capacitivo a médias frequências, representado pelo semicírculo maior, corresponde ao eletrodo de trabalho ( $\text{RC}_{we}$ ) e finalmente os sinais a baixas frequências que indica a difusão Nerstiana no eletrólito ( $W_d$ ) (Fabregat-Santiago *et al.*, 2005).

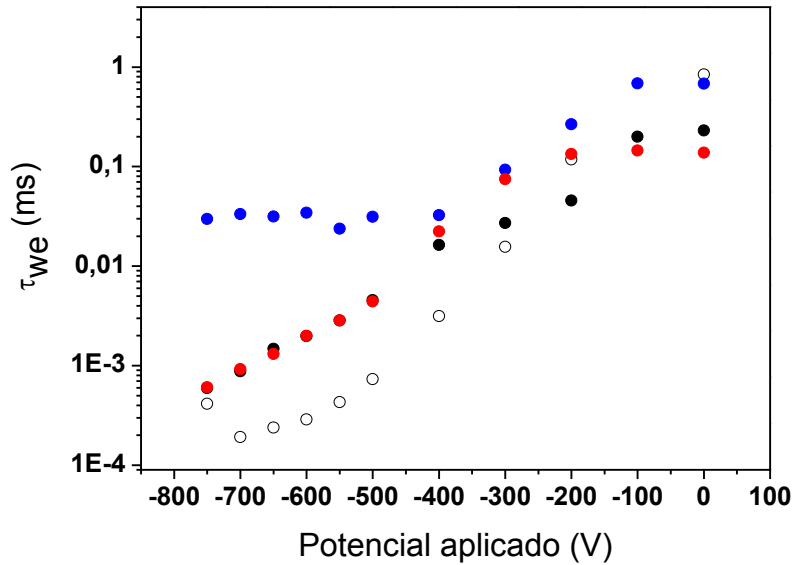
Ao se observar o comportamento eletroquímico das diferentes amostras a  $-700\text{mV}$ , observa-se claramente que a presença das bicamadas desloca o sinal do eletrodo de trabalho para frequências menores, Figura 27 (gráficos de Bode). O deslocamento dos picos nos indica uma menor velocidade de transferência eletrônica na interface FTO/eletrólito. A bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou um maior deslocamento, o que explica o aumento relativo de 87% na eficiência de conversão.





**Figura 27:** Gráficos de Bode para o FTO sem as bicamadas ( $\circ$ ) e para os FTOs modificados com as bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  ( $\bullet$ ),  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\bullet$ ) e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  ( $\bullet$ ).

No circuito equivalente utilizado, Figura 25, a capacitância e a resistência dos eletrodos de trabalho, apêndice A, Figuras A1 e A2 respectivamente, são determinadas em função da tensão aplicada, o que nos permite estimar os tempos de vida ( $\tau_{we}$ ), associados à transferência eletrônica na interface FTO/eletrólito, Figura 28.

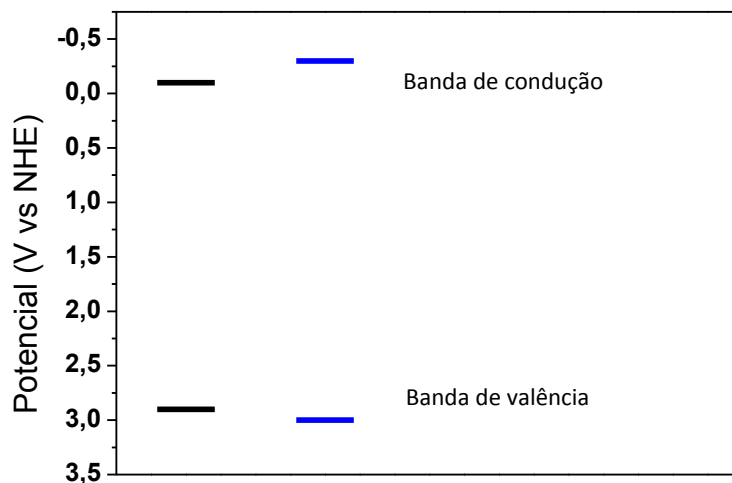


**Figura 28:** Tempos de vida ( $\tau_{we}$ ) associados à transferência eletrônica no eletrodo de trabalho para os FTOs sem as bicamadas (○) e com as bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  (●),  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  (●) e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  (●).

Para o FTO limpo, o tempo de vida da transferência eletrônica na interface FTO/eletrólito decresce continuamente à medida que o potencial fica mais negativo, ou seja, a transferência dos elétrons do eletrodo de trabalho para o eletrólito acontece mais rapidamente. Para os FTOs com as bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , observa-se uma queda mais lenta no tempo da transferência eletrônica que continua linear em toda a faixa estudada. Já para o FTO com a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  o tempo de transferência eletrônica decresce linearmente entre 0 e -400 mV e se mantém constante para potenciais mais negativos.

O comportamento eletroquímico da bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e seu desempenho como camada de contato/bloqueio pode ser associada às propriedades eletrônicas do óxido de nióbio(V). O potencial da banda de condução do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é cerca de 0,1-0,3 V mais negativo que o do  $\text{TiO}_2$  anatase, Figura 29 (Scaife, 1980; Sayama *et al.*, 1998). Assim, nos filmes compactos  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a barreira de energia que deve ser superada para que haja a transferência dos elétrons do FTO para o eletrólito deve ser cerca 200-400 meV mais elevada do que nos filmes de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ . O comportamento mais capacitivo observado na espectroscopia de impedância eletroquímica para tal bicamada está de acordo com essa

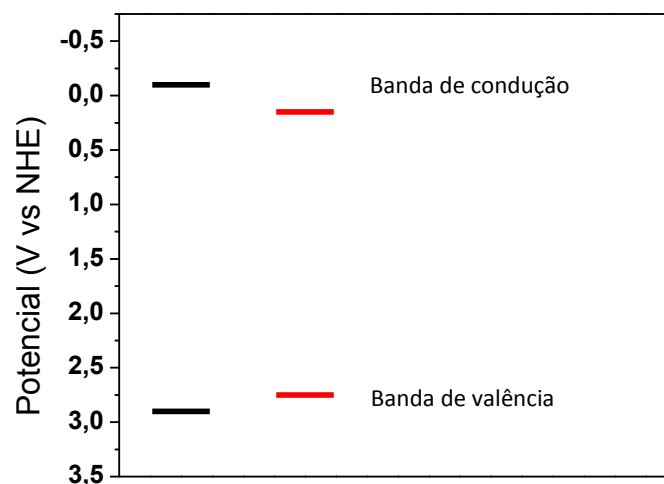
previsão. Portanto, a camada de contato/bloqueio de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  não só evita o contato físico entre a superfície do FTO e o eletrólito, mas também causa um bloqueio eletrônico para o processo de recombinação de carga nesta interface.



**Figura 29:** Energia de bandas do  $\text{TiO}_2$  (—) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (—).

O efeito de bloqueio eletrônico também foi observado em trabalhos anteriores por Xia et. al. para filmes finos contendo apenas  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  depositadas por pulverização por rádio frequência (Xia, J. et al., 2007; Xia, J. B. et al., 2007). Curiosamente, os autores observaram que a aplicação de camadas apenas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  muito finas (<10 nm) resulta numa melhoria da eficiência de conversão das DSCs. Se filmes mais espessos são empregados, a eficiência de conversão decresce significativamente devido à redução da eficiência de transporte dos elétrons, provocada pelo alto poder capacitivo do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Baseado nos espectros de impedância, esperava-se um maior valor de  $V_{oc}$  para a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , que apresentou uma resposta no tempo de transferência eletrônica similar a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ . Porém foi observado-uma queda no valor de  $V_{oc}$ , o que pode ser explicado pelo potencial da banda de condução do  $\text{WO}_3$ , que é cerca de 0,1-0,3 V mais positivo que o do  $\text{TiO}_2$  anatase, Figura 30 (Gratzel, 2001). O menor *band gap* do  $\text{WO}_3$  se aproxima mais do nível de Fermi do eletrólito, facilitando assim a transferência do elétron para a espécie  $I_3^-$  do par redox.



**Figura 30:** Energia de bandas do TiO<sub>2</sub> (—) e WO<sub>3</sub> (—)

Os resultados obtidos confirmam que a composição dos filmes finos de óxidos metálicos tem influência significativa nas propriedades eletrônicas e morfológicas dos mesmos, e consequentemente na aplicação como a camada de contato/bloqueio em células solares sensibilizadas por corante. A seleção dos óxidos, bem como o controle das condições de deposição, permite a obtenção de filmes com elevada eficiência na diminuição da recombinação eletrônica na interface FTO/eletrólito.

Como perspectiva futura para o trabalho tem-se o estudo do efeito da espessura e da variação do pH na eficiência da camada de contato/bloqueio. Tais parâmetros podem melhorar ainda mais a eficiência da bicamada de TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pretende-se também buscar outras aplicações para a bicamada de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, que não se mostrou eficiente para a aplicação como camada de contato/bloqueio nas DSCs.

## 5. CONCLUSÕES

Os filmes inorgânicos de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , preparados pela técnica de automontagem, apresentaram características morfológicas necessárias para a aplicação dos mesmos como camada de contato/bloqueio em DSCs. As DSCs com as bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentaram um aumento na eficiência de conversão da luz solar em eletricidade, enquanto que a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  não apresentou nenhuma melhoria significativa quando comparadas com DSCs sem camada de contato/bloqueio.

Todos os filmes preparados exibiram morfologias bastante homogêneas, compactas e pouco porosas. Tais aspectos estão relacionados às propriedades físicas das nanopartículas. A concentração relativa dos óxidos nos filmes está diretamente relacionada com o pH dos sóis empregados durante a deposição. A presença das camadas de contato/bloqueio gerou uma maior rugosidade na superfície dos eletrodos de trabalho, aumentando a interação entre o FTO e o  $\text{TiO}_2$  mesoporoso. Observou-se também um aumento no valor de  $J_{sc}$  para todas as bicamadas.

A bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  apresentou um aumento na eficiência de conversão da DSC de aproximadamente 27%. Uma desvantagem desta bicamada é a baixa estabilidade do  $\text{TiO}_2$  em meio básico, o que gerou aglomerados de partículas que consequentemente interferem negativamente na morfologia do filme.

Já a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  não apresentou nenhuma melhora na eficiência de conversão global. Mesmo com morfologia adequada para aplicação nas DSC, o filme de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  não apresenta propriedades eletrônicas favoráveis para a utilização como camada de contato/bloqueio. Tal bicamada apresentou baixa resposta capacitiva, o que foi evidenciado pelos espectros de impedância. Além disso, o  $\text{WO}_3$  apresenta um valor de band gap menor que o do  $\text{TiO}_2$ , o que facilita a transferência dos elétrons do FTO para as espécies  $I_3^-$  do eletrólito, não impedindo os processos de recombinação que ocorrem nesta interface das DSCs.

A bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  mostrou ser altamente viável para a utilização como camada de contato/bloqueio nas DSCs. A utilização desta bicamada gera, além de uma barreira física, um bloqueio eletrônico para os processos de recombinação que ocorrem na interface FTO/eletrólito, acarretando em um aumento significativo nos valores de  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$ . O

aumento observado no  $J_{sc}$  se dá pelo melhor contato elétrico entre o FTO e o  $TiO_2$  mesoporoso e também pela maior absorção de luz pelo corante N3. Já o aumento observado no  $V_{oc}$ , se dá pela diminuição dos processos de recombinação que ocorrem nas DSCs. Espectros de impedância comprovam que a DSC com bicamada de  $TiO_2/Nb_2O_5$  aumenta o tempo de transferência eletrônica do FTO para as espécies  $I_3^-$  do eletrólito, quando comparadas com o FTO sem a camada de contato/bloqueio. Gráficos do tempo de vida ( $\tau_{we}$ ) associados à transferência eletrônica comprovam o alto comportamento capacitivo para a DSC com esta bicamada. Observa-se uma queda linear no  $\tau_{we}$  entre 0 e -400 mV, que permanece constante para potências mais negativas. A taxa de transferência eletrônica na interface FTO/eletrólito diminuiu uma ordem de magnitude em relação às DSCs sem e com as outras camadas de contato/bloqueio. Tal fato pode ser explicado pelo maior valor de band gap do  $Nb_2O_5$  comparado com o do  $TiO_2$ , o que faz com que seja necessário a superação de uma barreira energética de 200 a 400 eV para que haja a transferência dos elétrons do FTO para o eletrólito. Como resultado, observou-se o aumento no rendimento de 87% para as DSCs com a camada de contato/bloqueio de  $TiO_2/Nb_2O_5$ . Sendo assim, conclui-se que a utilização deste filme fino e compacto, preparado por um método simples e de baixo custo, é uma opção viável para a produção de células solares sensibilizadas por corante de alta eficiência.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANIK, M.; CANSIZOGLU, T. Dissolution kinetics of  $\text{WO}_3$  in acidic solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 5, p. 603-608, 2006.

ARGAZZI, R.; IHA, N. Y. M.; ZABRI, H.; ODOBEL, F.; BIGNOZZI, C. A. Design of molecular dyes for application in photoelectrochemical and electrochromic devices based on nanocrystalline metal oxide semiconductors. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1299-1316, 2004.

BARBE, C. J.; ARENDSE, F.; COMTE, P.; JIROUSEK, M.; LENZMANN, F.; SHKLOVER, V.; GRATZEL, M. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 12, p. 3157-3171, 1997.

BARR, T. L. **The principles and practice of x-ray photoelectron spectroscopy**. 1994.

BARRINGER, E. A.; BOWEN, H. K. Formation, Packing, and Sintering of Monodisperse  $\text{TiO}_2$  Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, n. 12, p. C199-C201, 1982.

BOULOVA, M.; LUCAZEAU, G. Crystallite nanosize effect on the structural transitions of  $\text{WO}_3$  studied by Raman spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 167, n. 2, p. 425-434, 2002.

BREEDON, M.; SPIZZIRRI, P.; TAYLOR, M.; DU PLESSIS, J.; MCCULLOCH, D.; ZHU, J. M.; YU, L. S.; HU, Z.; RIX, C.; WLODARSKI, W.; KALANTAR-ZADEH, K. Synthesis of Nanostructured Tungsten Oxide Thin Films: A Simple, Controllable, Inexpensive, Aqueous Sol-Gel Method. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 1, p. 430-439, 2010.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science**. 1990.

BURCHKA, J.; PELLET, N.; MOON, S. J.; HUMPHRY-BAKER, R.; GAO, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRATZEL, M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. **Nature**, v. 499, n. 7458, p. 316-9, 2013.

CAMERON, P. J.; PETER, L. M. Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 51, p. 14394-14400, 2003.

CAMERON, P. J.; PETER, L. M. How does back-reaction at the conducting glass substrate influence the dynamic photovoltage response of nanocrystalline dye-sensitized solar cells? **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 15, p. 7392-7398, 2005.

CAMERON, P. J.; PETER, L. M.; HORE, S. How important is the back reaction of electrons via the substrate in dye-sensitized nanocrystalline solar cells? **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 2, p. 930-936, 2005.

DA COSTA, E.; AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A. Alternative  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$  thin films for electrochromic devices. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 6, p. 1407-1410, 2001.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.

DING, J.; LI, Y.; HU, H.; BAI, L.; ZHANG, S.; YUAN, N. The influence of anatase-rutile mixed phase and ZnO blocking layer on dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub> nanofiberphotoanodes. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, p. 1-9, 2013.

DOMINGUEZ, A. M.; ZARATE, A.; QUIJADA, R.; LOPEZ, T. Sol-gel iron complex catalysts supported on TiO<sub>2</sub> for ethylene polymerization. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 207, n. 2, p. 155-161, 2004.

DUNN, H. K.; PETER, L. M. How Efficient Is Electron Collection in Dye-Sensitized Solar Cells? Comparison of Different Dynamic Methods for the Determination of the Electron Diffusion Length. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 11, p. 4726-4731, 2009.

ERDEM, B.; HUNSICKER, R. A.; SIMMONS, G. W.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S. XPS and FTIR Surface Characterization of TiO<sub>2</sub> Particles Used in Polymer Encapsulation. **Langmuir**, v. 17, n. 9, p. 2664-2669, 2001.

FABREGAT-SANTIAGO, F.; BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A. Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 87, n. 1-4, p. 117-131, 2005.

FORD, P.; RUDD, D. F. P.; GAUNDER, R.; TAUBE, H. Synthesis and Properties of Pentaamminepyridineruthenium(II) and Related Pentaammineruthenium Complexes of Aromatic Nitrogen Heterocycles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 5, p. 1187, 1968.

FRANK, A. J.; KOPIAKIS, N.; VAN DE LAGEMAAT, J. Electrons in nanostructured TiO<sub>2</sub> solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1165-1179, 2004.

GARCIA, C. G. **Desenvolvimento de célula solar fotoeletroquímica com TiO<sub>2</sub> sensibilizado por corante**. 2002. Instituto de Química, Universidade de São Paulo

GOES, M. S.; JOANNI, E.; MUNIZ, E. C.; SAVU, R.; HABECK, T. R.; BUENO, P. R.; FABREGAT-SANTIAGO, F. Impedance Spectroscopy Analysis of the Effect of TiO<sub>2</sub> Blocking Layers on the Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 23, p. 12415-12421, 2012.

GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338-344, 2001.

GRATZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 2, p. 145-153, 2003.

GREGG, B. A.; PICHOT, F.; FERRERE, S.; FIELDS, C. L. Interfacial Recombination Processes in Dye-Sensitized Solar Cells and Methods To Passivate the Interfaces. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 7, p. 1422-1429, 2001.



HAGFELDT, A.; GRATZEL, M. Molecular Photovoltaics. **Accounts of Chemical Research**, v. 33, n. 5, p. 269-277, 2000.

HAYASHI, T.; TANAKA, T. Preparation and Dielectric-Properties of  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  Multilayer Thin-Films by Sol-Gel Method. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 34, n. 9B, p. 5100-5104, 1995.

HE, C.; ZHENG, Z.; TANG, H. L.; ZHAO, L. N.; LU, F. Electrochemical Impedance Spectroscopy Characterization of Electron Transport and Recombination in  $\text{ZnO}$  Nanorod Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 24, p. 10322-10325, 2009.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, 1995.

HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. S. Organic solar cells: An overview. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 7, p. 1924-1945, 2004.

HORE, S.; PALOMARES, E.; SMIT, H.; BAKKER, N. J.; COMTE, P.; LISKA, P.; THAMPI, K. R.; KROON, J. M.; HINSCH, A.; DURRANT, J. R. Acid versus base peptization of mesoporous nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  films: functional studies in dye sensitized solar cellst. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 412-418, 2005.

<http://www.iq.usp.br/geral/dyecell/>. acessado em: 05/2014

HU, L. H.; DAI, S. Y.; WENG, J.; XIAO, S. F.; SUI, Y. F.; HUANG, Y.; CHEN, S. H.; KONG, F. T.; PAN, X.; LIANG, L. Y.; WANG, K. J. Microstructure design of nanoporous  $\text{TiO}_2$  photoelectrodes for dye-sensitized solar cell modules. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 2, p. 358-362, 2007.

ILER, R. K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. **Wiley**, 1979.

ITO, S.; CHEN, P.; COMTE, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; LISKA, P.; PÉCHY, P.; GRÄTZEL, M. Fabrication of screen-printing pastes from  $\text{TiO}_2$  powders for dye-sensitised solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 15, n. 7, p. 603-612, 2007.

ITO, S.; LISKA, P.; COMTE, P.; CHARVET, R. L.; PECHY, P.; BACH, U.; SCHMIDT-MENDE, L.; ZAKEERUDDIN, S. M.; KAY, A.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRATZEL, M. Control of dark current in photoelectrochemical ( $\text{TiO}_2/\text{I-I}_3^-$ ) and dye-sensitized solar cells. **Chemical Communications**, n. 34, p. 4351-4353, 2005.

JAGODZINSKI, H. H. P. Klug und L. E. Alexander: X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2. 1974, 966. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 79, n. 6, p. 553-553, 1975.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. The Molecular-Structures and Reactivity of Supported Niobium Oxide Catalysts. **Catalysis Today**, Vol 8, No 1, p. 37-55, 1990.

JIANG, C.; KOH, W. L.; LEUNG, M. Y.; HONG, W.; LI, Y.; ZHANG, J. Influences of alcoholic solvents on spray pyrolysis deposition of TiO<sub>2</sub> blocking layer films for solid-state dye-sensitized solar cells. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 198, p. 197-202, 2013.

KALYANASUNDARAM, K. Photoelectrochemical Cell Studies with Semiconductor Electrodes - a Classified Bibliography (1975 - 1983). **Solar Cells**, v. 15, n. 2, p. 93-156, 1985.

KALYANASUNDARAM, K.; GRATZEL, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 177, p. 347-414, 1998.

KAVAN, L.; GRÄTZEL, M.; GILBERT, S. E.; KLEMENZ, C.; SCHEEL, H. J. Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 28, p. 6716-6723, 1996.

KIM, H.-J.; JEON, J.-D.; KIM, D. Y.; LEE, J.-J.; KWAK, S.-Y. Improved performance of dye-sensitized solar cells with compact TiO<sub>2</sub> blocking layer prepared using low-temperature reactive ICP-assisted DC magnetron sputtering. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1807-1812, 2012.

KIM, J.-K.; SEO, H.; SON, M.-K.; SHIN, I.; CHOI, J.-H.; CHOI, S.-W.; KIM, H.-J. The optimization of TiO<sub>2</sub> compact layer in dye-sensitized solar cell by the analysis of performance and internal impedance. In: FUJITA, S. (Ed.). **Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics**, Vol 8, No 2, v.8, 2011.

KING, B. R.; PATEL, H. C.; GULINO, D. A.; TATARCHUK, B. J. Kinetic measurements of oxygen dissolution into niobium substrates: In situ X-ray photoelectron spectroscopy studies. **Thin Solid Films**, v. 192, n. 2, p. 351-369, 1990.

KISTLER, S. S. Coherent Expanded-Aerogels. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 52-64, 1931.

KOSMULSKI, M. Attempt To Determine Pristine Points of Zero Charge of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and HfO<sub>2</sub>. **Langmuir**, v. 13, n. 23, p. 6315-6320, 1997.

KROON, J. M.; BAKKER, N. J.; SMIT, H. J. P.; LISKA, P.; THAMPI, K. R.; WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRATZEL, M.; HINSCH, A.; HORE, S.; WURFEL, U.; SASTRAWAN, R.; DURRANT, J. R.; PALOMARES, E.; PETTERSSON, H.; GRUSZECKI, T.; WALTER, J.; SKUPIEN, K.; TULLOCH, G. E. Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance. **Progress in Photovoltaics**, v. 15, n. 1, p. 1-18, 2007.

LEE, S.; NOH, J. H.; HAN, H. S.; YIM, D. K.; KIM, D. H.; LEE, J.-K.; KIM, J. Y.; JUNG, H. S.; HONG, K. S. Nb-Doped TiO<sub>2</sub>: A New Compact Layer Material for TiO<sub>2</sub> Dye-

Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 16, p. 6878-6882, 2009.

LEE, S. W.; KIM, B.-S.; CHEN, S.; SHAO-HORN, Y.; HAMMOND, P. T. Layer-by-Layer Assembly of All Carbon Nanotube Ultrathin Films for Electrochemical Applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 2, p. 671-679, 2008.

LICHT, S. Multiple band gap semiconductor/electrolyte solar energy conversion. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 27, p. 6281-6294, 2001.

MCCAFFERTY, E.; WIGHTMAN, J. P. Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method. **Surface and Interface Analysis**, v. 26, n. 8, p. 549-564, 1998.

MEAKIN, P. Models for Colloidal Aggregation. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 39, n. 1, p. 237-267, 1988.

MECHIAKH, R.; BEN SEDRINE, N.; KARYAOUI, M.; CHTOUROU, R. Annealing temperature effect on the properties of mercury-doped TiO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel dip-coating technique. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 13, p. 5529-5534, 2011.

MEYER, G. J. Molecular approaches to solar energy conversion with coordination compounds anchored to semiconductor surfaces. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 20, p. 6852-6864, 2005.

MILEA, C. A.; BOGATU, C.; DUTA, A. The influence of parameters in silica sol-gel process. **Engineering Sciences**, v. 4, 2011.

MOSER, J. E.; BONNOTE, P.; GRATZEL, M. Molecular photovoltaics. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 171, p. 245-250, Apr 1998.

NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHRYBAKER, R.; MULLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRATZEL, M. Conversion of Light to Electricity by Cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylate)Ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Cn<sup>-</sup>, and Scn<sup>-</sup>) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 14, p. 6382-6390, 1993.

NETO, W. P. F.; SILVERIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480-488, 2013.

O'REGAN, B.; LI, X. E.; GHADDAR, T. Dye adsorption, desorption, and distribution in mesoporous TiO<sub>2</sub> films, and its effects on recombination losses in dye sensitized solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 7203-7215, 2012.

O'REGAN, B. C.; DURRANT, J. R. Kinetic and Energetic Paradigms for Dye-Sensitized Solar Cells: Moving from the Ideal to the Real. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 11, p. 1799-1808, 2009.

OREGAN, B.; GRATZEL, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737-740, 1991.

OZER, N.; CHEN, D. G.; LAMPERT, C. M. Preparation and properties of spin-coated Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films by the sol-gel process for electrochromic applications. **Thin Solid Films**, v. 277, n. 1-2, p. 162-168, 1996.

OZER, N.; LAMPERT, C. M. Electrochromic characterization of sol-gel deposited coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 54, n. 1-4, p. 147-156, 1998.

PALANISAMY, K.; DAS, B. B. Sol-gel synthesis, crystal structure, electronic properties and magnetic studies of B<sub>2+x</sub>As<sub>x</sub>Co<sub>4-3x</sub>O<sub>7</sub> (0.0 ≤ x ≤ 0.75) composites. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 67, n. 2, p. 321-330, 2013.

PALOMARES, E.; CLIFFORD, J. N.; HAQUE, S. A.; LUTZ, T.; DURRANT, J. R. Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 2, p. 475-482, 2003.

PANIC, V. V.; NIKOLIC, B. Z. Sol-gel prepared active ternary oxide coating on titanium in cathodic protection. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, n. 12, p. 1393-1402, 2007.

PATROCINIO, A. O. T. **Complexos de Re(I) e filmes de TiO<sub>2</sub> em dispositivos moleculares fotoinduzidos**. 2010. Instituto de Química, Universidade de São Paulo

PATROCINIO, A. O. T.; EL-BACHA, A. S.; PANIAGO, E. B.; PANIAGO, R. M.; MURAKAMI IHA, N. Y. Influence of the Sol-Gel pH Process and Compact Film on the Efficiency of TiO<sub>2</sub>-Based Dye-Sensitized Solar Cells. **International Journal of Photoenergy**, 2012.

PATROCÍNIO, A. O. T.; PATERNO, L. G.; MURAKAMI IHA, N. Y. Layer-by-layer TiO<sub>2</sub> films as efficient blocking layers in dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 205, n. 1, p. 23-27, 2009.

PENG, B.; JUNGSMANN, G.; JÄGER, C.; HAARER, D.; SCHMIDT, H.-W.; THELAKKAT, M. Systematic investigation of the role of compact TiO<sub>2</sub> layer in solid state dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1479-1489, 2004.

PETER, L. "Sticky Electrons" Transport and Interfacial Transfer of Electrons in the Dye-Sensitized Solar Cell. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 11, p. 1839-1847, 2009.

PETER, L. M. The Gratzel Cell: Where Next? **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 15, p. 1861-1867, 2011.

POLO, A. S.; IHA, N. Y. M. Blue sensitizers for solar cells: Natural dyes from Calafate and Jaboticaba. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 13, p. 1936-1944, 2006.

RAMANA, C. V.; UTSUNOMIYA, S.; EWING, R. C.; JULIEN, C. M.; BECKER, U. Structural stability and phase transitions in WO<sub>3</sub> thin films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 21, p. 10430-10435, 2006.

SAHU, S. N. Preparation, Structure, Composition, Optical and Photoelectrochemical Properties of Vacuum Annealed in-Se Thin-Films. **Thin Solid Films**, v. 261, n. 1-2, p. 98-106, 1995.

SANDSTROJD. Electrical Characteristics of Silicon Solar Cells as a Function of Cell Temperature and Solar Intensity. **Ieee Transactions on Electron Devices**, v. Ed15, n. 10, p. 804, 1968.

SAYAMA, K.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Photoelectrochemical properties of a porous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode sensitized by a ruthenium dye. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 12, p. 3825-3832, 1998.

SCAIFE, D. E. Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy. **Solar Energy**, v. 25, n. 1, p. 41-54, 1980.

SCHINDLE.PW; GAMSJAGE.H. Acid-Base Reactions of TiO<sub>2</sub> (Anatase) - Water Interface and Point of Zero Charge of TiO<sub>2</sub> Suspensions. **Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere**, v. 250, n. 7, p. 759, 1972.

SCHLENOFF, J. B.; LY, H.; LI, M. Charge and Mass Balance in Polyelectrolyte Multilayers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 30, p. 7626-7634, 1998.

SEO, H.; SON, M.-K.; PARK, S.; KIM, H.-J.; SHIRATANI, M. The blocking effect of charge recombination by sputtered and acid-treated ZnO thin film in dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 248, n. 0, p. 50-54, 2012.

SHAH, A.; TORRES, P.; TSCHARNER, R.; WYRSCH, N.; KEPPNER, H. Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells. **Science**, v. 285, n. 5428, p. 692-698, 1999.

SHI, J. F.; LIANG, J.; PENG, S. J.; XU, W.; PEI, J.; CHEN, J. Synthesis, characterization and electrochemical properties of a compact titanium dioxide layer. **Solid State Sciences**, v. 11, n. 2, p. 433-438, 2009.

SHOLIN, V.; BREEZE, A. J.; ANDERSON, I. E.; SAHOO, Y.; REDDY, D.; CARTER, S. A. All-inorganic CdSe/PbSe nanoparticle solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 12, p. 1706-1711, 2008.

SHPAK, A. P.; KORDUBAN, A. M.; MEDVEDSKIJ, M. M.; KANDYBA, V. O. XPS studies of active elements surface of gas sensors based on WO<sub>3-x</sub> nanoparticles. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156-158, n. 0, p. 172-175, 2007.

SOMMELING, P. M.; O'REGAN, B. C.; HASWELL, R. R.; SMIT, H. J. P.; BAKKER, N. J.; SMITS, J. J. T.; KROON, J. M.; VAN ROOSMALEN, J. A. M. Influence of a TiCl<sub>4</sub> post-treatment on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films in dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 39, p. 19191-19197, 2006.

SRIVASTAVA, S.; KOTOV, N. A. Composite Layer-by-Layer (LBL) Assembly with Inorganic Nanoparticles and Nanowires. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 12, p. 1831-1841, 2008.

STERN, K. H. The Liesegang Phenomenon. **Chemical Reviews**, v. 54, n. 1, p. 79-99, 1954.

STOBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62, 1968.

TANG, H.; PRASAD, K.; SANJINÈS, R.; SCHMID, P. E.; LÉVY, F. Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 4, p. 2042-2047, 1994.

TOMIC, S.; JONES, T. S.; HARRISON, N. M. Absorption characteristics of a quantum dot array induced intermediate band: Implications for solar cell design. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 26, 2008.

TSENG, C. F.; HSU, W. Y. Sol-gel derived ZnO-CeO<sub>2</sub> thin films on glass substrate. **Thin Solid Films**, v. 544, p. 44-47, 2013.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, p. 757-767, 2009.

WANG, Q.; ITO, S.; GRATZEL, M.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; MORA-SERO, I.; BISQUERT, J.; BESSHO, T.; IMAI, H. Characteristics of high efficiency dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 50, p. 25210-25221, 2006.

WEIBIN, Z.; WEIDONG, W.; XUEMING, W.; XINLU, C.; DAWEI, Y.; CHANGLE, S.; LIPING, P.; YUYING, W.; LI, B. The investigation of NbO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electronic structure by XPS, UPS and first principles methods. **Surface and Interface Analysis**, v. 45, n. 8, p. 1206-1210, 2013.

XIA, J.; MASAKI, N.; JIANG, K.; YANAGIDA, S. Fabrication and characterization of thin Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> blocking layers for ionic liquid-based dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 188, n. 1, p. 120-127, 2007.

XIA, J. B.; MASAKI, N.; JIANG, K. J.; WADA, Y.; YAMAGIDA, S. Importance of blocking layers at conducting glass/TiO<sub>2</sub> interfaces in dye-sensitized ionic-liquid solar cells. **Chemistry Letters**, v. 35, n. 3, p. 252-253, 2006.

XIA, J. B.; MASAKI, N.; JIANG, K. J.; YANAGIDA, S. Sputtered Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as an effective blocking layer at conducting glass and TiO<sub>2</sub> interfaces in ionic liquid-based dye-sensitized solar cells. **Chemical Communications**, n. 2, p. 138-140, 2007.

YAN, X. D.; FENG, L.; JIA, J. G.; ZHOU, X. W.; LIN, Y. Controllable synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> crystals for high-performance dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 17, p. 5347-5352, 2013.

YELLA, A.; LEE, H. W.; TSAO, H. N.; YI, C. Y.; CHANDIRAN, A. K.; NAZEERUDDIN, M. K.; DIAU, E. W. G.; YEH, C. Y.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRATZEL, M. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. **Science**, v. 334, n. 6056, p. 629-634, 2011.

YOU, X. F.; CHEN, F.; ZHANG, J. L. Effects of calcination on the physical and photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$  powders prepared by sol-gel template method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 34, n. 2, p. 181-187, 2005.

YUAN, S. J.; LI, Y. G.; ZHANG, Q. H.; WANG, H. Z. Anatase  $\text{TiO}_2$  sol as a low reactive precursor to form the photoanodes with compact films of dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 79, p. 182-188, 2012.

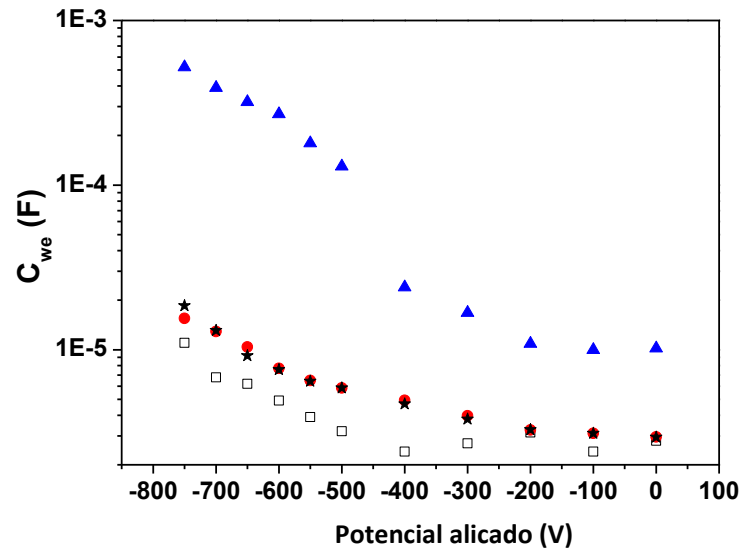
ZHA, J.; ROGGENDORF, H. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, Ed. by C. J. Brinker and G. W. Scherer, Academic Press, 1990, XIV, 908 pp. **Advanced Materials**, v. 3, n. 10, p. 522-522, 1991.

ZHANG, B. P.; ZHANG, J. L.; CHEN, F. Preparation and characterization of magnetic  $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  photocatalysts by a sol-gel method. **Research on Chemical Intermediates**, v. 34, n. 4, p. 375-380, 2008.

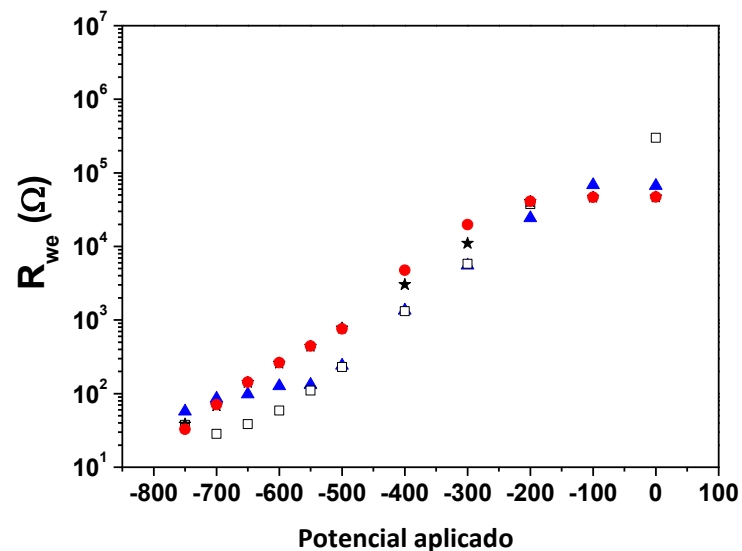
ZHAO, J.; WANG, A.; ALTERMATT, P.; GREEN, M. A. 24 Percent Efficient Silicon Solar-Cells with Double-Layer Antireflection Coatings and Reduced Resistance Loss. **Applied Physics Letters**, v. 66, n. 26, p. 3636-3638, 1995.

## 7. APÊNDICE

### A. Capacitâncias ( $C_{we}$ ) e resistências ( $R_{we}$ ) referentes aos eletrodos de trabalho para os FTOs sem e com as camadas de contato/bloqueio.



**Figura A1.** Gráficos da capacitância do eletrodo de trabalho ( $C_{we}$ ) em função do potencial aplicado para os FTOs sem as bicamadas ( $\square$ ) e com as bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  ( $\star$ ),  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\blacktriangle$ ) e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  ( $\bullet$ ).



**Figura A2.** Gráficos da resistência do eletrodo de trabalho ( $R_{we}$ ) em função do potencial aplicado para os FTOs sem as bicamadas ( $\square$ ) e com as bicamadas de  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  ( $\star$ ),  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\blacktriangle$ ) e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  ( $\bullet$ ).



**B. Dados de impedância eletroquímica, obtidos a partir do circuito equivalente utilizado, em função do potencial aplicado de -0,1 a -0,75 V.**

**Tabela B1.** Dados de impedância eletroquímica para o FTO sem as bicamadas em função do potencial aplicado.

Bias (V)	Rs ( $\Omega$ )	Rwe ( $k\Omega$ )	Cwe ( $\mu F$ )	Ws			Rce ( $k\Omega$ )	Cce ( $\mu F$ )
				R	T	P		
0	51	300	2,7	1909	0,02	0,58	42,7	3,8
-0,1	45	132	2,4	790	0,0008	0,52	11,4	4,4
-0,2	44	30	3,1	704	0,007	0,51	9,3	3,7
-0,3	45	5	2,7	499	0,003	0,55	4,7	8,3
-0,4	46	1	2,4	716	0,02	0,57	0,07	2,5
-0,5	46	0,2	3,1	204,7	0,004	0,52	0,06	2,1
-0,55	45	0,1	3,9	136,8	0,003	0,5	0,05	1,9
-0,6	45	0,06	4,9	106	0,002	0,47	0,04	2
-0,65	45	0,04	6,2	89	0,002	0,45	0,035	2,1
-0,7	49	0,03	6,8	80	0,002	0,45	0,029	2,3
-0,75	46	0,03	12,8	69	0,007	0,37	0,37	2

**Tabela B1.** Dados de impedância eletroquímica para o FTO com a bicamada de  $TiO_2/TiO_2$  em função do potencial aplicado.

Bias (V)	Rs ( $\Omega$ )	Rwe ( $k\Omega$ )	Cwe ( $\mu F$ )	Ws			Rce ( $k\Omega$ )	Cce ( $\mu F$ )
				R	T	P		
0	38	46	2,9	962	0,02	0,56	0,16	15,1
-0,1	38	47	3,1	941	0,02	0,55	0,14	16,1
-0,2	39	41	3,2	830	0,022	0,55	0,12	15,5
-0,3	43	10	3,9	2056	0,04	0,66	0,05	12,1
-0,4	43	3	4,9	1566	0,043	0,63	0,06	12,2
-0,5	43	0,7	5,8	617	0,02	0,57	0,062	8,3
-0,55	43	0,4	6,5	468	0,02	0,55	0,058	7,1
-0,6	43	0,2	7,7	376	0,01	0,53	0,053	5,7
-0,65	42	0,1	10,5	268	0,01	0,48	0,048	4,8
-0,7	43	0,07	12,9	165	0,009	0,48	0,031	3,9
-0,75	44	0,04	15,5	100	0,008	0,45	0,024	3,4

**Tabela B3.** Dados de impedância eletroquímica para o FTO com a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  em função do potencial aplicado.

Bias (V)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{we}$ ( $k\Omega$ )	$C_{we}$ ( $\mu\text{F}$ )	$W_s$			$R_{ce}$ ( $k\Omega$ )	$C_{ce}$ ( $\mu\text{F}$ )
				R	T	P		
0	49	66	10,3	883	0,01	0,62	13,1	4,5
-0,1	49	68	10	774	0,01	0,61	13,1	4,5
-0,2	48	24	10,1	623	0,01	0,58	9,9	4,9
-0,3	48	5	16	419	0,008	0,55	5,6	5,2
-0,4	49	1	24	856	0,03	0,57	0,7	9,5
-0,5	47	0,2	133	420	0,015	0,5	0,07	19
-0,55	47	0,1	183	198	0,008	0,46	0,02	8,8
-0,6	46	0,1	277	119	0,021	0,35	0,01	5
-0,65	48	0,09	322	147	0,9	0,3	0,01	3,5
-0,7	48	0,08	393	121	2,5	0,3	0,01	2,9
-0,75	46	0,06	511	214	1465	0,2	0,009	4,9

**Tabela B4.** Dados de impedância eletroquímica para o FTO com a bicamada de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  em função do potencial aplicado.

Bias (V)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{we}$ ( $k\Omega$ )	$C_{we}$ ( $\mu\text{F}$ )	$W_s$			$R_{ce}$ ( $k\Omega$ )	$C_{ce}$ ( $\mu\text{F}$ )
				R	T	P		
0	39	47	2,9	951	0,02	0,56	0,16	14,4
-0,1	38	47	3,1	947	0,02	0,55	0,14	16,4
-0,2	38	41	3,2	854	0,02	0,54	0,11	16,5
-0,3	38	20	3,8	743	0,02	0,54	0,11	15,7
-0,4	41	4,7	4,7	429	0,01	0,54	0,11	10,1
-0,5	43	0,7	5,8	614	0,02	0,57	0,06	8,1
-0,55	43	0,4	6,4	457	0,01	0,56	0,06	6,8
-0,6	43	0,2	7,6	366	0,01	0,54	0,05	5,4
-0,65	43	0,1	9,2	252	0,01	0,51	0,04	4,3
-0,7	43	0,07	13,1	164	0,009	0,47	0,03	3,8
-0,75	42	0,03	18,6	112	0,008	0,42	0,02	4,1