



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUCAS LEÃO NASCIMENTO

**Caracterização fotoeletroquímica de dispositivos para
conversão de energia solar**

UBERLÂNDIA/MG

2018

LUCAS LEÃO NASCIMENTO

**Caracterização fotoeletroquímica de dispositivos para
conversão de energia solar**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao curso de Graduação em Química Industrial
do Instituto de Química da Universidade
Federal de Uberlândia, como requisito para
obtenção do título de Bacharel em Química
Industrial.

Área de Concentração: Química Inorgânica
Orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo
Patrocínio.

UBERLÂNDIA/MG

2018

LUCAS LEÃO NASCIMENTO

**Caracterização fotoeletroquímica de dispositivos para
conversão de energia solar**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao curso de Graduação em Química Industrial
do Instituto de Química da Universidade
Federal de Uberlândia, como requisito para
obtenção do título de Bacharel em Química
Industrial.

Banca de avaliação:

Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio (Orientador) _____
Prof. Dr. Edson Nossol (Titular) _____
Prof.^a Dr.^a Sheila Cristina Canobre (Titular) _____

Uberlândia (MG), 07 de dezembro de 2018.

Agradecimentos

Aos meus pais, Luiz e Stela, acima de tudo, pelo suporte, amor e exemplo de honestidade e perseverança que sempre me deram. Pelos sacrifícios que fizeram para que eu pudesse chegar até aqui.

À minha namorada, Mariana, por todo amor, carinho e atenção dedicados a mim. Por sempre ter estado ao meu lado e pelos momentos de felicidade que vivemos juntos.

Ao estimado orientador, professor Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, pela oportunidade, paciência e dedicação que me foram concedidas para a realização desse trabalho.

Aos Professores Dr. Márcio Pereira e Dr. Wayler dos Santos pela parceria promissora.

Aos caros amigos Caio, Mari, Lucas, Heron, Ramon, Igor, Diego, Gabriel, Julio, Renato, Sinval e Svetlano (*in memoriam*), pela amizade e por sempre terem acreditado em mim.

A todos colegas de laboratório, especialmente o Leonardo, pelo apoio e pelo companheirismo.

Ao CNPQ e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

*“A verdade é incontroversa. O pânico
pode ressentir-se dela, a malícia
pode atacá-la, a ignorância pode
ridicularizá-la, mas no fim, ela
prevalece.”*

Winston Churchill

Resumo

Este trabalho é focado na caracterização fotoeletroquímica de células solares de TiO_2 sensibilizadas por corante (DSCs) contendo filmes finos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e de células fotoeletroquímicas aplicadas na quebra da água para produção de combustíveis (PECs). Os filmes finos foram aplicados como camada de contato/bloqueio em DSCs. A síntese dos óxidos se deu pelo método sol-gel, os filmes foram depositados por meio da técnica de automontagem, a partir de sóis de Al_2O_3 ($\text{pH} \cong 2$) e Nb_2O_5 ($\text{pH} \cong 10$). A presença das bicamadas gerou um aumento de 14% na eficiência global nas DSCs. Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-SEM) mostraram que os filmes são compostos por nanopartículas esféricas com diâmetros homogêneos, recobrando toda a superfície do substrato de vidro condutor recoberto com uma camada condutora de óxido de estanho dopado com fluoreto (FTO), formando, assim, filmes compactos e pouco porosos. Os filmes também apresentaram rugosidade média (RMS) maior do que o FTO sem as bicamadas, o que aumenta o contato entre o TiO_2 mesoporoso e a superfície do FTO, aumentando assim, a eficiência das células solares. Ensaio de espectrometria de impedância eletroquímica mostraram que esses filmes atuam diminuindo a recombinação na interface mediador/FTO. Já para as PECs determinou-se a eficiência de conversão de fótons em corrente (IPCE), que mostrou que há uma variação significativa na eficiência quântica das mesmas, em função de sua composição química. As células com filmes de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ com dopagem de W(VI) mostraram IPCE de até 4,5%, enquanto que os filmes que não foram dopados apresentaram IPCE de até 1,5%.

Palavras chave: fotoeletroquímica, conversão de energia, filmes finos, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$, DSCs.

Abstract

This work is focused on the photoelectrochemical characterization of dye-sensitized TiO_2 solar cells (DSCs), thin films of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ and photoelectrochemical cells applied in the water splitting for fuel production (PECs). The thin films were applied as contact/blocking layer in DSCs. The synthesis of the oxides was done by the sol-gel method, the films were deposited by the self-assembly technique, from Al_2O_3 ($\text{pH} \cong 2$) and Nb_2O_5 ($\text{pH} \cong 10$). The presence of bilayers generated a 14% increase in overall DSC efficiency. Images of Atomic Force Microscopy (AFM) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) showed that the films are composed of spherical nanoparticles with homogeneous diameters, covering the entire surface of the conducting glass substrate coated with a conductive layer of fluoride-doped tin oxide (FTO), forming, thus, compact and few porous films. The films also presented higher average roughness (RMS) than the FTO without the bilayers, which increases the contact between the mesoporous TiO_2 and the FTO surface, thus increasing the efficiency of the solar cells. Electrochemical Impedance Spectrometry (EIS) studies have shown that these films act to decrease recombination at the mediator/FTO interface. For the PECs, the Incident Photon to Current Efficiency (IPCE) was determined, which showed that there is a significant variation in its quantum efficiency, as a function of its chemical composition. Cells with W(VI) doped $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ films showed IPCE of up to 4.5%, while films that were not doped showed up to 1.5% IPCE.

Keywords: photoelectrochemistry, energy conversion, thin films, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$, DSCs.

Sumário

Agradecimentos	4
1. Introdução e justificativa.....	9
2. Objetivos	16
3. Parte Experimental	17
3.1. Obtenção do Al_2O_3 via hidrólise ácida do isopropóxido de alumínio(III).....	17
3.2. Obtenção do Nb_2O_5 via hidrólise básica do cloreto de nióbio(V).	17
3.3. Obtenção da solução precursora de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	17
3.4. Preparação dos filmes de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ e de W- $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	18
3.5. Deposição dos filmes finos sobre a superfície de substratos condutores	18
3.6. Preparação dos filmes mesoporosos de TiO_2	19
3.7. Preparação dos fotoanodos das células solares sensibilizadas por corante.....	19
3.8. Preparação dos contraeletrodos das células fotoeletroquímicas.....	19
3.9. Preparação do eletrólito das células solares sensibilizadas por corante	19
3.10. Montagem das células solares sensibilizadas por corante	20
3.11. Obtenção das curvas corrente-potencial.....	20
3.12. Espectroscopia de Transmitância na região do Ultravioleta e do Visível (UV-Vis) 20	
3.13. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	21
3.14. Microscopia de Força Atômica (AFM)	21
3.15. Determinação da eficiência de conversão de fótons em corrente - IPCE.....	21
3.16. Espectroscopia de impedância eletroquímica	21
3.17. Tratamento de dados.....	22
3.17.1. Determinação dos parâmetros fotoeletroquímicos a partir das curvas corrente- potencial	22
3.17.2. Determinação da eficiência da conversão de fótons incididos em corrente – IPCE 23	
4. Resultados e Discussão.....	24
4.1. Caracterização morfológica e ótica de filmes finos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	24
4.2. Caracterização fotoeletroquímica de células solares sensibilizadas por corante.....	26
4.3. Caracterização fotoeletroquímica de filmes finos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	30
4.4. Obtenção da eficiência de conversão de fótons em corrente – IPCE – de células fotoeletrossintéticas	34
5. Conclusões	36
6. Referências Bibliográficas.....	36

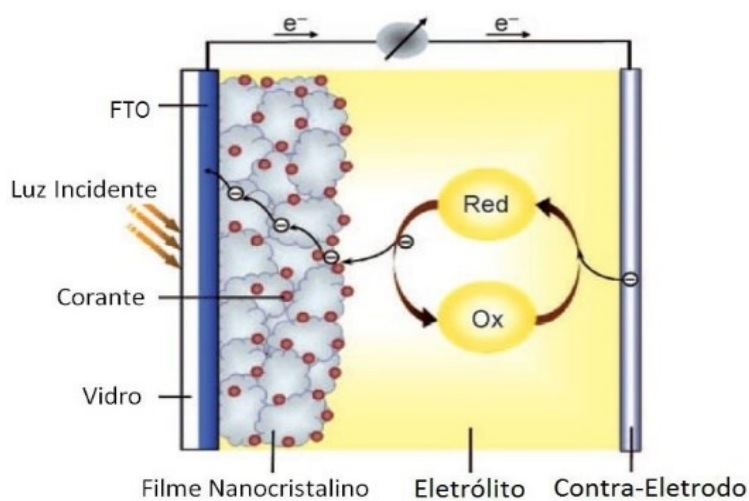
1. Introdução e justificativa

Atualmente, mais de 80% da necessidade global de energia primária é suprida pela queima de combustíveis fósseis (IEA, 2017). No entanto, a poluição causada pelo uso desses combustíveis, que está diretamente relacionada ao desequilíbrio climático da Terra, aliada ao esgotamento de recursos naturais, são desafios inevitáveis que demandam o desenvolvimento de alternativas para o fornecimento de energia elétrica. Nesse contexto, fica evidente a necessidade do maior uso de fontes energéticas limpas e sustentáveis.

Portanto, é natural que haja uma busca cada vez maior pela utilização da energia proveniente do sol, que se trata da fonte energética mais abundante e acessível do planeta. Nesse contexto, o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos e fotoeletroquímicos (Photoelectrochemical cells - PECs), tem crescido nas últimas décadas, devido ao seu potencial para a conversão e armazenamento da energia solar (MISHRA *et al.*, 2009; BADAWY, 2015; MAI *et al.*, 2015; SIVULA e VAN DE KROL, 2016). Esses dispositivos podem ser divididos em duas categorias: as células solares sensibilizadas por corante e as células fotossintéticas.

As Células Solares Sensibilizadas por Corante ou *Dye Sensitized Solar Cells* (DSC) são a terceira geração de células solares fotovoltaicas. São constituídas por um substrato de vidro recoberto com uma camada condutora de óxido de estanho dopado com fluoreto (FTO), sobre o qual é depositado um filme de óxido metálico semiconductor – geralmente TiO_2 – que é sensibilizado por um corante adequado. O dispositivo é completado por um mediador redox e um contraeletrodo, organizados num formato sanduiche, Figura 1.

Figura 1. Esquema simplificado ilustrando os componentes e o princípio de funcionamento das Células Solares Sensibilizadas por Corantes. (Adaptado de MISHRA *et al.*, 2009)



FONTE: ilustração adaptada de MISHRA *et al.*, 2009.

Desde sua concepção, em 1991 (O'REGAN e GRATZEL, 1991), diversas pesquisas têm sido desenvolvidas para o aperfeiçoamento desses dispositivos. As DSCs utilizam em sua fabricação óxidos semicondutores como o trióxido de tungstênio (WO_3) ou o dióxido de titânio (TiO_2), de baixo custo em relação aos materiais usados em painéis solares convencionais (principalmente o silício cristalino). Além disso, o balanço energético das DSCs é muito superior ao desses painéis por causa da simplicidade de sua fabricação.

Essas células produzem energia elétrica pela absorção da irradiação solar, num processo químico regenerativo e autossustentável, de forma análoga ao processo de fotossíntese nas plantas. O corante sensibilizador absorve a energia solar e o elétron excitado é injetado na banda de condução do óxido metálico semicondutor depositado sobre o fotoanodo gerando, assim, o chamado par elétron-buraco (e^-/h^+). Esse elétron é conduzido para a superfície condutora do fotoanodo, e por fim uma solução eletrolítica no interior da célula solar regenera o corante foto-oxidado e fecha o circuito.

Como todas as células fotovoltaicas, as DSCs precisam de uma fonte luminosa contínua para funcionar, de modo que a energia gerada deve ser consumida imediatamente. Nesse contexto, as células fotoeletroquímicas

(PECs) têm sido amplamente aplicadas na produção de combustíveis, sobretudo o hidrogênio molecular (REECE *et al.*, 2011; SIVULA e VAN DE KROL, 2016), em consequência da necessidade de se armazenar a energia produzida a partir da luz solar. Diferentemente das DSCs, que convertem energia química em energia elétrica num processo cíclico e autossustentável, os dispositivos fotossintéticos catalisam ou promovem reações não espontâneas, produzindo assim, combustíveis limpos e com grande potencial energético.

As células fotossintéticas funcionam de forma similar às células fotovoltaicas. Nessas PECs, os eletrodos são mergulhados em um eletrólito aquoso e conectados por um circuito externo. O fotoanodo é composto de um semicondutor que possa absorver a irradiação UV-Vis e como contraeletrodo pode-se usar o FTO revestido de platina como nas DSCs ou mesmo um semicondutor do tipo *p* (fotocatodo). A escolha dos materiais do eletrodo e do eletrólito é feita de forma que o potencial gerado sobre irradiação seja maior que o potencial de oxidação da água ($E^0 = 1,23 \text{ V vs NHE}$). As semi-reações de oxidação e redução da água ocorrem nas superfícies dos fotoanodos e do catodo, respectivamente, Figura 2 (Dos Santos *et al.*, 2016). Como resultado há a formação de $\text{O}_2 (\text{g})$ e $\text{H}_2 (\text{g})$, Equação 1:

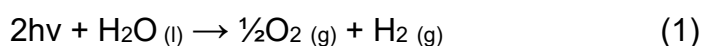
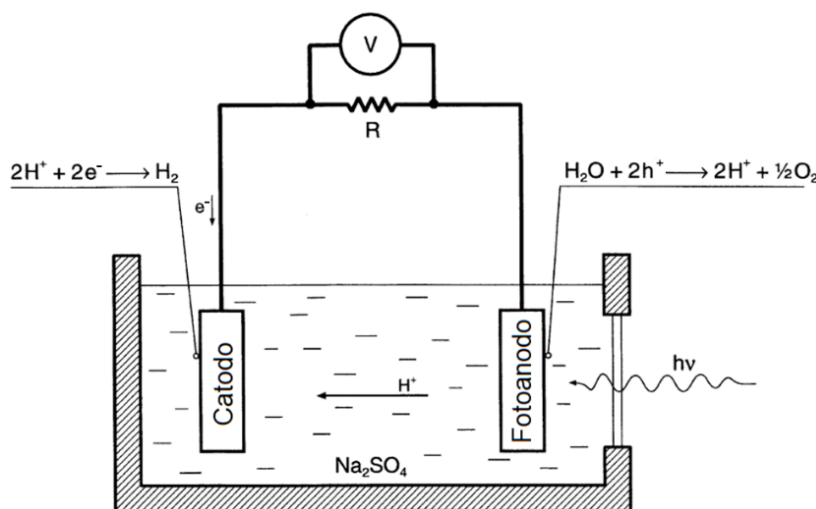


Figura 2. Esquema simplificado ilustrando os componentes e o princípio de funcionamento das Células Fotoeletroquímicas.



FONTE: ilustração adaptada de BAK *et al.*, 2002.

Esse processo também é limpo e sustentável, além de gerar gás oxigênio como subproduto. O gás hidrogênio pode ser coletado para ser utilizado como combustível posteriormente. Sabe-se que o hidrogênio é uma das fontes energéticas mais promissoras por causa de sua combustão limpa e alta densidade energética. No entanto a eficiência das PECs ainda é inferior às das DSCs, apesar dos grandes progressos descritos recentemente (SIVULA e VAN DE KROL, 2016).

Um dos principais limitantes da performance desses dispositivos é a recombinação de cargas, que acontece principalmente na interface FTO/eletrólito. A mesoporosidade da camada de óxido, possibilita a infiltração do eletrólito nos poros entre o contato da superfície depositada e o FTO, onde ocorre a recombinação dos elétrons foto-injetados (KALYANASUNDARAM E GRÄTZEL, 1998; DOS SANTOS *et al.*, 2016). Portanto, é importante inibir os processos interfaciais de recombinação para aumentar a eficiência das células fotoeletroquímicas.

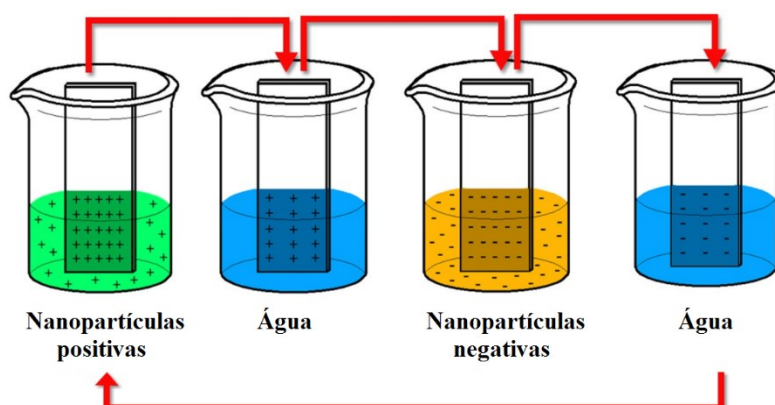
A deposição de um filme fino – chamado de camada de bloqueio – na superfície do FTO reduz eficientemente a recombinação nessa interface (PATROCINIO *et al.*, 2009; PAULA, 2014; NUNES *et al.*, 2017). A camada de bloqueio é muito mais densa que a do óxido semicondutor, e, portanto, impede o contato entre as espécies oxidadas do eletrólito e o substrato condutor, inibindo assim, o processo de recombinação. Além disso, o filme impõe maior rugosidade à superfície do vidro condutor e facilita o contato entre o FTO e a camada mesoporosa. Semicondutores como o TiO_2 (PATROCINIO *et al.*, 2009; SU *et al.*, 2015), Nb_2O_5 (PAULA *et al.*, 2014) e outros materiais como o Al_2O_3 (PALOMARES *et al.*, 2003; FRASCAROLI *et al.*, 2013), têm sido empregados em camadas de bloqueio nas células fotoeletroquímicas com resultados promissores.

Dentre os métodos de síntese desses materiais, o processo sol-gel se destaca pela sua simplicidade, por permitir o controle do tamanho das partículas, por apresentar um baixo custo e pela obtenção de materiais com pureza e homogeneidade elevadas. Nesse processo, caracterizado por reações

sequenciais de hidrólise e condensação, forma-se um "sol" (uma solução coloidal) que evolui gradualmente para a formação de um sistema difásico do tipo gel, contendo tanto uma fase líquida como uma fase sólida cujas morfologias variam de partículas discretas a redes poliméricas contínuas (HENCH, 1990). Esse método tem sido empregado na obtenção de sóis de óxidos semicondutores para a aplicação na deposição de filmes finos, exibindo resultados satisfatórios (PATROCINIO *et al.*, 2014; PAULA *et al.*, 2014).

A deposição desses filmes pode ser realizada por várias técnicas. Dentre elas, destaca-se a técnica de automontagem ou "*Layer-by-Layer*" (LbL), cujo processo de deposição é ilustrado na Figura 3. Em virtude de sua versatilidade, simplicidade, baixo custo e facilidade no controle da espessura do filme, essa técnica tem sido objeto de estudo (PATERNO *et al.*, 2001; PATROCINIO *et al.*, 2014; PAULA *et al.*, 2014; NUNES *et al.*, 2017).

Figura 3. Esquema de funcionamento da técnica de automontagem.

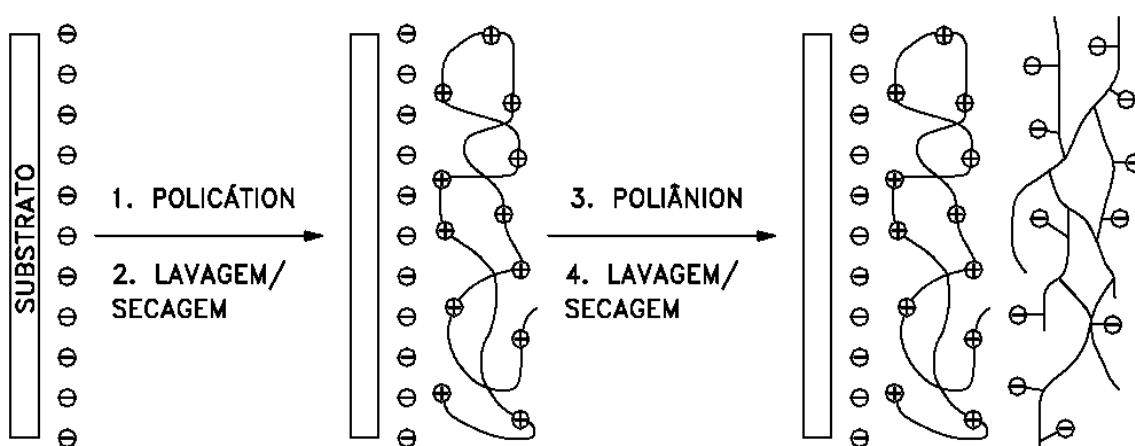


FONTE: ilustração adaptada de NUNES, 2017.

A técnica LbL, consiste na imersão alternada do substrato em soluções/suspensões contendo materiais com cargas opostas. Entre cada imersão, o substrato é lavado e seco. O processo de crescimento dos filmes formados por camadas de polieletrólitos é governado por interações meramente eletrostáticas entre seus grupos carregados, levando à formação de pares iônicos (LOWACK e HELM, 1998; NUNES *et al.*, 2017), Figura 4. A técnica foi inicialmente descrita por Iler, utilizando partículas inorgânicas (ILER, 1966), mas ganhou destaque com o trabalho de Decher utilizando polieletrólitos (DECHER e HONG, 1991). Além do baixo custo do processo, a técnica LbL pode ser

utilizada com qualquer classe de substâncias e em qualquer substrato (vítreo, plástico, metálico ou cerâmico) curvo ou plano. A deposição de camadas de bloqueio através da técnica LbL tem sido aplicada para aumentar a eficiência de dispositivos fotoeletroquímicos, gerando resultados promissores (PATROCINIO *et al.*, 2009; PAULA *et al.*, 2014; DOS SANTOS *et al.*, 2016).

Figura 4. Ilustração esquemática do método de automontagem, indicando as etapas de: 1) deposição de polycation, 2) lavagem e secagem do substrato contendo uma camada de polycation, 3) deposição do polianion e 4) lavagem e secagem do substrato contendo camadas alternadas de polycation e polianion.



FONTE: ilustração adaptada de PATERNO, 2001.

Para avaliar a eficiência das PECs e das DSCs, bem como estudar o efeito das camadas de bloqueio nos dispositivos, são realizadas caracterizações (foto)eletroquímicas. Dentre as técnicas (foto)eletroquímicas, destacam-se a obtenção de curvas corrente-potencial (I-V), a determinação da eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente (*incident photon-to-current conversion efficiency* – IPCE), e a espectroscopia de impedância eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy* - EIS).

As curvas I-V consistem na medida da densidade de corrente elétrica (corrente elétrica dividida pela área ativa da célula) em função do potencial aplicado, quando o dispositivo é iluminado em condições padrão de irradiação. Tipicamente, as medidas são realizadas com a irradiação a 100 mW cm^{-2} de potência e com o filtro AM1.5, que simula o espectro solar (após passar por 1,5

vezes a massa atmosférica, que é equivalente à incidência direta da luz solar sobre a superfície terrestre com um desvio de 48,19° em relação ao zênite).

O IPCE é definido pela fração de fótons, de determinada energia, incididos sobre a superfície do dispositivo, que produzem portadores de carga, e, portanto, corrente elétrica. Trata-se da razão entre a fotocorrente gerada e o fluxo de fótons incidentes. O IPCE pode ser considerado como o rendimento quântico efetivo do dispositivo, e é o produto de três fatores chave num dispositivo fotoeletroquímico: a eficiência da absorção de irradiação monocromática, LHE, (depende das propriedades espectrais e fotofísicas do material); o rendimento da injeção de portadores de carga, ϕ_{inj} (depende do tempo de vida e do potencial redox do estado excitado); e a eficiência da coleta de carga, η_{el} (depende da estrutura e da morfologia da camada de óxido semiconductor) (KALYANASUNDARAM e GRÄTZEL, 1998). Portanto, ele pode ser representado pelas Equações 2 e 3:

$$IPCE = \frac{n^{\circ} \text{ de elétrons fluindo pelo circuito externo}}{n^{\circ} \text{ de fótons incididos}} \quad (2)$$

$$IPCE = (LHE)(\phi_{inj})(\eta_{el}) \quad (3)$$

A espectroscopia de impedância eletroquímica consiste na avaliação da corrente alternada que atravessa um sistema, como resposta à aplicação de um potencial em uma dada frequência. É geralmente realizada através do uso de um potenciostato e um analisador de resposta de frequência (*frequency response analyzer* – FRA), e pode ser realizada em configurações de 2 ou 3 eletrodos, dependendo da presença de um eletrodo de referência. Um potencial constante e contínuo é sobreposto ao potencial senoidal alternado. A frequência pode abranger uma ampla faixa, tipicamente de mHz até 10 MHz, com 5-10 medidas por década. A diferença entre a resposta da corrente alternada medida e o potencial aplicado, dá origem à um valor de impedância (BISQUERT e FABREGAT-SANTIAGO, 2010; SACCO, 2017).

Durante as medições de EIS, o sinal do potencial senoidal $V(\omega, t) = V_0 \sin \omega t$ com amplitude V_0 e frequência variável f ($f = \omega/2\pi$, onde ω é a frequência angular) é aplicado ao sistema em estudo, e a resposta da corrente $I(\omega, t)$ é medida nas

mesmas frequências. Sendo que a amplitude de variação do potencial alternado deve ser a menor possível, para que se obtenha a impedância linear na Equação 4, ou seja, $I(\omega, t)$ deve ter uma relação linear com $V(\omega, t)$ e vice-versa, de modo que a impedância $Z(\omega, t)$ seja independente da amplitude de perturbação. Geralmente, pode-se aplicar uma amplitude de perturbação da ordem de dezenas de mV. A impedância $Z(\omega, t)$ relacionada ao sistema pode ser calculada pela lei de Ohm (BISQUERT e FABREGAT-SANTIAGO, 2010), Equação 4:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad (4)$$

Qualquer propriedade intrínseca que influencie a condutividade de um sistema pode ser estudada por EIS. Além disso, é possível determinar um circuito elétrico, compostos por elementos resistivos, capacitivos ou indutivos, que tenha resposta análoga ao sistema eletroquímico estudado. Os elementos de circuito podem ser então correlacionados com as diferentes interfaces do dispositivo.

No presente trabalho, as técnicas fotoeletroquímicas supracitadas foram aplicadas para a caracterização de DSCs e de células fotoeletroquímicas para oxidação da água. Além disso, avaliou-se o desempenho de filmes finos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ depositados por LbL como camada de bloqueio em DSCs.

2. Objetivos

Esse trabalho teve como objetivo geral, a utilização de técnicas fotoeletroquímicas na caracterização de dispositivos para a conversão de energia. Como objetivos específicos têm-se:

- Avaliação dos parâmetros fotoeletroquímicos das DSCs com e sem a camada de bloqueio;
- Avaliação do desempenho dos óxidos sintetizados em camadas de bloqueio por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS);

- Avaliação do espectro de fotoatividade de PECs para a oxidação da água por meio da determinação da eficiência de conversão de fótons em corrente (IPCE).

3. Parte Experimental

3.1. Obtenção do Al_2O_3 via hidrólise ácida do isopropóxido de alumínio(III).

As nanopartículas de Al_2O_3 foram obtidas por meio do método sol-gel, baseado no procedimento descrito na literatura (MAY *et al.*, 2007). Foram dissolvidos 2,0 g do precursor isopropóxido de alumínio(III) 99% (Aldrich) em 10 mL de etanol absoluto (Vetec). Posteriormente a solução foi gotejada lentamente e sob agitação vigorosa em 40 mL de uma solução de HNO_3 65% (Neon) (1 mol L^{-1}). A mistura foi mantida sob agitação por 2 horas.

3.2. Obtenção do Nb_2O_5 via hidrólise básica do cloreto de nióbio(V).

As nanopartículas de Nb_2O_5 foram obtidas por meio do método sol-gel, baseado no procedimento descrito na literatura (PAULA *et al.*, 2014). Foram dissolvidos 1 g do precursor NbCl_5 em 10 mL de etanol absoluto (Vetec), sob banho de gelo, para inibir a hidrólise nessa etapa. A solução foi mantida sob agitação e atmosfera de argônio durante 2 horas, e posteriormente, foi gotejada lentamente e sob agitação vigorosa, numa solução tampão $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ (1 mol L^{-1} /1 mol L^{-1}). A mistura foi mantida sob agitação por 8 horas.

3.3. Obtenção da solução precursora de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

As amostras e filmes de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ foram preparadas pelo grupo do Prof. Dr. Márcio Pereira (UFVJM). As soluções precursoras dos filmes de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ foram obtidas de acordo com metodologia descrita na literatura

(DOS SANTOS *et al.*, 2016). Foram dissolvidos 10 milimols de metavanadato de amônio (NH_4VO_3 , 99%) em 50 mL de uma solução 0,174 mmol de NH_4OH (24,5%). Em outro recipiente, dissolveu-se 10 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de CH_3COOH (99,7%). Ambas as soluções foram agitadas até completa homogeneização. Então, as soluções foram misturadas sob agitação e aquecidas a 80 °C durante 90 minutos. Posteriormente, 40 mmol de ácido cítrico foram adicionados à mistura, e a mistura resultante foi deixada em repouso durante 24 h. Por fim, a solução foi diluída com 100 mL de água deionizada e aquecida a 80 °C até a formação de uma solução levemente azulada. Essa solução foi utilizada para deposição dos filmes sobre FTO. A solução precursora dos filmes dopados com tungstênio foi obtida de modo análogo, contudo, metatungstato de amônio foi adicionado à solução de metavanadato de amônio.

3.4. Preparação dos filmes de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ e de W- $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Os filmes foram preparados de acordo com metodologia descrita na literatura (DOS SANTOS *et al.*, 2016). Dissolveu-se 0,413 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de etanol (99,8%) e duas gotas de ácido acético (99,7%). Essa solução foi borrifada diretamente sobre a superfície condutora do FTO a 300 °C durante dois ciclos de 5 segundos cada. Posteriormente, os filmes foram sinterizados a 450 °C num forno mufla durante duas horas. Finalmente as soluções precursoras foram borrifadas sobre o FTO a uma temperatura de 300 °C durante 1 ciclo de 5 segundos. Então os filmes foram sinterizados a 500 °C durante 5 h.

3.5. Deposição dos filmes finos sobre a superfície de substratos condutores

A deposição dos filmes sobre o substrato de vidro recoberto com uma camada condutora de óxido de estanho dopado com fluoreto (FTO) foi feita através da técnica de automontagem (PATERNO *et al.*, 2001). Os substratos de FTO foram previamente lavados e secos. Posteriormente eles foram mergulhados alternadamente por 3 minutos nos sóis previamente descritos, contendo nanopartículas carregadas positiva (Al_2O_3) e negativamente (Nb_2O_5), com 1 minuto de lavagem e secagem entre cada imersão. As cargas superficiais

dos óxidos metálicos foram controladas pelo pH dos sóis. Durante as deposições, monitorou-se o pH das soluções de Al_2O_3 e Nb_2O_5 assegurando que o mesmo estivesse abaixo de 3 e acima de 10 respectivamente. O procedimento foi repetido 15 vezes para a obtenção dos filmes. O número de bicamadas foi selecionado com base em estudos anteriores do grupo (PAULA *et al.* 2014).

3.6. Preparação dos filmes mesoporosos de TiO_2

Os filmes de TiO_2 foram depositados pela técnica de serigrafia (*screen printing*) sobre a superfície dos substratos de FTO limpos, usando a pasta de TiO_2 18NR-T (Dyesol), de modo que a área ativa fosse de $0,20 \text{ cm}^2$. Posteriormente os substratos com os filmes foram sinterizados a 450°C por 30 minutos com rampa de aquecimento de $30^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.7. Preparação dos fotoanodos das células solares sensibilizadas por corante

Os filmes mesoporosos de TiO_2 foram sensibilizados pelo corante N3 (cis- $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)(\text{NCS})_2]$), dcbH_2 = ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina. Mergulhou-se os substratos com os filmes sinterizados numa solução etanólica saturada de N3 ($0,24 \text{ mg mL}^{-1}$) por cerca de 12 horas.

3.8. Preparação dos contraeletrodos das células fotoeletroquímicas

Os contraeletrodos foram preparados pela pulverização de uma fina camada de uma solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido hexacloroplatínico (Strem) em álcool isopropílico (Merck) sobre a superfície condutora do FTO, seguido de aquecimento a 350°C por 15 minutos.

3.9. Preparação do eletrólito das células solares sensibilizadas por corante

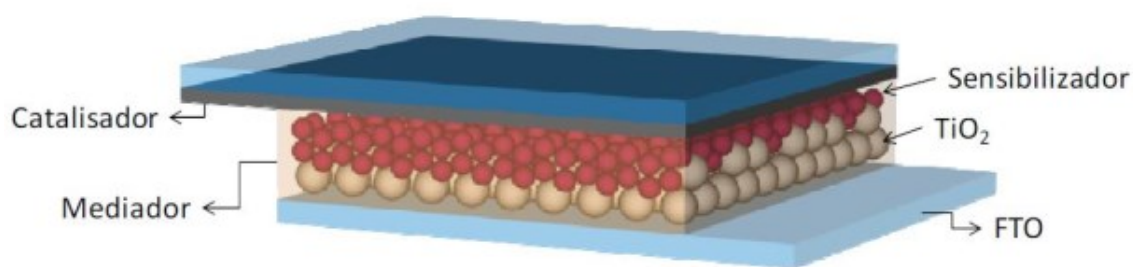
Utilizou-se como mediador, uma solução contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de iodeto de lítio (Aldrich), $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de iodo (Merck) e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de piridina (Aldrich)

em uma mistura 9:1 de acetonitrila (Aldrich) e 3-metil-oxazolidinona (Aldrich) (PATROCÍNIO, 2009).

3.10. Montagem das células solares sensibilizadas por corante

As células fotovoltaicas foram montadas com um fotoanodo e um contraeletrodo dispostos numa disposição tipo sanduíche, Figura 5, com uma fina camada de eletrólito entre eles. As células foram seladas utilizando um termoplástico (Surlyn[®], Dupont).

Figura 5. Esquema de montagem de uma DSC.



FONTE: ilustração adaptada de PATROCÍNIO, 2009.

3.11. Obtenção das curvas corrente-potencial

Para a obtenção das curvas I-V, utilizou-se um potenciostato/galvanostato autolab PGSTAT204 (Metrohm) equipado com módulo FRA32M para impedância eletroquímica. As células solares foram irradiadas por um simulador solar padrão (Newport) equipado com uma lâmpada Xe 300 W e filtro AM 1,5. A intensidade da luz sobre a célula foi determinada por um medidor de potência 1916-R (Newport) conectado a um sensor óptico 818-UV/DB (Newport).

3.12. Espectroscopia de Transmitância na região do Ultravioleta e do Visível (UV-Vis)

Os espectros de transmitância na região do UV-Vis foram obtidos através de um espectrofotômetro UV-2501 BC (Shimadzu) equipado com esfera de

integração ISR 240A e programa UVPC. A curva de base foi feita com um substrato de FTO limpo. As varreduras foram realizadas entre 300 e 700 nm.

3.13. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens para as amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram obtidas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LMIQ - UFU), utilizando um microscópio eletrônico de varredura Vega3 (TESCAN) com detector de elétron secundário e tensão de aceleração entre 7,0 e 20,0 kV.

3.14. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de AFM foram realizadas pelo modo contato intermitente 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.

3.15. Determinação da eficiência de conversão de fótons em corrente - IPCE

As medidas de IPCE foram realizadas utilizando-se um monocromador Cornrestone™ 260 1/4 m VIS-NIR (Newport) acoplado à uma lâmpada Xe 300 W. A corrente gerada na célula fotoeletroquímica foi medida pelo potenciostato/galvanostato autolab PGSTAT204 (Metrohm). A intensidade da luz sobre a célula, para cada comprimento de onda utilizado, foi determinada por um medidor de potência 1916-R (Newport) conectado a um sensor óptico 818-UV/DB (Newport).

3.16. Espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de impedância dos filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram realizadas num potenciostato/galvanostato autolab PGSTAT204 (Metrohm) equipado com módulo FRA32M para impedância eletroquímica. As células fotoeletroquímicas foram irradiadas por um simulador solar padrão (Newport) equipado com uma lâmpada Xe 300 W e filtro AM 1,5. A intensidade da luz sobre a célula foi

determinada por um medidor de potência 1916-R (Newport) conectado a um sensor óptico 818-UV/DB (Newport). Os espectros de impedância foram registrados na faixa de frequência de 10^{-2} a 10^6 Hz sob os potenciais de -700 a -100 mV variando em intervalos de 100 mV. A amplitude de perturbação do potencial foi de 10 mV.

3.17. Tratamento de dados

3.17.1. Determinação dos parâmetros fotoeletroquímicos a partir das curvas corrente-potencial

Os valores de densidade de corrente de curto circuito, J_{sc} , e potencial de circuito aberto, V_{oc} , foram determinados pela interseção da curva I-V experimental com os eixos de corrente e potencial, respectivamente.

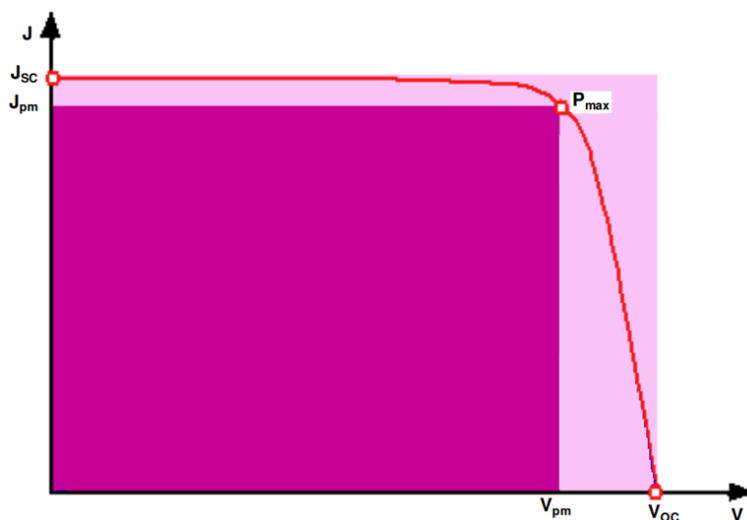
A potência máxima da célula solar, P_{max} , foi obtida pela multiplicação entre as coordenadas do ponto de inflexão máximo da curva (J_{pm} , V_{pm}), como ilustrado na Figura 6. O Fator de preenchimento, ff , foi determinado pela equação 5.

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

O rendimento foi calculado pela razão entre a potência máxima, P_{max} , e a intensidade da luz irradiada, P_{irr} , Equação 6:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{irr}} \quad (6)$$

Figura 6. Determinação dos parâmetros fotoeletroquímicos por meio da curva I-V.



FONTE: O autor.

3.17.2. Determinação da eficiência da conversão de fótons incididos em corrente – IPCE

Os valores de IPCE para as células fotoeletroquímicas foram determinados a partir da equação 3.

$$IPCE(\lambda) = \frac{hc}{\lambda e} \frac{J_{sc}}{P_{irr}} \quad (7)$$

Em que,

P_{irr} = Intensidade de luz incidente (100 mW cm^{-2});

λ = comprimento de onda de irradiação (nm);

h = constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$);

c = velocidade da luz ($3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$);

e = carga elementar ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$).

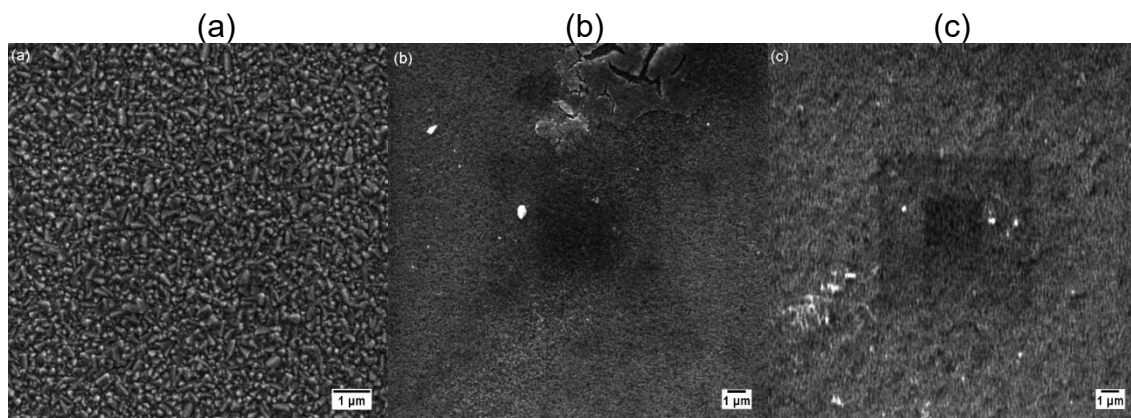
4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização morfológica e ótica de filmes finos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$

Com o intuito de analisar a morfologia e propriedades óticas das bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram conduzidos ensaios de espectroscopia de transmitância na região do UV-Vis, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM).

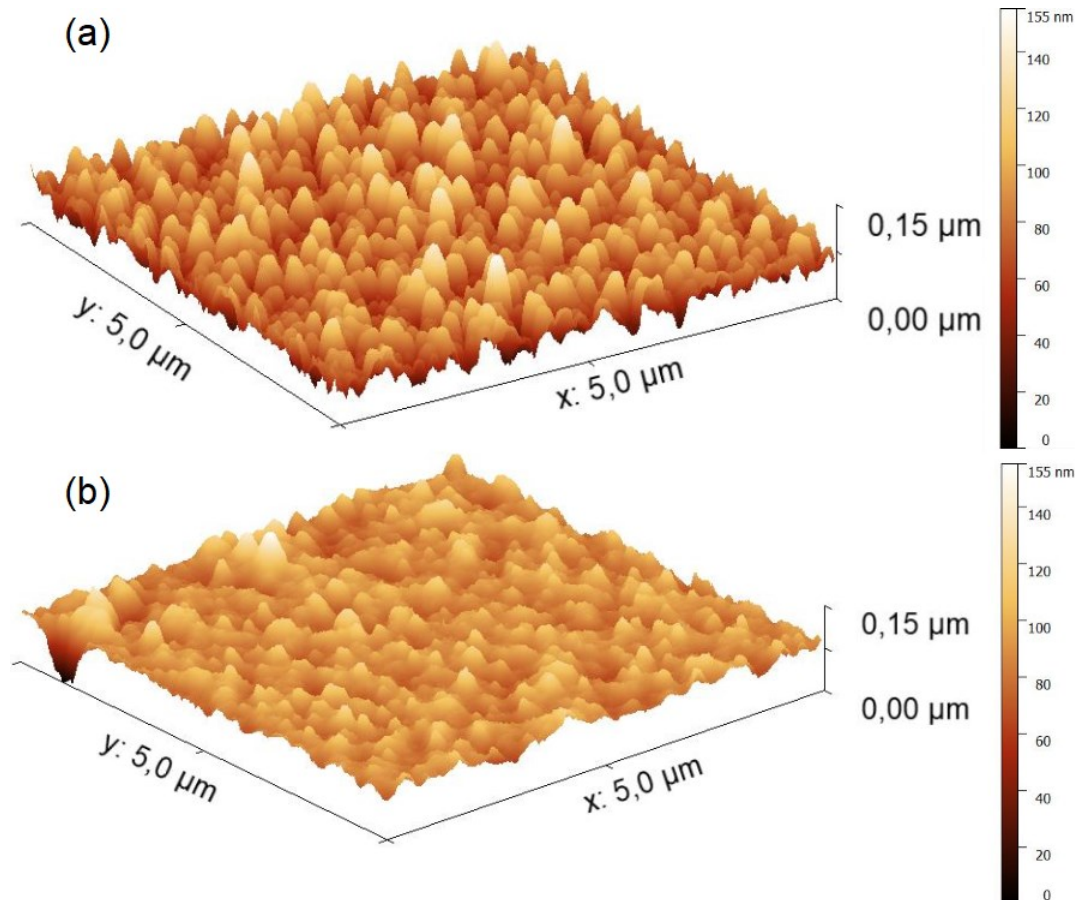
Nas imagens de MEV, Figura 7, observa-se que o filme de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ recobre toda a superfície do FTO. Em algumas regiões, nota-se que o filme ficou mais espesso, indicando a concentração de material na região. Além disso, observa-se que o filme é homogêneo, tem estrutura compacta rugosa, sendo composto por partículas pequenas. As imagens de AFM, Figura 8, corroboram essas constatações e mostram que as bicamadas apresentam nanopartículas esféricas e compactas. Os filmes apresentaram rugosidade média (RMS) de 16 nm, enquanto que o FTO sem as bicamadas apresentou rugosidade média (RMS) de 12 nm. A maior rugosidade observada para as bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ em relação ao FTO, oferece um maior contato com o TiO_2 mesoporoso depositado na superfície do FTO, o que pode levar a uma melhora da eficiência das DSCs. (LIJIAN MENG e CAN LI, 2011).

Figura 7. Imagens de microscopias eletrônicas de varredura do FTO (a) e do filme de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ contendo 15 bicamadas (b) e (c).



FONTE: O autor, 2018.

Figura 8. Imagens de AFM para as bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (a) e para o FTO (b).

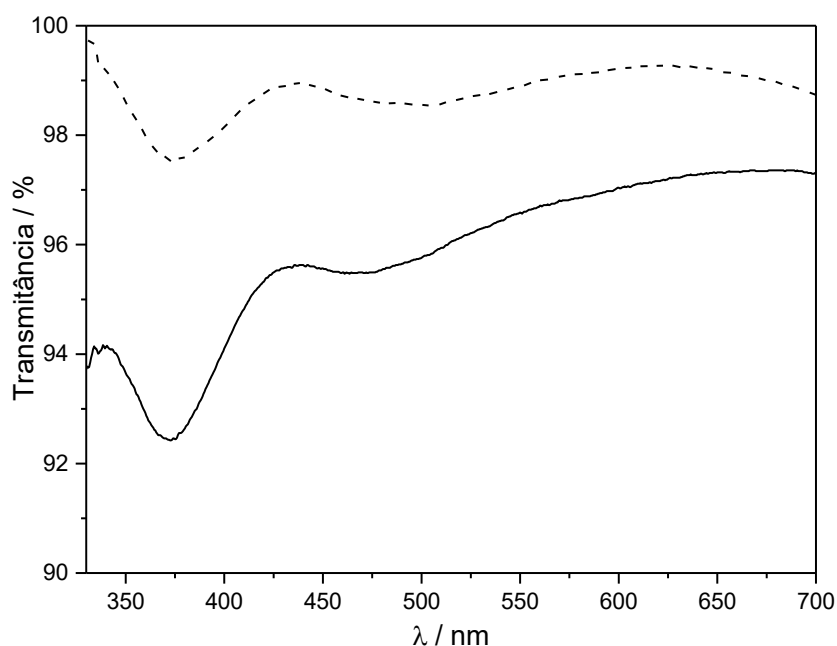


FONTE: O autor, 2018.

Pelo espectro de transmitância dos filmes finos, Figura 9, observa-se que a deposição dos filmes levou a uma queda máxima de 8% na transmitância do substrato na região abaixo de 400 nm. Constata-se assim que a transparência do substrato condutor foi mantida, o que é importante para a sua aplicação nas células solares, uma vez que se deseja maximizar a absorção de irradiação pelo corante sensibilizador, N3.

As características morfológicas e ópticas observadas são promissoras do ponto de vista da aplicação desses filmes como camadas de bloqueio em células solares sensibilizadas por corante, uma vez que a maior queda de transmitância foi observada na região do Uv-Vis (300-400 nm), na qual o corante sensibilizador apresenta menor fotoatividade, e os filmes se mostraram homogêneos e com rugosidade maior que o FTO sem tratamento.

Figura 9. Espectro de transmitância no UV-Vis do filme de 15 bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (—) e do FTO sem tratamento (----).



FONTE: O autor, 2018.

4.2. Caracterização fotoeletroquímica de células solares sensibilizadas por corante.

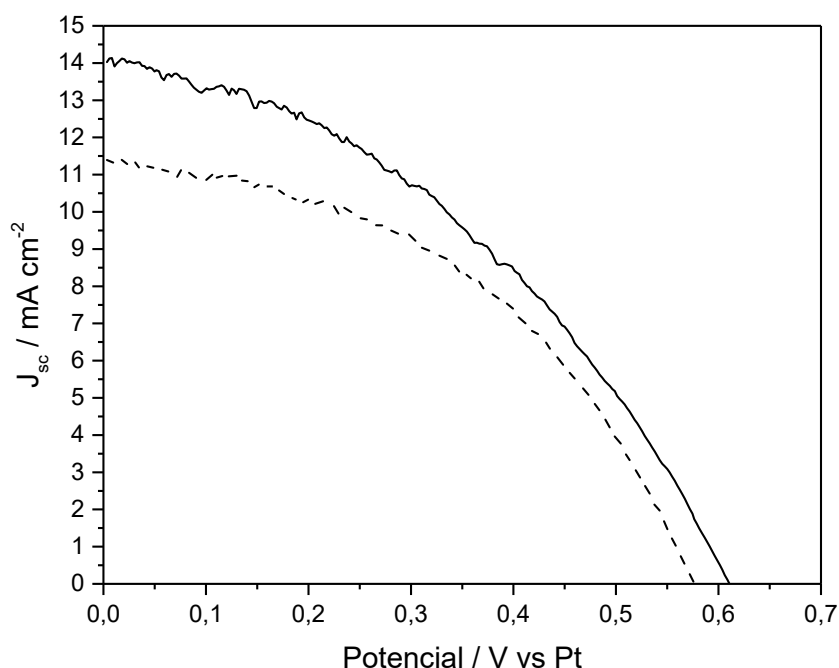
Com o intuito de avaliar a influência da camada de bloqueio de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ no desempenho das DSCs, fez-se a caracterização fotoeletroquímica de células solares com e sem as camadas de bloqueio.

As células solares foram primeiramente caracterizadas por meio da obtenção de curvas I-V, técnica baseada na obtenção da curva de densidade de corrente elétrica da célula (corrente elétrica gerada pela célula dividida pela sua área eletroativa) em função do potencial produzido na mesma, quando irradiada por um simulador solar. Foram preparados três dispositivos com e sem a camada de bloqueio.

As curvas I-V de amostras representativas para cada série são apresentadas na Figura 10. Todas as medidas foram realizadas sob

aproximadamente, 100 mW cm^{-2} de intensidade de irradiação incidente, P_{irr} . Os parâmetros fotoeletroquímicos de cada uma das amostras estão apresentados na Tabela 1.

Figura 10. Curvas I-V de células solares preparadas com 15 bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (—) e sem camada de bloqueio (----).



FONTE: O autor, 2018.

Tabela 1. Efeito da camada de bloqueio de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ nos parâmetros fotoeletroquímicos das células solares ($P_{\text{irr}} = 100 \text{ mW cm}^{-2}$).

Substrato	$J_{\text{sc}} / \text{mA}$	V_{oc} / V	ff	$P_{\text{max}} / \text{mW cm}^{-2}$	$\eta / \%$
FTO	11,5	0,56	0,42	2,7	2,7
	11,4	0,57	0,46	3,0	3,0
	12,3	0,60	0,42	3,1	3,1
Média	$11,7 \pm 0,5$	$0,58 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,02$	$2,9 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$
FTO com 15 bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	14,0	0,61	0,4	3,4	3,4
	14,7	0,59	0,36	3,2	3,2
	13,7	0,61	0,38	3,2	3,2
Média	$14,1 \pm 0,5$	$0,60 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,02$	$3,3 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$

FONTE: O autor, 2018.

Nota-se uma melhora substancial nos parâmetros fotoeletroquímicos das células solares com camada de bloqueio, com aumento nos valores de J_{sc} e V_{oc} , o que levou a um aumento de 14% na eficiência geral dos dispositivos. Observou-se também uma diminuição de cerca de 10% no fator de preenchimento, o que limitou um aumento ainda maior na eficiência global. O fator de preenchimento é um parâmetro diretamente ligado a aspectos de montagem e estabelecimento das conexões do dispositivo. Dessa forma, pode-se esperar resultados ainda melhores com a otimização da montagem dos dispositivos.

A camada de bloqueio evita que o elétron injetado no substrato condutor, pelo TiO_2 , reaja com as espécies oxidadas no eletrólito, antes de completar o circuito elétrico. Assim, a resistência imposta pelas bicamadas de Al_2O_3/Nb_2O_5 facilita o fluxo dos elétrons injetados no FTO, no sentido desejado, ou seja, para o contraeletrodo, de modo que haja a geração de uma corrente elétrica, e a integridade química do sistema seja reestabelecida com o elétron passando, então, do contraeletrodo para o eletrólito para que o mesmo possa regenerar o corante sensibilizador. Portanto, o processo de recombinação de cargas é suprimido pela presença da camada de bloqueio, o que gera um aumento na fotocorrente produzida. Além disso, a camada de bloqueio tem uma estrutura mais densa e compacta que a do TiO_2 , tendo, assim, uma área de contato maior com o FTO, o que facilita o transporte de cargas, pois mais elétrons podem ser coletados na banda de condução do fotoanodo e, ser transferidos para o circuito externo, resultando num aumento da fotocorrente gerada nas DSCs (LIJIAN MENG e CAN LI, 2011).

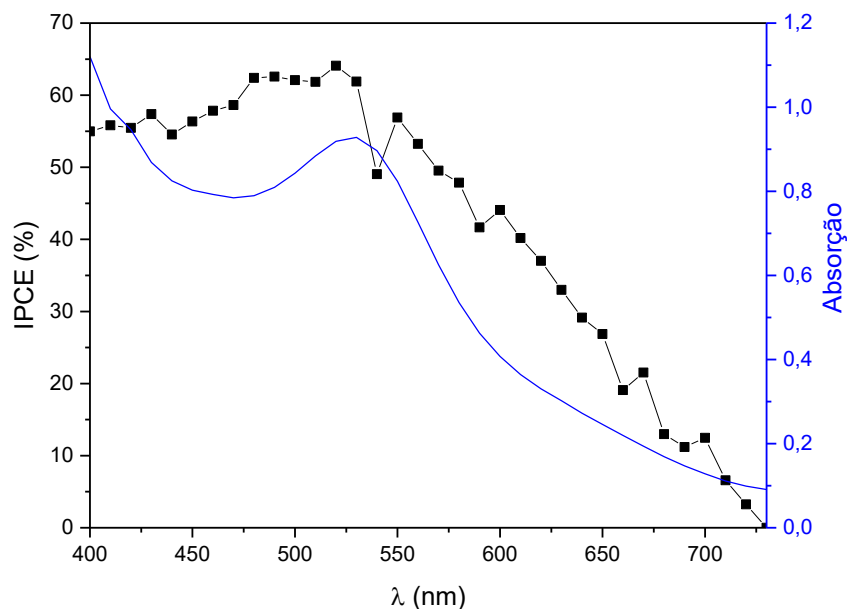
O V_{oc} é diretamente influenciado pelos processos de recombinação eletrônica na interface FTO/eletrólito. O contato do eletrólito com o substrato condutor leva a mudanças no potencial eletroquímico do dispositivo, reduzindo assim o V_{oc} . A imposição de uma barreira física, composta por óxidos com banda de condução mais negativa que o FTO leva ao aumento no potencial máximo das células solares (PAULA *et al.*, 2014).

Nota-se que houve um aumento maior no J_{sc} das células, em relação ao V_{oc} , com a introdução das camadas de bloqueio. Fenômeno que pode ser

explicado pela definição de V_{oc} . Teoricamente, o potencial máximo gerado por uma DSC, é a diferença entre o nível de Fermi do TiO_2 e o potencial redox do eletrólito (I_3 / I^-). O nível de Fermi é definido pela energia do nível mais energético à uma temperatura de 0 K, pois, nessa temperatura, os elétrons da banda de condução ocupam todos os estados de energia até o nível de Fermi, portanto, acima do nível de Fermi todos os estados de energia estão desocupados, enquanto que abaixo do mesmo todos os estados de energia estão completamente preenchidos. Ademais, o nível de Fermi também pode ser definido pelo nível de energia que tem 50% de probabilidade de ser ocupado por um elétron a qualquer temperatura. Portanto, o V_{oc} é dependente de propriedades intrínsecas dos materiais utilizados na fabricação das DSCs e, por isso, é menos influenciado por fatores extrínsecos como as camadas de bloqueio (FERBER e LUTHER, 2001).

Realizou-se também a determinação da eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente (IPCE) das células solares. Pela Figura 11, observa-se que o espectro de IPCE das células solares coincide com o espectro de absorbância do corante N3. Isso mostra que, de fato, o corante N3 é o responsável pela geração da fotocorrente. Ademais, observa-se que os espectros obtidos estão condizentes com os perfis de IPCE de células solares de TiO_2 sensibilizadas pelo corante N3 descritos na literatura (CHEN *et al.*, 2007; SEOK *et al.*, 2007; PATROCINIO *et al.*, 2009).

Figura 11. Espectro de IPCE de células solares sensibilizadas pelo corante N3 (—■—) juntamente com o espectro de absorção de uma solução etanólica saturada de N3 (—).



FONTE: O autor, 2018.

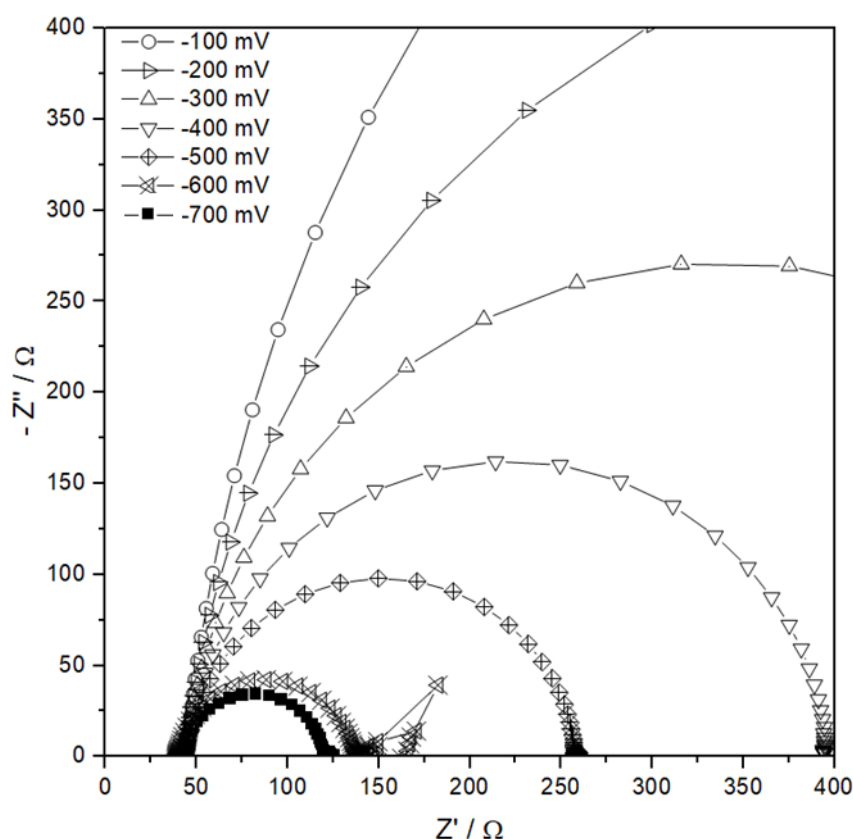
4.3. Caracterização fotoeletroquímica de filmes finos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$

A fim de se investigar mais a fundo o desempenho das bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ como camadas de bloqueio, fez-se ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica desses filmes. As medidas foram realizadas empregando o substrato de FTO depositado com 15 bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ como eletrodo de trabalho e um FTO contendo platina como contraeletrodo. Os eletrodos foram montados numa configuração sanduíche, com uma fina camada do mediador (I_3/I^-) entre eles, da mesma forma que as DSCs. Nestes experimentos, a camada de TiO_2 mesoporoso e o corante N3 não foram empregados, de forma que apenas a impedância relacionada à interface FTO/eletrolito fosse investigada. Nessa configuração, espera-se observar três respostas distintas. A primeira em frequências altas ($10^5 - 10^6$ Hz) é associada à transferência de carga no contraeletrodo. A contribuição dessa componente para a impedância total do sistema é muito pequena, devido ao caráter metálico do

contraeletrodo. Em frequências intermediárias ($10^2 - 10^4$ Hz), a impedância é controlada pela transferência de carga no eletrodo de trabalho e, finalmente a frequências menores (<10 Hz), a resposta é controlada pela transferência de massa no eletrólito (KERN, *et. al.*, 2002; BISQUERT e FABREGAT-SANTIAGO, 2010).

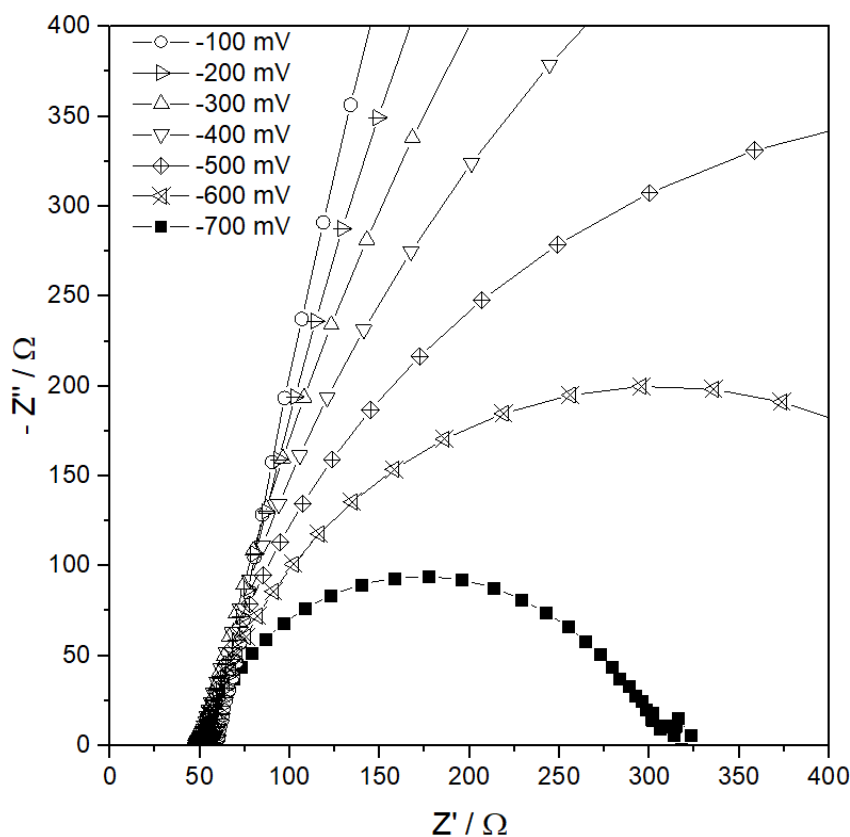
Os ensaios de impedância foram realizados aplicando-se potenciais negativos sobre o eletrodo de trabalho. Espera-se assim que os íons I_3^- presentes no eletrólito sejam reduzidos na superfície do eletrodo de trabalho, o que corresponde ao processo de recombinação nas DSCs. Desse modo, os gráficos de Nyquist obtidos a diferentes potenciais para eletrodos sem e com a camada de bloqueio Al_2O_3/Nb_2O_5 estão apresentados nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

Figura 12. Gráfico de Nyquist dos espectros de impedância de células solares sem camada de bloqueio.



FONTE: O autor, 2018.

Figura 13. Gráfico de Nyquist dos espectros de impedância de células com a camada de bloqueio de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$.



FONTE: O autor, 2018.

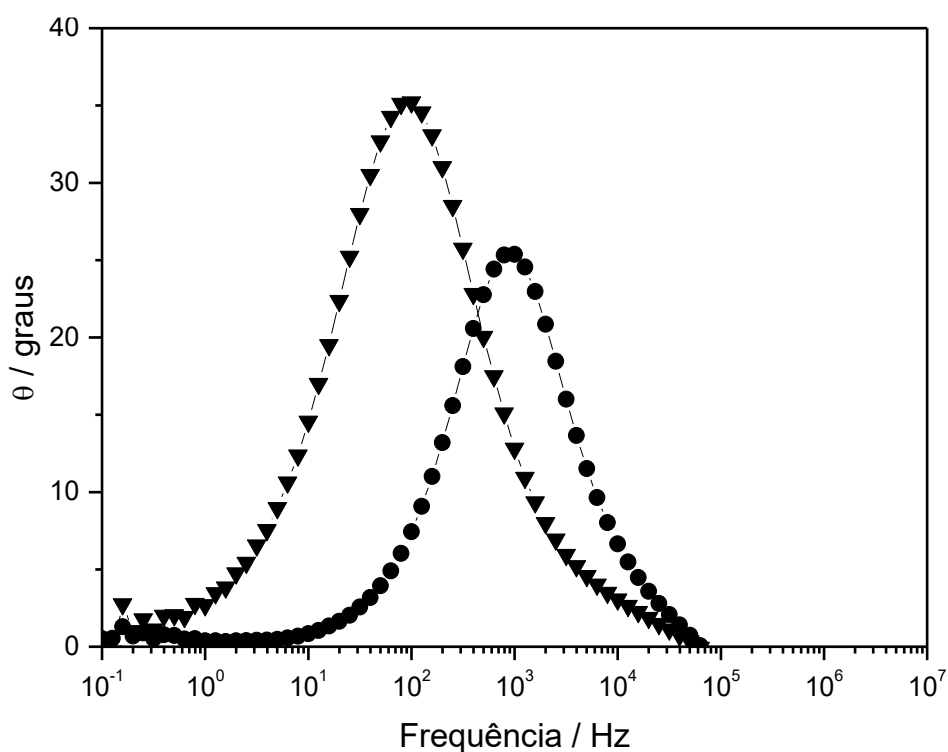
Observa-se que, em todos os potenciais aplicados, as impedâncias dos eletrodos são maiores que as observadas para o FTO sem nenhum tratamento. Em particular, para potenciais entre -0,5 e -0,7 V, valores próximos ao V_{oc} observado nas DSCs, o maior comportamento capacitivo do filme de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ em relação ao FTO, fica evidente, uma vez que um aumento significativo no diâmetro dos semicírculos é observado. Tal comportamento sugere que o transporte de carga na interface FTO/eletrólito é dificultado pela camada de bloqueio e confirma a eficácia da bicamada proposta.

No gráfico de Bode à -0,7 V, Figura 14, observa-se que a presença da camada de bloqueio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ leva a um aumento no ângulo de fase associado ao processo de transferência de carga na interface camada de bloqueio/FTO para frequências menores. Dessa forma, o atraso na resposta da corrente frente à variação do potencial é maior nos eletrodos com as bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Ademais, sabe-se que a reatância capacitiva é definida como a

oposição à passagem de uma corrente alternada oferecida por um capacitor. Além disso, a reatância capacitiva X_c , é inversamente proporcional à capacitância do capacitor, C , e à frequência da corrente alternada, f , Equação (8). Portanto, o deslocamento para frequências menores, observado na curva de bode das células contendo as camadas de bloqueio, indica uma menor velocidade de transferência eletrônica na interface FTO/eletrólito, confirmando o maior caráter capacitivo dos filmes em relação ao FTO, e mostra que as bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ impõem uma resistência adicional à transferência de carga nessa interface, inibindo, assim, os processos de recombinação eletrônica interfaciais indesejados em células solares.

$$X_c = \frac{1}{2\pi f C} \quad (8)$$

Figura 14. Gráfico de Bode das células fotoeletroquímicas, sob -700 mV, preparadas com 15 bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (▼) e sem camada de bloqueio (●).



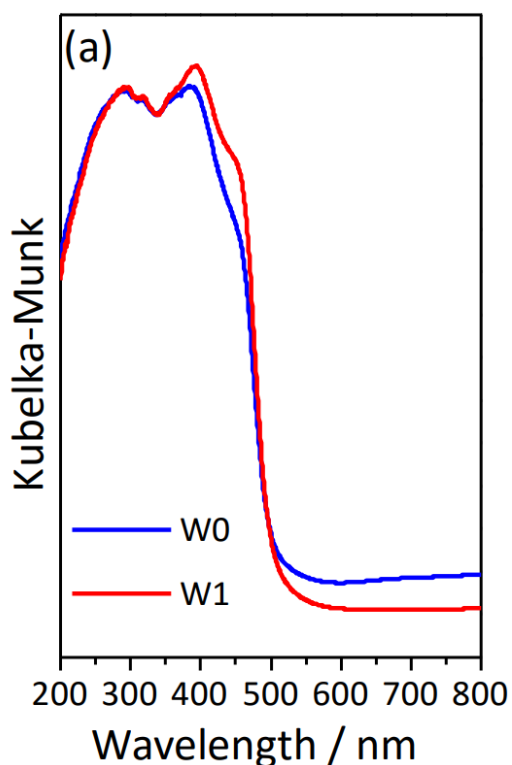
FONTE: O autor, 2018.

4.4. Obtenção da eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente – IPCE – de células fotoeletrossintéticas

Realizou-se a determinação do IPCE de células fotoeletrossintéticas aplicadas na quebra da água (*water splitting*) para produção de combustíveis. O propósito era avaliar a influência que a dopagem de W(VI) em filmes de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ teria na eficiência de conversão de fótons incidentes em corrente de células fotoeletroquímicas produzidas a partir desses filmes. Esse trabalho foi realizado em colaboração com o grupo do Prof. Márcio Pereira (UFVJM) que forneceu as amostras para o estudo.

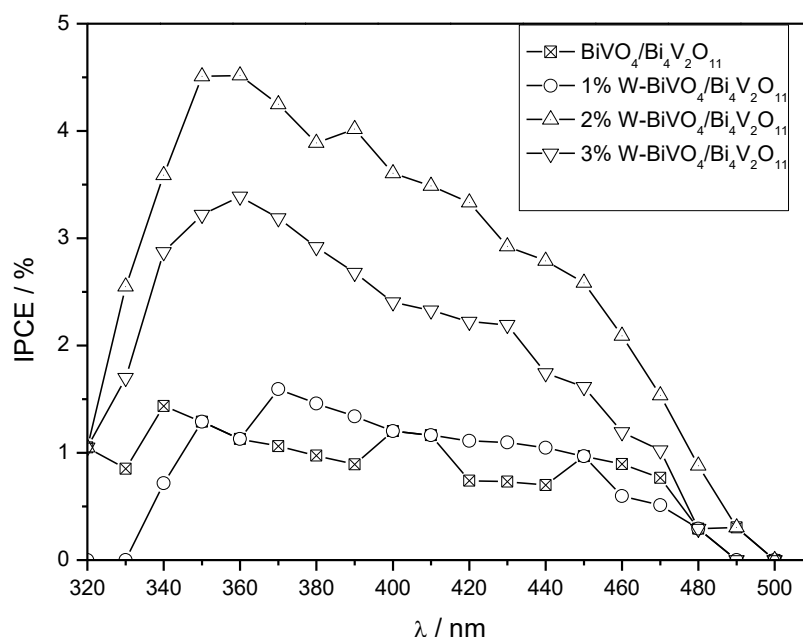
O espectro de IPCE, Figura 16, foi obtido em intervalos de 10 nm entre 320 e 500 nm, de acordo com o espectro fotoativo de absorção das amostras, Figura 14. Utilizou-se uma solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito e as medidas foram realizadas sem a aplicação de potencial externo.

Figura 15. Espectro de reflectancia difusa uv-vis dos filmes dopados com W(VI) (**W1**) e sem dopagem (**W0**).



FONTE: DOS SANTOS et al., 2016.

Figura 16. Espectros de IPCE dos filmes de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.



FONTE: O autor.

Pela análise dos espectros de IPCE, observa-se que os filmes apresentam maior fotoatividade entre 340 e 370 nm. Além disso, conclui-se que a dopagem dos filmes com W(VI) gerou um aumento na eficiência quântica dos mesmos em toda a faixa espectral investigada. O IPCE de amostras dopadas chegou a 4,5% enquanto que o da amostra sem a dopagem não passou de 1,5%, uma diferença significativa.

Os dados obtidos compuseram a tese de doutorado do discente Wayler dos Santos e, junto com as demais caracterizações realizadas pelo grupo na UFVJM, gerou a publicação de um artigo científico (DOS SANTOS et al., 2016). A experiência adquirida na realização desses experimentos permitiu ainda a investigação de outros sistemas, como filmes de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ contendo V_2O_5 como transportadores de elétrons (OLIVEIRA et al., 2018).

5. Conclusões

As bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ são promissoras atuando como camadas de bloqueio em células solares sensibilizadas por corante, o que foi comprovado pelo ganho de 14% de eficiência média nas células com camada de bloqueio. As imagens de MEV e AFM mostraram que os filmes são homogêneos e formados por partículas pequenas e compactas. Além disso, pelos espectros de impedância, conclui-se que as bicamadas impõem uma barreira física e eletrônica na interface FTO/eletrólito, reduzindo, portanto, os processos de recombinação de carga, o que justifica o ganho de desempenho nas DSCs.

As células fotoeletroquímicas com filmes de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ dopados com W(VI) apresentaram eficiência na conversão de fótons incidentes em corrente elétrica até 300% maior do que os filmes sem dopagem, de modo que os filmes com 2% de W(VI) em sua composição mostraram os resultados mais promissores.

Assim, os experimentos realizados contribuíram para a aquisição de experiência no manuseio de instrumentos ópticos, eletroquímicos e para a interpretação de dados (foto)eletroquímicos em geral.

6. Referências Bibliográficas

BADAWY, W. A. A review on solar cells from Si-single crystals to porous materials and quantum dots. **Journal of Advanced Research**, v. 6, n. 2, p. 123-132, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.10.001>

BAK, T.; NOWOTNY, J.; REKAS, M.; & SORRELL, C. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. **Materials-related aspects. International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 10, p. 991-1022, 2002. [https://doi.org/10.1016/s0360-3199\(02\)00022-8](https://doi.org/10.1016/s0360-3199(02)00022-8).

BISQUERT J.; FABREGAT-SANTIAGO F.; K. KALYANASUNDARAM (Ed.). Impedance spectroscopy: A general introduction and application to dye-sensitized solar cells. **Dye-sensitized Solar Cells**, CRC Press, cap. 12, p. 457-550, 2010.

CHEN, K.-S; LIU, W.-H; WANG YU-HSIU; LAI C.-H; CHOU P.-T; LEE G.-H; CHEN H.-Y; CHI YUN; TUNG, F.-C. New Family of Ruthenium-Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells with a High Solar-Energy-Conversion Efficiency. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p. 2964-2974, 2007. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600985>.

DOS SANTOS; W. S.; RODRIGUEZ, M.; AFONSO, A. S.; MESQUITA, J. P.; NASCIMENTO, L. L.; PATROCINIO, A. O. T.; SILVA, A. C; OLIVEIRA, L. C. A; FABRIS, J. D.; PEREIRA M. C. A hole inversion layer at the BiVO₄/Bi₄V₂O₁₁ interface produces a high tunable photovoltage for water splitting. **Scientific Reports**, v. 6, n. 31406, 2016. <http://dx.doi.org/10.1038/srep31406>.

FRASCAROLI, J.; SEGUINI, G.; CIANCI, E.; SAYNOVA, D.; VAN ROOSMALEN, J.; PEREGO, M. Surface passivation for ultrathin Al₂O₃ layers grown at low temperature by thermal atomic layer deposition. **Physica status solidi (a)**, v. 210, n. 4, p. 732-736, 2013. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201200568>.

G. DECHER; J.-D. HONG. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces, **Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia**, v. 46, p. 321-327, 1991. <http://dx.doi.org/10.1002/masy.19910460145>.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. (1990). The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, 33-72. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00099a003>.

IEA. Key World Energy Statistics. **OECD Publishing**, 2017. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf>. Acesso em: 02/11/2018.

J. FERBER; J. LUTHER: Modeling of photovoltage and photocurrent in dye-sensitized nanocrystalline solar cells, **J. Phys. Chem. B.**, v. 105, n. 21, p. 233-240, 2001. <http://dx.doi.org/10.1021/jp002928j>.

KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 177, n. 1, p. 347-414, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00189-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00189-1).

KERN R.; SASTRAWAN R.; FERBER J.; STANGL R.; LUTHER J. Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 26, p. 4213-4225, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00444-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00444-9)

LIJIAN MENG; CAN LI. Blocking Layer Effect on Dye-Sensitized Solar Cells Assembled with TiO₂ Nanorods Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering. **Nanosci. Nanotechnol. Lett.**, v. 3, p. 181-185, 2011. <https://doi.org/10.1166/nnl.2011.1143>.

LOWACK, K.; HELM, C. A. Molecular Mechanisms Controlling the Self-Assembly Process of Polyelectrolyte Multilayers. **Macromolecules**, v. 31, n. 3, p. 823-833, 1998. <http://dx.doi.org/10.1021/ma9614454>.

MAI, C.-L.; MOEHL, T.; HSIEH, C.-H.; DÉCOPPET, J.-D.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M.; YEH, C.-Y. Porphyrin Sensitizers Bearing a Pyridine-Type Anchoring Group for Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 27, p. 14975-14982, 2015. <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.5b03783>.

MAY, M.; NAVARRETE, J.; ASOMOZA; GOMEZ, R. Tailored mesoporous alumina prepared from different aluminum alkoxide precursors. **Journal of Porous Materials**, v. 14, n. 2, p. 159–164, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10934-006-9020-3>

MISHRA, A.; FISCHER, M. K. R.; BÄUERLE, P. Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 14, p. 2474-2499, 2009. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200804709>.

NIE, W.; TSAI, H.; ASADPOUR, R.; BLANCON, J.-C.; NEUKIRCH, A. J.; GUPTA, G.; MOHITE, A. D.; CROCHET J. J.; CHHOWALLA M.; TRETIK S.; ALAM M. A.; WANG H.-L. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. **Science**, v. 347, n. 6221, p. 522-525, 2015. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aaa0472>.

NUNES, B. N.; PAULA, L. F.; COSTA, I. A.; MACHADO, A. E. H.; PATERNO, L. G.; PATROCINIO, A. O. T. Layer-by-layer assembled photocatalysts for environmental remediation and solar energy conversion. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-photochemistry Reviews**, v. 32, p. 1-20, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.002>.

O'REGAN, B.; GRATZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737-740, 1991. <http://dx.doi.org/10.1038/353737a0>.

OLIVEIRA, A. T.; RODRIGUEZ, M.; ANDRADE, T. S.; DE SOUZA, H. E.; ARDISSON, J. D.; OLIVEIRA, H. S.; OLIVEIRA, L. C.; LORENÇON, E.; SILVA, A. C.; NASCIMENTO, L. L.; PATROCÍNIO, A. O.; PEREIRA, M. C. High Water Oxidation Performance of W-Doped BiVO₄ Photoanodes Coupled to V₂O₅ Rods as a Photoabsorber and Hole Carrier. **Sol. RRL**, v. 2, n. 8, 2018. <http://dx.doi.org/10.1002/solr.201800089>.

PALOMARES, E. et al. 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. <http://dx.doi.org/10.1021/ja027945w>.

PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA JR., O. N. D. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação,

propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 24, p. 228-235, 2001. <http://dx.doi.org/10.1166/nnl.2011.1143>.

PATROCÍNIO, A. O. T. Complexos de Re(I) e filmes de TiO₂ em dispositivos moleculares fotoinduzidos. 2009. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - **Instituto de Química, Universidade de São Paulo**, 2009. <http://dx.doi.org/10.11606/T.46.2009.tde-10122009-134525>.

PATROCÍNIO, A. O. T.; PATERNO, L. G.; MURAKAMI IHA, N. Y. Layer-by-layer TiO₂ 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. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.04.008>.

PAULA, L. F.; AMARAL, R. C., MURAKAMI IHA, N. Y.; PANIAGO, R. M.; MACAHDO, A. E. H.; & PATROCÍNIO, A. O. T. et al. New layer-by-layer Nb₂O₅-TiO₂ film as an effective underlayer in dye-sensitized solar cells. **RSC Advances**, v. 4, n. 20, p. 10310-10316, 2014. <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA00058G>.

PAULA, L. F. Síntese e caracterização de filmes de óxidos metálicos nanoparticulados para aplicação em células solares sensibilizadas por corante (DSCs). Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - **Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia**, 66 f, 2014. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17410>.

R. KERN; R. SASTRAWAN; J. FERBER; R. STANGL; J. LUTHER. Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 26, p. 4213-4225, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00444-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00444-9).

R.K. ILLER. Multilayers of colloidal particles, **J. Coll. Inter. Sci.**, v. 21, p. 569-594, 1966. [http://dx.doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90018-3](http://dx.doi.org/10.1016/0095-8522(66)90018-3).

REECE, S. Y.; HAMEL, J. A.; SUNG, K.; JARVI, T. D.; ESSWEIN, A. J.; PIIPERS, J. J. H.; NOCERA, D. G. Wireless Solar Water Splitting Using Silicon-Based Semiconductors and Earth-Abundant Catalysts. **Science**, v. 334, n. 6056, p. 645-648, 2011. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1209816>

SACCO, A. Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.159>.

SEOK, WON-K; GUPTA, A. K.; ROH SEUNG-JAE; LEE WON-JOO; HAN, SUNG-HWAN. Synthesis and Application of New Ru(II) Complexes for Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. **Korean Chem. Soc.**, v. 28, n. 8, 2007. <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2007.28.8.1311>.

SIVULA, K.; VAN DE KROL, R. Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. **Nature Reviews Materials**, v. 1, n. 15010, p. 1-17, 2016. <http://dx.doi.org/10.1038/natrevmats.2015.10>.

SU, T.-S., HSIEH, T.-Y., HONG, C.-Y., & WEI, T.-C. Electrodeposited Ultrathin TiO₂ Blocking Layers for Efficient Perovskite Solar Cells. **Scientific Reports**, v. 5, n. 16098, 2015. <http://dx.doi.org/10.1038/srep16098>.