UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E DE PRODUÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

FRANCISCO MARCONE LIMA

DEPOSIÇÃO DE DIÓXIDO DE ESTANHO-FLÚOR (SnO_2:F) EM SUBSTRATO TRANSPARENTE PARA USO EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS

FORTALEZA
2013

FRANCISCO MARCONE LIMA

DEPOSIÇÃO DE DIÓXIDO DE ESTANHO-FLÚOR (SnO_2:F) EM SUBSTRATO TRANSPARENTE PARA USO EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Fabiola Leite Almeida.
Coorientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

FORTALEZA-CE

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

L698d Lima, Francisco Marcone.
Deposição de dióxido de estanho-flúor (SnO_2 :F) em substrato transparente para uso em células fotoeletroquímicas. / Francisco Marcone Lima. – 2013
76 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2013.
Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.
Orientação: Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida.
Coorientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

1. Engenharia Mecânica. 2.Energia solar. 3. Energia – Fontes alternativas. I. Título.

CDD 620.1

FRANCISCO MARCONE LIMA

DEPOSIÇÃO DE DIÓXIDO DE ESTANHO-FLÚOR (SNO2:F) EM SUBSTRATO TRANSPARENTE PARA USO EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em 25/02/2013

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof.ª Dra. Ana Fabíola Leite Almeida (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

_____

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

_____

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine
Universidade Federal do Ceará (UFC)

_____

Prof. Dr. Rui Carlos Barros da Silva
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

À Deus.

À minha mãe.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida e ao coorientador Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire pelo apoio, compreensão e incentivo.

Aos secretários do programa de pós-graduação em engenharia mecânica Juliana Arruda Lima e Valdi de Matos de Almeida Junior.

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Aos que deram contribuições em várias etapas da realização da pesquisa: Karine Pereira Bezerra, Maria Katiane Diógenes Marques, Felipe Sá Esmeraldo, Iramilson Maia da Silva Filho, Antônio Paulo Santos Souza, Bruno de Araújo Gomes, Claudenilson da Silva Clemente, Bruno Sousa Araújo, Profa. Dra. Otília Deusdênia Loiola Pessoa, Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala.

“A lei suprema da invenção humana é que só se inventa trabalhando.”

(Émile-Auguste Chartier Alain)

RESUMO

Vidros condutores têm sido usados como óxidos condutores transparentes (OCT's). Por causa da transmitância na região visível e baixa resistência de filme os OCT's têm sido usados como componente de células fotoeletroquímicas ativadas por corante. Neste trabalho é feito vidros condutores, em escala de laboratório, de dimensões 2,6 cm x 7,6 cm pela técnica "spray pyrolysis", os vidros condutores são aplicados na construção da célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos e da célula de Grätzel. Para isso, além de fazer vidros condutores é feito a deposição da camada de dióxido de titânio dopado com prata (TiO_2:Ag), preparação de eletrólito, preparação de corante, montagem das células e caracterização por voltagem de circuito aberto (Vca) e corrente de curto circuito (Icc). O vidro condutor possui um filme de dióxido de estanho dopado com flúor (SnO_2:F). A deposição do filme de SnO_2:F sobre vidro é feito a temperatura de 600ºC a parti de uma solução precursora. Como fonte de calor usa-se uma resistência cerâmica conectada a um forno. A solução precursora é feita com cloreto de estanho ($SnCl_2.2H_2O$), fluoreto de amônio (NH_4F), água e ácido clorídrico (HCl). Para a deposição da solução precursora é usado um gerador de "spray". A deposição sobre o vidro condutor da camada de TiO_2:Ag é feita com pincel e, em seguida, sinterização a 400ºC por 30 minutos. O azul de metileno e o extrato de espinafre são dissolvidos em etanol para serem usados como corantes na célula de Grätzel e na célula fototoeletroquímica com eletrodos imersos. Para fazer o eletrólito é usado iodo sólido (I_2) e iodeto de potássio (KI) são dissolvidos em etileno glicol. As técnicas difração de raios x (DRX), microscopia de varredura eletrônica (MEV), UV-vis, resistência elétrica e dureza de Möhr são usadas para caracterizar o vidro condutor e o eletrodo SnO_2:F/TiO_2:Ag. O vidro condutor apresenta transmitância ~70% (650nm-800nm). O eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag apresenta refletância ~20%. As células sob iluminação são caracterizadas por Vca e Icc. A célula de Grätzel com corante extrato de espinafre apresenta Vca= 0,264V e Icc= 1,4 μA, enquanto que a célula de Grätzel com corante azul de metileno apresenta Voc= 0,186V e Icc= 3,5 μA.

Palavras-chave: Vidro condutor, Células fotoeletroquímicas, "Spray pyrolyris".

ABSTRACT

The conductor glasses have been used as transparent conductor oxides (TCO's). Due to its transmittance in the visible spectrum and low sheet resistance, TCO's have been employed as a constituent component of photoeletrochemical cells activated with dye. This work is dedicated to the conductor glass fabrication, at a lab scale, on 2,6 cm x 7,6 cm glass substrates by spray pyrolyris method and application of the conductor glasses in photoeletrochemical cells of the type Grätzel and immense electrode. The work involve the fabrication of the conductor glasses, deposition of the silver-doped titanium oxide (TiO_2:Ag) films on conductor glasses, preparation of the electrolyte, choice and preparation of the dye and then to close and to characterize of the cells by open circuit voltage (Voc) and short circuit current (Icc). The conductor glass is of the type fluorine-doped tin oxide (SnO_2:F). The deposition of SnO_2:F layer is make on the glass substrate with temperature of 600ºC from precursor solution. The heat source is ceramic heater of flat surface in a stove. The precursor solution make from tin chloride ($SnCl_2$. $2H_2O$), ammonium fluoride (NH_4F), water and hydrochloric acid (HCl). The spray gun is used for to deposit the precursor solution on glass substrate. The deposition of TiO_2:Ag layer on conductor glasses with use of the brush and afterwards synthesized to 400ºC (30 minutes). Both organic dyes methylene blue and extract of spinach are immobilized on TiO_2:Ag to assemble of the photoeletrochemical cell of the type Grätzel and both organic dyes are dissolved in ethyl alcohol to assemble of the photoeletrochemical cell of the type immense electrodes. The solid iodine (I_2) and potassium iodide (KI) in ethlylene glycol are used as electrolyte. The conductor glasses and electrodes of SnO_2:F/TiO_2:Ag are characterized by measures of x-ray diffraction (XRD), scanning electron micrograph (SEM), UV-vis, electric resistance and Möhr strong. The average transmittance of the conductor glass 70% in the wavelength regions of 650nm – 800nm. The average reflectance of 20% in the electrodes SnO_2:F/TiO_2:Ag with extract of spinach in the wavelength regions of 650nm – 700nm. In the characterization of the cells, measures of Voc and Icc are obtained for cells under illumination. To photoeletrochemical cell of the type Grätzel with extract of spinach the measures are Voc= 0,264V and Icc= 1,4 μA; while that for the photoeletrochemical cell of the type Grätzel with methylene blue the measures are Voc= 0,186V and Icc= 3,5 μA.

Keywords: Conductor glass, Photoelectrochemical cells, Spray pyrolyris.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Cubos de energia - A irradiação solar anual é muito maior que a demanda anual global e todas as outras reservas de energia: fósseis e não fósseis (U) 15
FIGURA 2 - Esquema de geração de fotocorrente na célula de Grätzel 17
FIGURA 3 - Esquema da célula de Grätzel em camadas 20
FIGURA 4 - Diagrama de Jablönski simplificado 23
FIGURA 5 - Forno fechado (esquerda) e aberto com resistência na horizontal (direita) 29
FIGURA 6 - Resistência cerâmica 29
FIGURA 7 - Conjunto: plano inclinado, porta substrato e substrato 31
FIGURA 8 - Célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos sob iluminação 37
FIGURA 9 - Transmitância e absorbância do vidro 46
FIGURA 10 - Difratograma de Raios X 47
FIGURA 11 - MEV do filme de SnO_2:F sobre o vidro (vidro condutor) 48
FIGURA 12 - Refletância do eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag 54
FIGURA 13 - MEV do TiO_2:Ag sobre vidro condutor 55
FIGURA 14 - Célula fotoeletroquímica: corante-semicondutor 64
FIGURA 15 - Fotoanodo da CGCES 65
FIGURA 16 - Contraeletrodo da CGCES 65

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Técnicas de caracterização 16
TABELA 2 - Aplicações em cada ciclo 30
TABELA 3 - Pares de eletrodos 35
TABELA 4 - Propriedades analisadas das células 37
TABELA 5 - Testes realizados no forno com a resistência cerâmica 40
TABELA 6 - Testes realizados referente ao gerador de “spray” e a solução precursora 41
TABELA 7 - Imobilização de TiO_2 no vidro condutor 49
TABELA 8 - Corante AM (0,0420g dissolvido em 20 mL de etanol) 57
TABELA 9 - Corante extraído do espinafre (20 mL de solução) 58
TABELA 10 - Branco (20 mL de etanol) 59
TABELA 11 - Células fotoeletroquímicas sob iluminação solar 61
TABELA 12 - CFM e CGCES sob iluminação solar 62

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12

2 OBJETIVOS 14

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15

3.0 Contextualização 15

3.1 Semicondutor: dióxido de estanho dopado com flúor (SnO_2:F) 18

3.2 Célula de TiO_2 nanocristalino ativada por corante ou Célula de Grätzel 20

3.2.1 *Semicondutor: Substrato Transparente /OCT/TiO_2* 20

3.2..2 *O corante sensibilizador* 21

3.2..3 *O eletrólito* 24

3.2.4 *O contraeletrodo* 25

3.3 Célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos 26

3.4 Técnicas de caracterização 27

4 METODOLOGIA 29

4.1 Sistema de aquecimento com resistência cerâmica 29

4.1.1 *Preparação do sistema de aquecimento com resistência cerâmica* 29

4.1.2 *Caracterização do sistema de aquecimento com resistência cerâmica* 30

4.2 Sistema de "spray" 30

4.2.1 *Preparação do sistema de "spray"* 30

4.2.2 *Caracterização do gerador de "spray"* 30

4.3 Eletrodo de SnO_2:F (vidro condutor) 31

4.3.1 *Preparação do eletrodo de SnO_2:F* 31

4.3..2 *Caracterização do eletrodo de SnO_2:F* 32

4.4 Eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag 33

4.4.1 *Preparação do eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag* 33

4.4..2 *Caracterização do eletrodo de SnO2:F/TiO2:Ag* 34

4.5 Células fotoeletroquímicas 35

4.5.1 *Célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos* 35

4.5..2 *Célula de Grätzel* 38

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 40

5.1 Sistema de aquecimento com resistência cerâmica 40

5.2 Sistema para geração de "spray" **42**
5.3 Filmes finos de SnO_2:F **44**
5.4 Eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag **49**
5.5 Células fotoeletroquímicas **56**
6 CONCLUSÃO **66**
REFERÊNCIAS **69**

1 INTRODUÇÃO

A utilização de materiais na forma de filmes condutores para fabricação de dispositivos, por exemplo, células fotovoltaicas, têm como objetivo a redução de custos de operação, menor custo de energia e de fabricação, devido a menor quantidade de material usada. As superfícies condutoras a base de filmes finos apresentam boa condutividade elétrica e transmitância na região do visível. Geralmente, os filmes são depositados sobre substratos transparentes e não condutores.

Os filmes condutores, também denominados películas condutoras, são camadas de materiais semicondutores com espessura pequena que são depositadas sobre substrato transparente e isolante elétrico e não alteram significativamente a transmitância do substrato. Substratos transparentes e condutores são comumente denominados vidros condutores. A transmitância e resistência elétrica são propriedades importantes para caracterização de vidros condutores, uma vez que são aplicados em áreas que exigem condutores elétricos transparente, por exemplo, na área de energia solar.

Os filmes condutores podem ser formados por semicondutores que pertencem à classe química denominada óxido.[1] Os filmes formados por óxidos semicondutores são genericamente denominados óxido condutor transparente (OCT). Os filmes são condutores elétricos devido ao fato dos semicondutores que formam as camadas dos filmes apresentarem deficiência de oxigênio.[2] O semicondutor formado com deficiência de oxigênio apresenta boa condutividade elétrica.[3]

A deficiência de oxigênio nos OCT's é induzida com o uso de técnicas de deposição que resultam em semicondutores com estequiometria diferente da estequiometria teórica. A deficiência de oxigênio torna o semicondutor um bom condutor de elétrons, mas se for formado sem deficiência de oxigênio apresenta-se como isolante elétrico. Além do uso em energia solar, em particular em célula solar fotovoltaica; as superfícies condutoras a base de filmes finos são comumente empregadas em "displays".

Vidros condutores com alta transmitância e baixa resistência elétrica, por técnicas que exigem equipamentos caros, por exemplo, pulverização catódica ("dc-magnertron sputtering"); ou por técnicas de menor custo, como as de "spray", que produzem filmes de características inferiores, mas com qualidade para aplicação comercial.[1,2] A técnica "spray pyrolysis" é uma técnica de baixo custo, fácil utilização e apresenta potencial para aplicação industrial, podendo ser aplicada em um substrato com área pequena ou grande.[1,3]

As células fotovoltaicas são dispositivos que convertem a energia solar em energia elétrica por meio da absorção de fótons.[4] A absorção de fótons oriundos do Sol ou de uma fonte artificial em células fotovoltaicas ocorre na região denominada junção p-n.[3] O símbolo “p” designa a região com deficiência de elétrons e o símbolo “n” a região com excesso de elétrons.Se na construção da célula fotovoltaica não é utilizado solvente a junção p-n é denominada sólida, caso contrário, a junção p-n é denominada líquida.

A célula de silício é um exemplo de célula fotovoltaica de junção p-n sólida e a célula de Grätzel de célula fotovoltaica do tipo fotoeletroquímica ou célula fotoeletroquímica. Enquanto que nas células fotoeletroquímicas a corrente gerada pela absorção de fótons ou fotocorrente é oriunda de reações químicas[5], nas células de junção p-n sólida a fotocorrente é oriunda dos elétrons presente na região “n” que por difusão migram para região “p” sem que seja necessário a ocorrência de uma reação química.[4]

Na montagem de células fotovoltaicas podem ser empregados tanto semicondutores, seja na forma de filmes finos ou não, quanto material metálico. Geralmente, o material metálico é usado em combinação com semicondutor. A célula de Grätzel é uma célula fotoeletroquímica de junção p-n líquida que além de ser fabricada usando material na forma de filme para construir os eletrodos e espécies químicas, também pode ser empregado material metálico, seja na forma de íons ou na forma de lâminas.

Nas células fotoeletroquímicas do tipo célula de Grätzel tem-se pequeno volume de líquido contendo espécie química contido no interior da célula, mas essa é apenas uma da arquitetura que podem ser aplicadas na montagem de células eletroquímicas. Uma outra arquitetura é o uso de eletrodos, sejam os usados para fabricar a célula de Grätzel ou outros tipos de eletrodos, imersos no líquido contendo espécie(s) química(s). Apesar de arquiteturas diferentes os princípios que regem o funcionamento de ambas são os mesmos.

A quantidade de material usado na construção de células fotoeletroquímicas, onde vidro condutor é um dos componentes da célula, é menor do que a quantidade de material utilizado na construção de uma célula de silício. O uso de vidros condutores na construção de células fotovoltaicas é um dos fatores que tende a contribuir para a redução dos custos de produção dos dispositivos, neste caso das células fotovoltaicas do tipo fotoeletroquímicas.

2 OBJETIVOS

- Obter superfície condutora de dióxido de estanho dopado com flúor (SnO_2:F) sobre substrato transparente (vidro condutor) com o uso da técnica "spray pyrolysis";
- Verificar a aplicabilidade dos eletrodos para fins fotovoltaicos através da montagem de células fotoeletroquímicas: Célula de Grätzel e Célula Fotoeletroquímica com Eletrodos Imersos (CFEI).

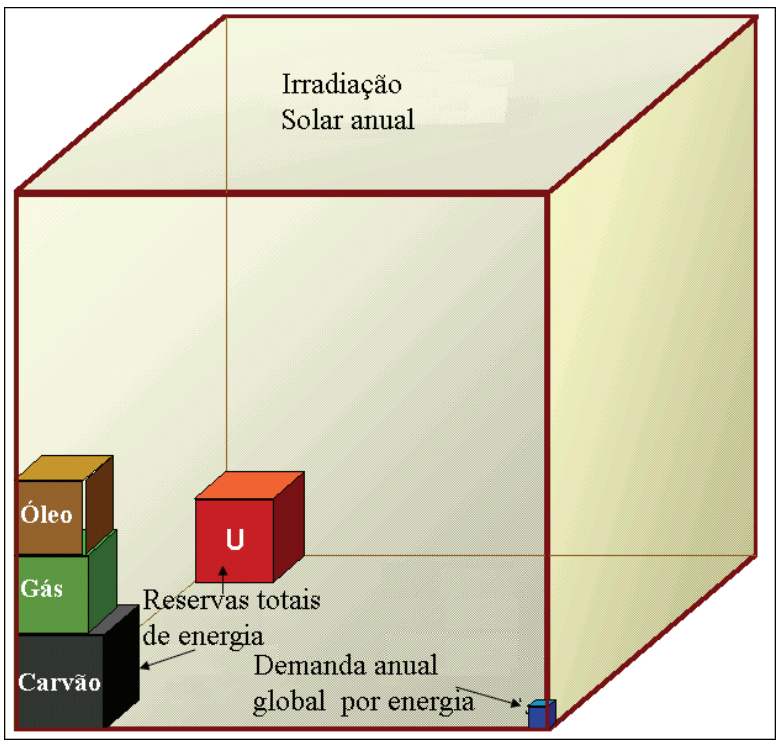
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.0 Contextualização

Energia é um dos ingredientes essenciais para o desenvolvimento dos países, comumente o perfil do consumo dela está baseado no uso de combusteis fósseis e isso resulta em problemas ambientais. O aumento da participação de fontes renováveis de energia na matriz energética mundial, tais como a energia do sol, a energia dos ventos e biocombustíveis são medidas que contribuem para redução dos impactos ambientais negativos causados pelo consumo de energia.

Estima-se que anualmente 3,9 x 10^{24}J=1,08 x 10^{18} kWh de energia solar atinge a superfície terrestre, sendo que é mais de 10.000 a demanda anual global por energia e muito maior do que as reservas de energia disponíveis na Terra.[4] O pressuposto que acompanha o uso da energia do sol é que esta fonte energética é inesgotável e não poluidora, tal princípio básico é igual desde a origem da humanidade até a atual produção de células fotovoltaicas.[5] A Figura 1 ilustra qualitativamente os tipos de fontes de energia e o consumo na Terra, em forma de cubos.

Figura 1: Cubos de energia - A irradiação solar anual é muito maior que a demanda anual global e todas as outras reservas de energia: fósseis e não fósseis (U).



Fonte: Understanding Renewable Energy Systems (2005).

A energia utilizada pelo homem origina-se em uma das seguintes fontes: energia radiante emitida pelo sol ou energia solar; energia geotérmica proveniente do interior da Terra; a energia das marés que são originárias da atração gravitacional da lua e a energia nuclear. A energia dominante é a solar, maior do que todas as outras fontes de energia e inesgotável, enquanto o sol brilhar, até aproximadamente 4,5 bilhões de anos.[6]

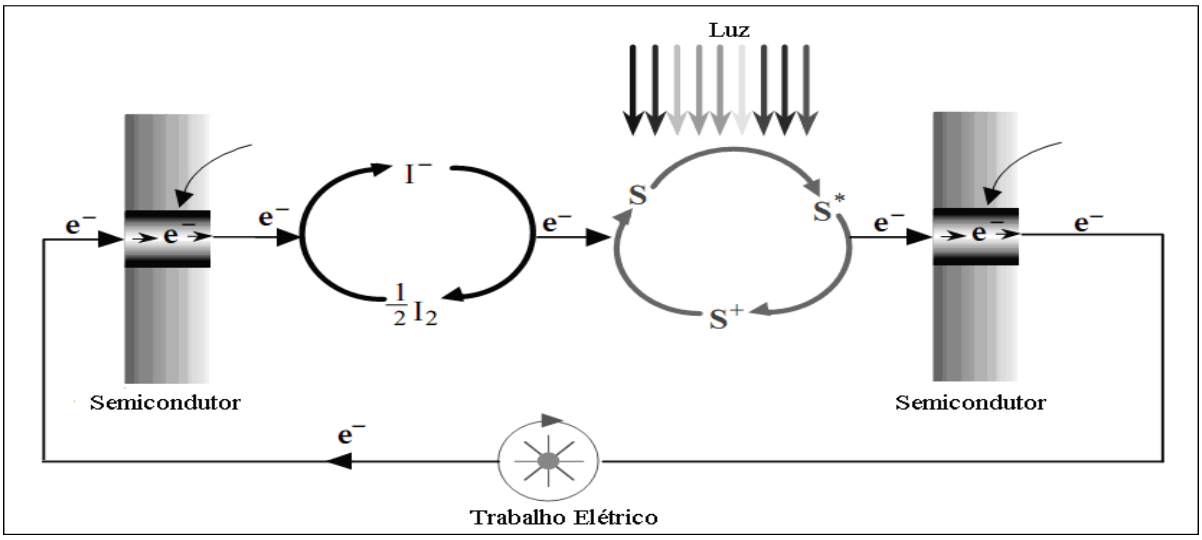
O sistema fotovoltaico é uma alternativa na busca por fontes sustentáveis e renováveis de energia limpa. A conversão de energia solar em energia elétrica através de dispositivos fotovoltaicos geralmente é realizada usando dispositivos de junção p-n sólida semicondutora utilizando-se, predominantemente, o silício. As células fotovoltaicas convencionais de silício convertem a luz em eletricidade, explorando o efeito fotovoltaico que surge da geração de pares elétrons-buracos na junção p-n de semicondutores, quando a referida junção absorve fótons de luz de comprimento de onda adequado. [7, 8, 9, 10]

O material mais usado para fabricação de células fotovoltaicas é o silício, mas este material torna as células caras. Devido ao crescimento das pesquisas sobre fontes de energias renováveis, há cada vez mais interesse no estudo dos processos físicos relevantes na conversão da radiação solar em energia elétrica de forma eficiente e barata. A célula de Grätzel é uma nova tecnologia para produção de células fotovoltaicas a custos menores quando comparados com as células de silício. [11,12,13,14]

A célula de Grätzel pertence à classe denominada células solares ativadas por corante ou células fotoeletroquímicas, devido ao fato de que o semicondutor tem sua fotossensibilidade, isto é, absorção dos fótons de energia aumentada pela adsorção de um corante em sua superfície. O corante ideal para ser usado neste tipo de célula deve ter um espectro de absorção compreendida na região visível do espectro de radiação, ser estável por vários anos de exposição solar e ligar-se fortemente e de maneira estável à superfície semicondutora.[5]

A célula de Grätzel é composta por semicondutor com camadas de óxido condutor transparente (OCT) e dióxido de titânio (TiO_2); corante fotossensibilizador, eletrólito redox e contraeletrodo; tendo como suporte substrato transparente. Basicamente, o processo de geração da fotocorrente elétrica na célula de Grätzel é devido à absorção de energia (luz), proveniente do sol ou de uma fonte artificial, pelo corante (S), ver Figura 2. O par redox (I^-/I_2) tem a função de regenerar o corante fotossensibilizador e assim tornar o processo de geração de fotocorrente reversível.[11,12,14,15]

Figura 2 - Esquema de geração de fotocorrente na célula de Grätzel.



Fonte: próprio autor

O corante usado na célula de Grätzel pode ser sintético, como os complexos de rutênio e também pode ser natural.[5] Os corantes naturais estão presentes nas folhas, frutos e flores das plantas e podem ser facilmente obtidas por processos extrativos convencionais, o que torna mais barato o custo de produção da célula solar, comparando-se com a célula em que usa corantes sintéticos, tais como os complexos de rutênio.[5,16,17,18]

A caracterização dos componentes da célula é geralmente feita através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), Ultravioleta-visível (UV-vis) e resistência elétrica.[1,2] A caracterização da célula é realizada através de análise do gráfico da corrente em função da voltagem. Com os dados obtidos, são calculados os parâmetros elétricos da célula como corrente de curto-circuito (Icc), potencial de circuito aberto (Vca), potência máxima (Pmáx), fator de forma (FF) e eficiência (η).[3] A Tabela 1 mostra os tipos de caracterização e as propriedades estudadas.

Tabela 1 – Técnicas de caracterização

Técnica	Propriedades em estudo
UV-vis	Transmitância, Refletância, Absorbância
Método das Duas Pontas (M2DP)	Resistência elétrica do material
DRX	Estrutura do material
MEV	Morfologia e espessura do material
Modelo de circuito elétrico	Vca, Icc, FF, Pmáx e η da célula

Fonte: próprio autor

3.1 Semicondutor: dióxido de estanho dopado com flúor (SnO_2:F)

Materiais que apresentam alta condutividade elétrica são denominados condutores, enquanto que materiais que apresentam comportamento inverso são chamados isolantes elétricos. Os semicondutores são materiais que apresentam características intermediárias. O comportamento elétrico dos materiais pode ser entendido pelos conceitos de banda de valência (BV), banda de condução (BC) e banda proibida (E_g).[4]

A condução elétrica ocorre devido à passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Para materiais condutores a banda proibida praticamente não existe, enquanto que para materiais isolantes há impedimento na passagem dos elétrons devido ao efeito da banda proibida que é larga. Nos semicondutores a banda proibida apresenta valores variáveis dependendo do tipo de semicondutor. [4,7] O dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor de banda proibida (E_g) larga, aproximadamente 3,6eV.[19]

O valor E_g do SnO_2 em princípio resultaria em baixa condutividade elétrica em sua forma pura. A condutividade observada em filmes é decorrente da formação de vacâncias de oxigênio durante o processamento. Geralmente a dopagem é usada no intuito de diminuir a resistividade eletrica dos filmes e aumentar a condutividade. O SnO_2 tem sido estudado quanto à presença de matérias dopantes, principalmente por antimônio (Sb), flúor (F), zinco (Zn) e o índio (In). [3,19,20]

Os semicondutores do tipo óxidos condutores transparentes (OCT's) geralmente exibem alta transmitância na região do visível e alta condutividade elétrica e a qualidade deles é dependente da natureza da solução precursora.[2122,23] Devido a essas propriedades, esse tipo de material é utilizado como eletrodo transparente, por exemplo, SnO_2:F em dispositivos fotovoltaicos.[2,3] Na literatura é relatado que filmes finos de SnO_2:F têm sido depositados sobre substrato transparente através da técnica "spray pyrolysis". A técnica envolve através da estimulação térmica a reação química entre átomos de diferentes espécies químicas.[24,25,26]

A técnica consiste em aspergir a solução química contendo sais solúveis de um metal sobre o substrato previamente aquecido. A energia térmica do substrato fornece a energia térmica para a decomposição e subseqüente recombinação dos átomos, seguida da sinterização e recristalização do produto formado. Esta técnica é um método de deposição simples e barato, que permite a produção de filmes em superfícies grandes para aplicações industriais. De maneira geral, o método depende da hidrólise de um cloreto metálico na superfície do substrato aquecido de acordo com a reação: [3,7,26]

$$MCl_x + yH_2O \rightarrow MO_y + xHCl \quad (1)$$

onde M é um metal precursor como Sn, In, Zn, etc, para filmes de óxidos.

No caso do dióxido de estanho (SnO_2 ou TO), a solução base pode conter cloreto estanoso, brometo estanoso, tetrabutil de estanho, cloreto diacetil de estanho ou cloreto de estanho di-amônio, dissolvidos em alcoois como etanol, metanol ou propanol, os quais possuem alta volatilidade e baixa tensão superficial. No caso da dopagem do SnO_2 com flúor (F) para a produção de SnO_2:F ou FTO, na solução precursora que contém estanho pode ser adicionado ácido fluorídrico (HF), Fluoreto de amônio (NH_4F) ou ácido fluoracético. Os gases que carregam a solução precursora geralmente são O_2, N2, argônio e ar. [3,7,26]

A literatura reporta que filmes finos que crescem a uma temperatura inferior a 300ºC são amorfos, enquanto aqueles que são formados a temperaturas maiores são policristalinos. Os fatores que estão envolvidos na qualidade dos filmes são, por exemplo, natureza e temperatura do substrato, composição da solução, a taxa de fluxo do gás e da solução, tempo de deposição, etc. A técnica de "spray pyrolysis" permite o crescimento de filmes em substratos resistentes a temperaturas elevadas (>300ºC) como silício, quartzo, vidro boro-silicato, vidro comum e outros tipos de substratos.[3,7]

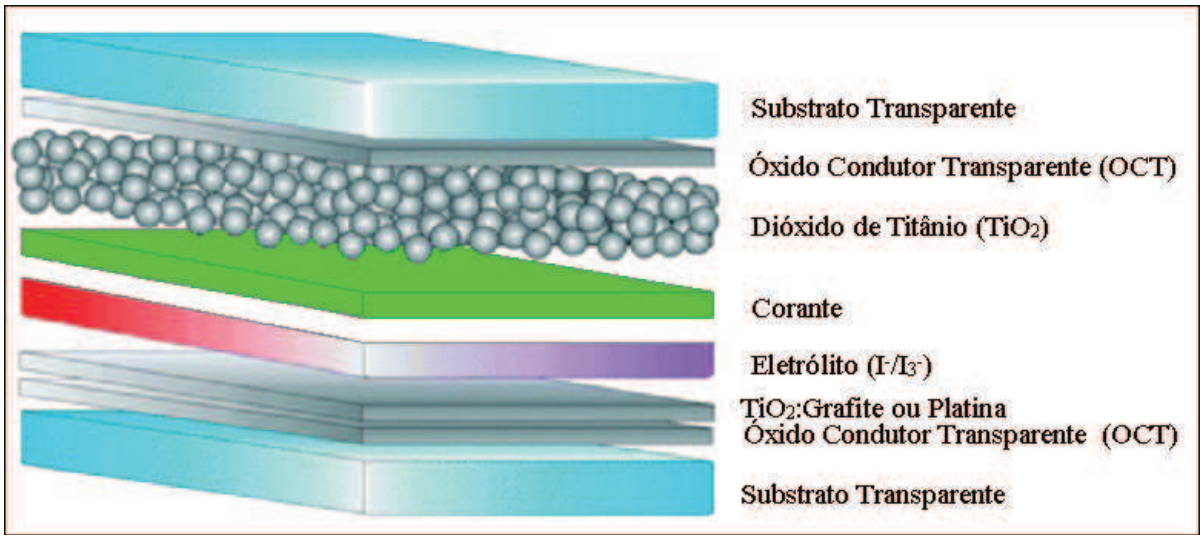
Processos de aquecimento de materiais podem ser realizados por calor proveniente de reações de combustão, aquecimento ôhmico, por microondas e aquecimento por infravermelho. Dentre as tecnologias de aquecimento emergentes, o aquecimento por infravermelho apresenta-se bastante promissor. O aquecimento por infravermelho é uma transmissão de calor por radiação, a qual produz determinada vibração nas ligações intra e intermoleculares dos componentes dos materiais. [27,28]

O aquecimento com infravermelho é baseado na radiação de ondas de infravermelho, a partir de uma fonte, que interage com a estrutura interna da amostra, aumentando assim a sua temperatura. Além disso, a energia do infravermelho é transferida do elemento aquecido para a amostra do produto sem circulação de ar. Assim, a temperatura radiante das camadas da amostra é mais elevada do que o ar que a rodeia. Como resultado, a exposição do material à radiação eletromagnética na faixa de comprimento de onda do infravermelho, o material é aquecido diretamente pela absorção de energia infravermelha. [29,30]

3.2 Célula de TiO_2 nanocristalino ativada por corante ou Célula de Grätzel

A célula de Grätzel, como anteriormente citado, é o dispositivo de conversão de energia que utiliza camadas de óxido condutor transparente (OCT) na forma de filme fino, nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), corante sensibilizador (S), eletrólito e contraeletrodo.As camadas são confinadas em um substrato transparente, ver Figura 3. Ela é uma célula fotoeletroquímica desenvolvida pelo grupo de Grätzel. Diversos outros grupos no mundo atualmente pesquisam a possibilidade de aplicação desta tecnologia com sucesso.

Figura 3 – Esquema da célula de Grätzel em camadas.



Fonte: próprio autor

3.2.1 Semicondutor: Substrato Transparente /OCT/TiO_2

O filme fino de dióxido de estanho dopado com flúor (SnO_2:F) depositado sobre substrato transparente (ST) é um dos materiais utilizados como eletrodo transparente na em célula fotovoltaica de filme fino.[31,32,33] Ele assim como os demais semicondutores do tipo óxidos condutores transparentes (OCT) exibem geralmente alta transmitância na região do visível e alta condutividade elétrica. [34,35,36] O uso do dióxido de titânio (TiO_2) é explicado por apresentar características como fator de rugosidade alto, transferência de carga muito rápida e eficiente na interface formada pelo óxido e as moléculas do corante adsorvidas em sua superfície. [9,10]

O TiO_2 além de ser aplicado em dispositivos fotovoltaicos é também utilizado na fotodegradação de poluentes orgânicos, sensor de gás entre outros. [37,38,39,40] Ele possui banda

proibida com valores aproximadamente entre 3.0eV e 3.2eV, absorvendo na região do ultravioleta.[7,9,10] No entanto, às propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dele permitem a imobilização de dopantes, orgânicos e inorgânicos, na sua superfície.[5,8,41] Se o dopante usado apresentar fotossensibilização na região do visível, o sistema TiO_2:dopante apresenta absorção espectral na região visível.

O TiO_2, que é branco, possui seu subnível d completo, de forma que não absorve em nenhuma região do espectro visível. Mas, se for adicionado a ele algum íon cromóforo (dopante), é possível a obtenção de cores variadas, como conseqüência do desdobramento dos orbitais d. Isso pode criar níveis de energia dentro da banda gap, proporcionando um estreitamento entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), facilitando a promoção do elétron para o nível de maior energia. [42,43]

Além do uso em dispositivos fotovoltaicos, os OCT's são também usados como contato transparente em displays, refletor térmico, produção de nanotubos orgânicos e inorgânicos.[44,45,46,47] Filmes finos de OCT são depositados sobre substrato através de técnicas, tais como deposição química a vapor, evaporação reativa, solução de crescimento (precipitação controlada), sol-gel, "spray pirolysis", entre outras.[1,19,48,49] Filmes de TiO_2, na forma de nanoparticulas ou nanotubos, são preparados por técnicas, tais como, doctor blade, sol-gel, sputtering, silk screen, sol-gel, eletrodeposição, deposição química a vapor, entre outras.[50,51,52,53]

3.2.2 O corante sensibilizador

Na célula de Grätzel como o TiO_2 não absorve na região do visível e com a finalidade de aumentar a absorção espectral de TiO_2 na região visível, o mesmo é coberto com um corante que absorva luz visível.[54,55,56] A literatura mostra que a maior parte dos trabalhos sobre células de Grätzel usa como corantes substâncias que facilmente cedem elétrons, uma vez que o corante exerce um papel fundamental na absorção da luz pela célula e na conversão da energia solar em energia elétrica. Vários esforços têm sido empregados no estudo de corantes sensibilizadores artificiais e orgânicos naturais para tornar a célula de Grätzel viável.

O objetivo da sensibilização com corante em dispositivos de conversão de energia é o de absorver da radiação solar na região visível e, do estado excitado, injetar elétrons na banda de condução do semicondutor e aceitar elétrons do par redox presente no eletrólito, repetindo este ciclo sucessivamente. Por isso, o corante deve possuir algumas características importantes como alta estabilidade de se oxidar e se reduzir (redox), sítios capazes de ancorar

na superfície do óxido, capacidade de absorver luz na região do visível e de injetar elétrons na banda de condução do semicondutor antes da desativação do seu estado excitado.[57,58,59,60,61]

Os corantes que apresentam melhores resultados em termos de conversão e estabilidade são os compostos contendo complexos de rutênio: N3-rutênio e o corante negro.[5,62] Entretanto, estes compostos possuem alto custo devido rutênio ser um metal raro e o complexo ser de difícil preparação. Por isso, há estudos para empregar corantes naturais na célula de Grätzel como uma das alternativas de tornar o baixo custo de produção deste tipo de célula em larga.[5, 11]

O emprego de corante a base de rutênio eleva o custo de fabricação da célula de Grätzel em escala industrial, uma vez que o preço já é elevado para a matéria-prima de rutênio e a preparação do complexo é difícil. Em substituição aos corantes à base de rutênio nas células de Grätzel têm-se pesquisado produtos naturais que são mais baratos em relação aos complexos de rutênio, para uso como corantes. Corantes naturais sob certas condições, por exemplo, formações de complexos com íons de metais, apresentam efeito fotoelétrico e boa estabilidade das propriedades químicas, característica importante que os tornam propícios para o uso em células de Grätzel.[5,11, 18]

Na busca de corantes naturais, moléculas extraídas dos vegetais, o processo de produção de energia elétrica na célula de Grätzel empregando clorofila tem sido utilizado.[63] Os espectros de absorção da clorofila purificada e extrato bruto presente em solventes orgânicos revelam a presença de duas bandas distintas, uma no vermelho (λ~700nm) e outra no azul (λ~680nm).[64,65] O extrato bruto é designado quando tem-se uma solução onde além da substância desejada há outras, denominadas impurezas. O azul de metileno é outro corante que apresenta absorção na região visível do espectro eletromagnético.[66,67]

A sensibilização da uma substância fotossensível à luz ocorre quando ela absorve a energia de fótons, que pode ser estimado pela Equação 2.[4,8] No caso das moléculas de corantes naturais ou artificiais, elas passam do estado de energia baixa (estado estável) para o estado de energia alta (estado excitado). O estado excitado pode ser interpretado como o processo em que os elétrons encontram-se, inicialmente, em órbitas próximas ao núcleo do átomo e recebem energia (E) de um fóton absorvido afastando-se para órbitas mais distantes do núcleo do átomo.

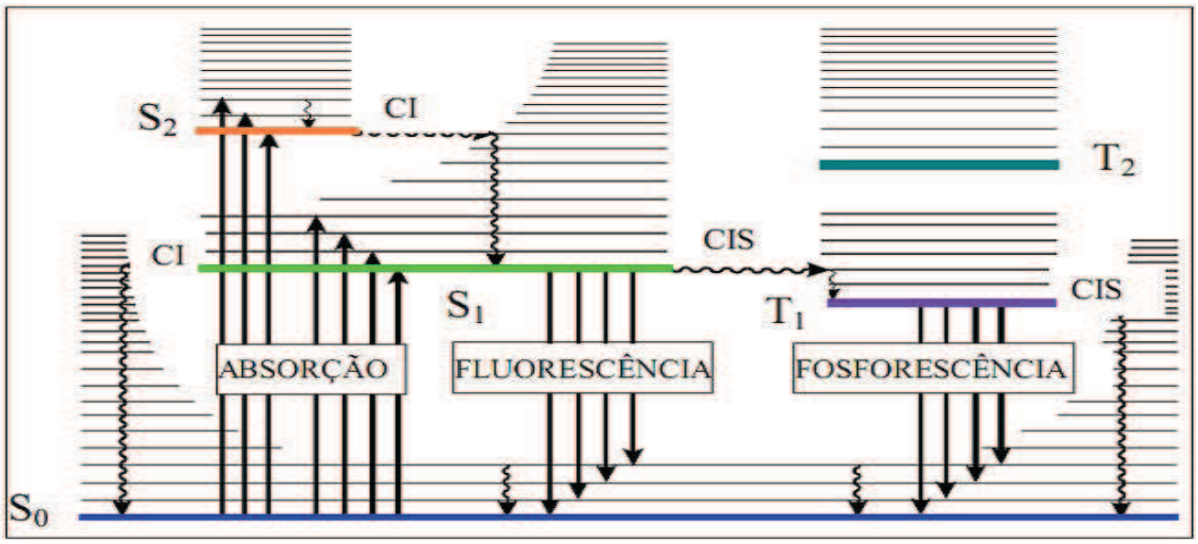
$$E = \frac{h.c}{\lambda} = hv \qquad (2)$$

onde E é a energia do fóton, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda e *v* freqüência de onda.

Os orbitais atômicos (órbitas) podem ser interpretados como regiões próximas ao núcleo dos átomos onde há máxima probabilidade de encontrar os elétrons. Os processos fotoquímicos ocorrem quando a matéria, substância fotossensível, interage com a luz. A interação ocorre pela absorção de fótons que promovem elétrons do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO). Os orbitais moleculares HOMO e LUMO resultam da superposição dos orbitais atômicos dos átomos que constituem as moléculas.[3,65]

Os processos moleculares que ocorrem no estado excitado, orbitais LUMO, são ilustrados pelo diagrama de Jablönski, Figura 4. Dentre os processos há a conversão interna (CI), fluorescência, conversão intersistema (CIS) e a fosforescência. Esses processos influenciam a desativação do estado excitado de uma molécula orgânica fotossensível (S) após interação com uma fonte de energia, os raios do sol ou artificial.[65] A desativação do estado excitado do corante antes que os elétrons sejam injetados na banda de condução do semicondutor, na célula solar ativada por corante diminui a eficiência da célula.

Figura 4 – Diagrama de Jablönski simplificado.



Fonte: Estudos físico-químicos de derivados de clorofila em sistemas homogêneos e micro-heterogêneos: aspectos fotofísicos, fotodinâmicos e fotoinativantes sobre micro-organismos (2010). (com adaptações)

A exposição do corante (S) à luz promove os elétrons, por absorção, do estado eletrônico fundamental (S_0) para estados eletrônicos superiores. Os elétrons podem ser excitados para os estados singlete (S_1) e/ou duplete (S_2). A molécula em S_2 pode relaxar, transferir elétrons, por CI para o S_1; geralmente a energia interna é perdida por colisão. A partir do S_1 pode retornar ao S_0 novamente por CI ou por emissão de fluorescência.

No estado S_1 pode ocorrer também que o corante (S), no estado singlete (S_1) sofra uma CIS passando para o estado excitado triplete (T_1). O decaimento do estado triplete (T_1) para o fundamental eletrônico singlete (S_0) pode ocorrer tanto por emissão fosforescente quanto por colisões. Uma transição CIS não radiativa pode ocorrer entre dois níveis vibracionais de mesma energia. O segundo estado excitado triplete (T_2) pode ou não participar do processo de fotossensibilização.

Na fluorescência há a conversão imediata da radiação em energia radiante reemitida, enquanto que na fosforescência a energia é armazenada num "reservatório" do qual "vaza" lentamente. Além disso, o termo absorção refere-se ao processo físico de absorver a luz e a absorbância refere-se à quantificação matemática. A absortividade é a propriedade intensiva, isto é, independe da quantidade do material; enquanto que absortância é a propriedade extensiva, isto é, depende da quantidade do material.

3.2.3 O eletrólito

Ao absorver luz o corante passa do estado fundamental para o estado excitado, isso permite a injeção de elétrons, proveniente do estado excitado, no semicondutor. O corante oxidado, após a injeção de elétrons no semicondutor, é reduzido ao seu estado fundamental pelo par redox presente no eletrólito. Portanto, para a escolha desse mediador de cargas, leva-se em consideração o seu potencial redox, que deve ser adequado para a regeneração do corante.[68,69,70] O par redox presente no eletrólito comumente usado nas células de Grätzel, consiste no iodeto/triiodeto (I^-/I_3^-) dissolvido em solvente orgânico.[71,72]

Além de ser adequado para a regeneração do corante, o par redox ideal deve ser totalmente reversível e não absorver significativamente a luz visível. Segundo a literatura, o par redox I^-/I_3^- apresenta resultados adequados no processo de regeneração da célula, sendo que íons iodeto (I^-) reagem com o corante oxidado, no eletrodo de TiO_2, sendo oxidado a triiodeto (I_3^-). Outra característica importante é em relação ao solvente utilizado no eletrólito, que deve permitir uma rápida difusão das espécies sem dessorção do corante da superfície do óxido e deve ser quimicamente inerte na faixa de potenciais em que a célula opera.[73,74,75]

Um dos problemas encontrados na vida útil das células de Grätzel é a presença de vazamentos ocasionados pela expansão do eletrólito na célula, com o aumento de sua temperatura ao ser exposta ao sol e também há dificuldade na vedação da célula por causa da pressão de vapor do solvente. Para solucionar estes problemas, há estudos no intuito de substituir os eletrólitos líquidos por outros materiais, tais como: eletrólito gel ou eletrólito

quase-sólido. Na prática, o desafio ao fazer a substituição é manter a eficiência no desempenho obtido com dispositivos que contêm a junção sólido-líquido.[11,12,76]

3.2.4 O contraeletrodo

O contraeletrodo é um semicondutor do tipo p, porém geralmente ele é formado a partir da nanopartículas de TiO_2 sobre superfície de filme fino de SnO_2 ou substrato metálico. Para sensibilizar o contraeletrodo de forma que ele desenvolva característica de semicondutor do tipo p, geralmente, deposita-se sobre a superfície de TiO_2 uma fina camada de catalisador. O catalisador desempenha duas funções, fazer o contaeletrodo ter condução do tipo p e aumentar o desempenho da interação contraeletrodo-elétrolito. Os dois catalisadores comumente relatados na literatura: platina e carbono (grafite).[5,77]

A função do contraeletrodo é a transferência de elétrons, provenientes do eletrodo condutor a partir de um circuito externo condutor ligado a ele e ao contraeletrodo, de volta para o eletrólito e também catalisar a redução do par redox. Por isso, a exigência para um material ser utilizado como contraeletrodo em uma célula de Grätzel é a baixa resistência à transferência de carga e a alta densidade de corrente para a redução do eletrólito na forma oxidada. Além disso, o contraeletrodo deve apresentar estabilidade química e eletroquímica no meio do eletrólito utilizado na célula.[78,79]

A platina é um material de alta atividade catalítica e alta estabilidade de corrosão ao eletrólito de iodo, sendo então o contraeletrodo OCT/TiO_2:platina adequado para o uso em células de Grätzel. No entanto, a platina é um metal precioso, seu custo é bastante elevado, fazendo com que seja substituída por outros materiais mais abundantes e de baixo custo e que possuam a propriedade catalítica da platina.[7,10,11] Materiais como a grafite, lâminas metálicas, carvão ativado, carbono negro e os nanotubos de carbono são reportados na literatura.

A deposição do catalisador de prata atua na fotossensibilidade do TiO_2, de forma aumentar a reação de foto-oxidação do corante.[80] A deposição de elementos químicos na camada de TiO_2 aumenta a resistência mecânica da camada. Além disso, filmes de TiO_2 são resistentes ao ataque químico de ácidos e bases fortes. A deposição de um catalisador sobre a superfície de TiO_2 pode ser feito por métodos eletroquímicos ou deposição física.

3.3 Célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos

Na arquitetura da célula fotoeletroquímica do tipo Grätzel a solução contendo o eletrólito é usada em volume reduzido e o corante é imobilizado na camada de TiO_2 que também é imobilizada em superfície condutora.[11] Na célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos (CFEI), a solução é adicionada num recipiente transparente e os eletrodos são imersos na solução. Além disso, a solução contém o eletrólito e o corante, também os eletrodos podem ser feitos de vidros condutores, TiO_2 imobilizados em vidro condutor ou de outros materiais, por exemplo, cobre.[81]

A célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos é formada por: anodo que é o substrato onde o semicondutor catalisador é imobilizado; contraeletrodo que é substrato onde eletrólito é imobilizado e uma fase líquida que transporta o eletrólito e o corante. Um circuito externo conduz os elétrons do anodo para o contraeletrodo.[81,82] A caracterização elétrica é feita da mesma forma que na célula de Grätzel. Apesar de apresentar arquiteturas diferentes o princípio de funcionamento de ambas as células é o mesmo.

A qualidade de vidro condutor depende da técnica de deposição do semicondutor sobre o substrato que é empregado. Para obter vidros condutores de boa qualidade, técnicas de produção que acabam aumentando o valor do final são utilizadas. Vidros condutores de boa qualidade, alta transmitância da luz e baixa resistência elétrica, são requisitos principais para o uso em energia solar; porém o alto custo do vidro aumenta o custo de produção do vidro.[83,84]

Em células fotoeletroquímicas com eletrodos imersos, na maioria dos casos, o TiO_2 é o semicondutor empregado ou imobilizado no eletrodo ou dissolvido na solução. A desvantagem no uso do TiO_2 é que devido ao tamanho de sua banda "gap",ele absorve energia apenas na região ultravioleta. A adição de íons de metais, sensibilização por corante, compósito de semicondutores objetiva a melhorar a fotocatálise do TiO_2, por redução da banda "gap" com absorção na região visível.[80,81,85]

Em 1972, Fujishima e Honda publicam trabalho científico no qual relatam à obtenção de hidrogênio usando uma célula fotoeletroquímica. Experiências envolvendo a degradação de poluentes mostra que a produção de hidrogênio e eletricidade por fotodegradação de poluentes em água é possível. O uso de uma célula fotoeletroquímica para tal processo é um projeto com duplo benefício: o poluente pode ser consumido e a energia solar pode ser convertida em energia útil, nas formas de eletricidade e/ou hidrogênio. [81,82]

3.4 Técnicas de Caracterização

Medida de resistência de filme (Rs)

Conhecendo-se as dimensões do material, a voltagem e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico aplicado ou a resistência elétrica (R) do material é possível estimar a resistência de filme do material.[3] O valor de resistência de filme ou resistência de folha (Rs) é um dos parâmetros usados para a caracterização elétrica de vidros condutores.[3,7]

Em um material a resistência elétrica pode ser definida por meio de dois pontos quaisquer, aplicando-se uma diferença de potencial V entre estes pontos e medindo a corrente elétrica *I* que flui entre eles.[2] Desta forma, a resistência elétrica R do material é dada pela Equação 3.

$$R = \frac{V}{I} \tag{3}$$

A resistência elétrica R também pode ser dada em função da resistividade elétrica (ρ), da área (A) e do comprimento do material (l).[2,3] A Equação 4 define matematicamente a resistência elétrica:

$$R = \frac{\rho . l}{A} \tag{4}$$

Em medidas efetuadas em filmes finos, a área é função da largura (b) e da espessura (d) do filme. A resistência de filme (Rs) é a razão entre a resistividade elétrica (ρ) e a espessura do filme (d), cujo símbolo é Ω/□ (Ohm por quadrado).[2,3] A resistência de filme esta relacionada ao fenômeno de transporte de carga (elétrons) em filmes finos e pode ser estimada pelo uso do método das Duas Pontas.[2] Através do método, é possível estimar a resistência de filme (Rs) a partir da leitura da resistência elétrica (Ω) pelo multímetro e das dimensões do substrato que também correspondem às dimensões do filme.

Espectro eletromagnético UV-vis

Quando a luz que incide no material pode ser transmitida, refletida ou absorvida pelo material. [2,3,19] UV-vis permite analisar transmitância, absorbância e refletância do vidro condutor. A quantidade de luz transmitida pelo material depende a quantidade de luz refletida

e absorvida.[2,3] A Equação 5 relaciona a transmitância, absorbância e refletância para um determinado comprimento de onda (λ).

$$Fração\ \ \mathrm{Re}\,fletida_{\lambda} + Fração\ \ Absorvida_{\lambda} + Fração\ \ Transmitida_{\lambda} = 1 \qquad (5)$$

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de funcionamento da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) baseia-se na incidência de um feixe de elétrons na amostra e, em seguida, os elétrons que emitidos pela amostra são recolhidos.[2] MEV permite obter imagens da superfície e da espessura.Isso é possível uma vez que os elétrons recolhidos são utilizados na formar da imagem da amostra.[2]

Difração de Raios-X (DRX)

Ao incidir um feixe de raios X em um material, a radiação é espalhada em várias direções. Radiação espalhada por um átomo pode anular a radiação espalhada por outros átomos. Porém, raios X que incidem em certos planos cristalográficos, em ângulos específicos, são reforçados ao invés de anulados. Nesse caso, há uma interferência construtiva de ondas espalhadas pelo arranjo periódico dos átomos no cristal.[19] Devido a isso, um espectro de difração de raios-x típico consiste em uma seqüência de picos caracterizados pelas suas posições, intensidades, larguras,.

Modelo de Circuito Elétrico

No modelo de circuito elétrico a célula fotovoltaica é considerada uma fonte de corrente que gera eletricidade quando fonte de radiação incide sobre a célula.[4] A célula pode ser conectada ou não a uma carga variável. Quando a célula não estiver conectada a uma carga variável, a voltagem e a corrente obtidas são denominadas voltagem de circuito aberto (Vca) e corrente de curto (Icc).[4,7,8] Determina-se Vca e Icc tanto por relações matemáticas[4], quanto conectando-se a célula diretamente em um voltímetro e em um amperímetro, respectivamente.[7] A eficiência elétrica da célula (η) é determinada quando é conectada uma carga variável na célula.[4]

4 METODOLOGIA

4.1 Sistema de aquecimento com resistência cerâmica

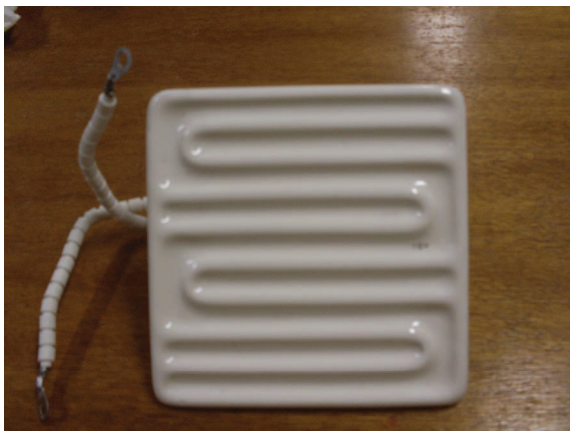
4.1.1 Preparação do sistema de aquecimento com resistência cerâmica

O sistema para aquecimento do substrato, necessário para a deposição de filmes de SnO_2:F pela técnica de "spray pyrolysis" é montado no Laboratório de Filmes Finos em Energias Renováveis (LAFFER). As resistências originais, que estavam danificadas, do forno mufla F-1800 da EDG (Figura 5), fornecido pelo Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM), são retiradas. A resistência cerâmica 220V/500W da HIGHER é conectada ao forno (Figura 6).

Figuras 5 – Forno fechado (esquerda) e aberto com resistência na horizontal (direita).

Fonte: o próprio autor

Figuras 6 - Resistência cerâmica



Fonte: o próprio autor

4.1.2 Caracterização do sistema de aquecimento com resistência cerâmica

Uso de um termopar tipo K conectado ao multímetro digital VA-18B da PC Link ajustado para leitura de temperatura para comparar os valores registrados pelo circuito lógico do forno. O termopar é inserido na câmara pela parte traseira inferior do forno de forma a ficar na mesma cota do substrato (vidro). É possível inserir um termopar externo, além do termopar do próprio forno, neste caso, porque a retirada das resistências originais deixa buracos no refratário, originalmente ocupado pelos fios condutores das resistências.

A interface de programação da temperatura do forno permite determinar: três níveis de temperatura, a taxa de aquecimento (ºC/min) para atingir cada nível e o tempo de permanência na temperatura nos níveis. Para verificar se o sistema de aquecimento é capaz de atingir a temperatura de 600ºC, por meio da interface de programação, é usada a programação: 250ºC (primeiro nível); 603ºC (segundo nível) e 30ºC (terceiro nível). A taxa de aquecimento para os dois níveis é a mesma 7ºC/min e a taxa de resfriamento 5º/min. O tempo de permanência: 3 min (250ºC); 90 min (603ºC) e 3 min (30ºC).

4.2 Sistema de "spray"

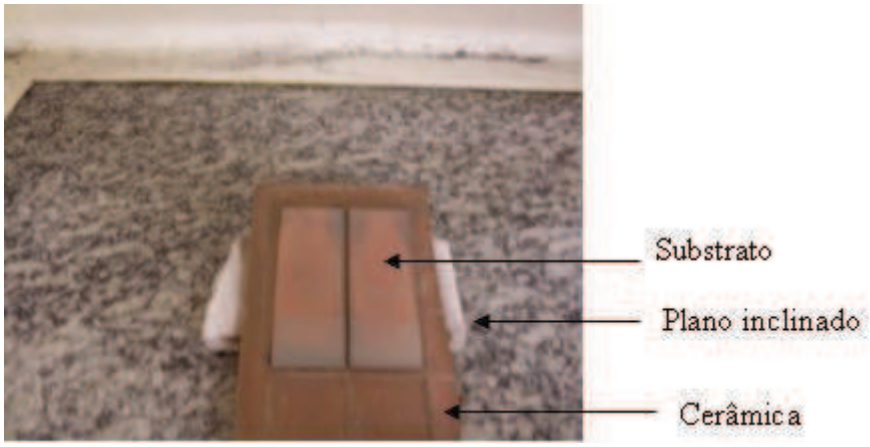
4.2.1 Preparação do sistema de "spray"

O gerador de "spray" usado para atomização da solução a ser aspergida sobre o substrato transparente aquecido é composto por aerógrafo mistura interna Alfa 4 da APREX, compressor Twister da SHULZ e sistema condutor de ar (mangueira + tubulação metálica).

4.2.2 Caracterização do gerador de "spray"

A solução usada é uma solução aquosa ácida contendo cloreto de estanho II ($SnCl_2.2H_2O$), fluoreto de amônio (NH_4F), ácido clorídrico (HCl) e água, porta substrato com inclinação de 25º, distância em média de 25 cm entre o aerógrafo e o substrato. A solução é aspergida sobre o substrato em média por 3s em cada aplicação. Os substratos são lâminas para microscopia (vidro) aquecidas a 600ºC. O porta substrato é feito de cerâmica e o plano inclinado é um tijolo refratário. A Figura 7 mostra o conjunto: plano inclinado, porta substrato e substrato.

Figura 7 – Conjunto: plano inclinado, porta substrato e substrato.



Fonte: próprio autor

Para produzir vidro condutor são necessários alguns ciclos de operação. Tais ciclos consistem em retirar do forno o substrato a T=600ºC, aspergir a solução sobre o substrato aquecido, recolocar o substrato no forno e esperar 2 min para reiniciar o processo. Além disso, em cada ciclo o número de aplicações varia. A Tabela 2 mostra a quantidade de aplicações em cada ciclo, usando um solução aquosa ácida (solução precursora) com volume de 50 mL.

Tabela 2 - Aplicações em cada ciclo

Ciclos	Aplicações em cada ciclo
1º	1
2º - 3º	3
4º -11º	6
12 – 16º	12

Fonte: próprio autor

4.3 Eletrodo de SnO_2:F (vidro condutor)

4.3.1 Preparação do eletrodo de SnO_2:F

A preparação da solução precursora é feita em três etapas. Na primeira etapa, 10g de $SnCl_2.2H_2O$ (Dinâmica) são dissolvidos em 25 mL de HCl concentrado (Vetec) em um becker. Com o auxílio de chapa de aquecimento e com agitação magnética, a solução é aquecida a 150ºC e rotação 4rpm por 30 minutos. Na segunda etapa, 1,65g de NH_4F (Vetec) é

dissolvido em água deionizada em um becker. Na terceira etapa, ambas as soluções a temperatura ambiente são misturadas, obtendo-se a solução precursora.

Para a produção de vidros condutores pela técnica "spray pyrolysis", a solução precursora é aspergida sobre os substratos (lâminas para microscopia), com dimensões 2,6 x 7,6 cm, conforme o procedimento mostrado na Tabela 2. A programação do forno com resistência cerâmica utilizada é a mostrada no item *4.1.2* e os substratos no momento das aplicações estavam sobre porta substrato (Figura 7).

4.3.2 Caracterização do eletrodo de SnO_2:F

Resistência de filme (Rs)

As amostras de vidro com filme de óxido de estanho dopado com flúor (SnO_2:F) de dimensões 2,6 cm x 2,6cm e 1,0cm x 2,6cm são usadas para estimar o valor de Rs. As medidas de resistência elétrica (R) são feitas com multímetro digital VA-18B da PC Link no Laboratório de Filmes Finos em Energias Renováveis (LAFFER) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

A resistência de filme (Rs) é estimada pelo método das Duas Pontas a partir da mensuração de R e das dimensões do substrato que também correspondem às dimensões do filme. A medição de R é realizada à temperatura ambiente com as pontas provas do multímetro posicionadas a 2,6 cm de distância uma da outra. Além disso, para facilitar a medição, contatos de alumino (0,3 x 1,0cm) são colocados entre as pontas de prova e o vidro condutor (vidro com filme SnO_2:F).

Espectro de radiação eletromagnética no ultravioleta-visível (UV-vis)

A transmitância e a absorbância do vidro condutor na região UV-visível são determinadas com o auxílio do espectrofotômetro Ocean optics USB 2000+ na faixa de 177 nm até 800 nm. Análise é realiza no Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT) da UFC. A medição no aparelho é feita posicionando-se a amostra perpendicularmente ao feixe de luz emitido espectrofotômetro. A medida do espectro do branco é feita com vidro sem filme fino de SnO_2:F.

Difração de Raios X

A análise da Difração de Raios X (DRX) do vidro condutor é feita em um difratômetro da marca Bruker AXS modelo D8 Advance (radiação de Cu-Kα) do Laboratório de Espalhamento Raman da UFC. Os difratogramas são obtidos para ângulos 2θ de 4º até 70º.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografia do vidro condutor é feita em um microscópio eletrônico de varredura da PHILIPS modelo XL-30, com voltagem de aceleração 20 KV. O aparelho pertence ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da UFC.

4.4 Eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag

4.4.1 Preparação do eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag

Em eletrodos de SnO_2:F (vidros condutores) de 1,0cm x 2,6cm são depositadas camadas de TiO_2:Ag de 1,0 cm x 2,0cm dimensões com auxilio de um pincel. A deposição das camadas de TiO_2:Ag é manual.Uma fita adesiva é usada para delimitar as dimensões das camadas de TiO_2:Ag. Ao dióxido de titânio (TiO_2) e a prata (Ag), oriunda da tinta condutiva prata, são adicionados solventes para formar uma pasta.

Para produzir a pasta de TiO_2:Ag usou-se 0,6g de TiO_2 (Dinâmica); 0,06g de Ag; 5 gotas de vinagre destilado de álcool (Regina) com acidez 4%; 3 gotas de acetona PA (Vetec) e 4 gotas de Triton X (Vetec). A adição dos solventes em gotas é feita com o auxílio de pipetas plástica de Pasteur. O recipiente usado para armazenar a pasta é um becker. A prata (Ag) é oriunda de tinta condutiva prata, sendo que a tinta é lavada com acetona PA para remoção do solvente.

Após a deposição das camadas de TiO_2:Ag sobre os vidros condutores, os eletrodos de SnO_2:F/TiO_2:Ag são colocados dentro da capela com a exaustão ligada por 40 minutos. Os eletrodos de SnO_2:F/TiO_2:Ag, em seguida, são aquecidos dentro do forno com resistência cerâmica infravermelho a temperatura de 400ºC por 30 minutos.

4.4.2 Caracterização do eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag

Resistência elétrica (R)

As medidas de resistência elétrica (R) dos eletrodos de SnO_2:F/TiO_2:Ag são feitas com multímetro digital VA-18B da PC Link no Laboratório de Filmes Finos em Energias Renováveis (LAFFER) da Universidade Federal do Ceará (UFC). As medições são realizadas a temperatura ambiente. Uma ponta de prova é posicionada na superfície do vidro condutor sem a camada de TiO_2:Ag e a outra sobre a camada de TiO_2:Ag. Para facilitar as medidas, contatos de alumino (0,3 x 1,0cm) são colocados entre as pontas de prova e as superfícies.

Espectro de radiação eletromagnética no ultravioleta-visível (UV-vis)

A refletância dos eletrodos de SnO_2:F/TiO_2:Ag na região UV-visível é determinada com o auxílio do espectrofotômetro Ocean optics USB 2000+ na faixa de 177 nm até 800 nm. Análise é realiza no Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT) da UFC. A medição no aparelho é feita posicionando-se a amostra perpendicularmente ao feixe de luz emitido espectrofotômetro. As medidas de refletância são feitas para eletrodos de SnO_2:F/TiO_2:Ag sem corante e com corante imobilizado na camada TiO_2:Ag. O corante usado é o extrato de espinafre.

Resistência mecânica pela dureza de Möhr

O método consiste em atritar dois materiais de características diferentes e o material com menor dureza de Möhr é depositado na superfície do que possui maior dureza de Möhr. Por isso, é feito atrito entre o grafite e a camada de TiO_2:Ag depositada sobre o vidro condutor para verificar qual material possui maior dureza de Möhr.

4.5 Células fotoeletroquímicas

Antes da montagem das células fotoeletroquímicas é necessário fazer os pares de eletrodos, a solução eletrolítica e preparação dos corantes. Os eletrodos são retangulares com dimensões 1,0cm x 2,6cm; a exceção é o de grafite comercial que era cilíndrico com 0,1cm de diâmetro e 4,5 cm de comprimento. Dimensões das camadas de TiO_2 depositadas sobre os vidros condutores são 1,0cm x 2,6cm. A dopagem por grafite é feita por atrito de grafite sobre a superfície. A massa de grafite depositada na superfície é feita por medição da massa dos eletrodos, antes e depois a deposição de grafite.

Preparação da solução do corante azul de metileno (AM): 0,0498g de AM em um becker de vidro de 50 mL; adição de 20 mL de etanol com auxílio de proveta de vidro de 10 mL, tampar a boca do becker e colocar em banho de ultrasom por 10minutos. A preparação da solução estoque de corante natural é feita pela imersão da massa 134, 6118g de espinafre em 500 mL de etanol, com auxílio de proveta de vidro de 100mL. A solução estoque é guardada em recipiente escuro. As folhas de espinafre são limpas com água deionizada e secadas em uma capela com exaustão ligada antes de serem usadas.

A solução eletrolítica é preparada usando os reagentes: iodeto de potássio (KI) e iodo resublimado (I_2), ambos dissolvidos separadamente em etilenoglicol e em seguida, misturados. A solução eletrolítica (eletrólito) é completada, após a mistura das duas. Para obter a concentração de 1M de KI: em um becker colocar 4,4149g de KI e 25 mL de etilenoglicol e homogeneizar com agitador magnético (4rpm, 20min). Para obter a concentração de 0,1M de I_2: em um becker colocar 0,6345g de I_2 e 25 mL de etilenoglicol e homogeneizar com agitador magnético (4rpm, 20 min).

4.5.1 Célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos

Para verificar o comportamento dos eletrodos quando em contato com o corante e eletrólito, alguns pares de eletrodos são usados. O par de eletrodos cobre~grafite é usado como referência. Os demais pares são feitos por combinações entre os pares feitos a partir do vidro condutor e cobre ou grafite (Tabela 3). O volume de corante usado é 20mL, onde as moléculas do corante são dissolvidas em etanol. Cada par é testado usando os dois corantes: AM e corante natural (extraído do espinafre).

O volume de 20 mL de corante é adicionado no recipiente transparente de plástico de dimensões 3,5cm x 1,2cm x 5,9cm com proveta de vidro de 10 mL. Os pares de eletrodos a

distância um do outro de 1,2cm são colocados em contato com a solução dentro do recipiente. Os eletrodos são presos nas paredes do recipiente com o auxílio de garras metálicas e as outras extremidades das garras conectadas ao multímetro. Entre as garras e as superfícies do vidro condutor (1,0cm x 2,6cm) são colocados lâminas de cobre.

Tabela 3 – Pares de eletrodos.

Pares de eletrodos
Cobre~Grafite (Gr)
vidro/SnO_2:F~Cobre
vidro/SnO_2:F~Gr;
vidro/SnO_2:F~vidro/SnO_2:F:Gr
vidro/SnO_2:F/TiO_2:Ag~Cobre
vidro/ SnO_2:F/TiO_2:Ag~Gr
vidro/SnO_2:F/TiO_2:Ag~SnO_2:F/TiO_2:Ag:Gr

Fonte: próprio autor

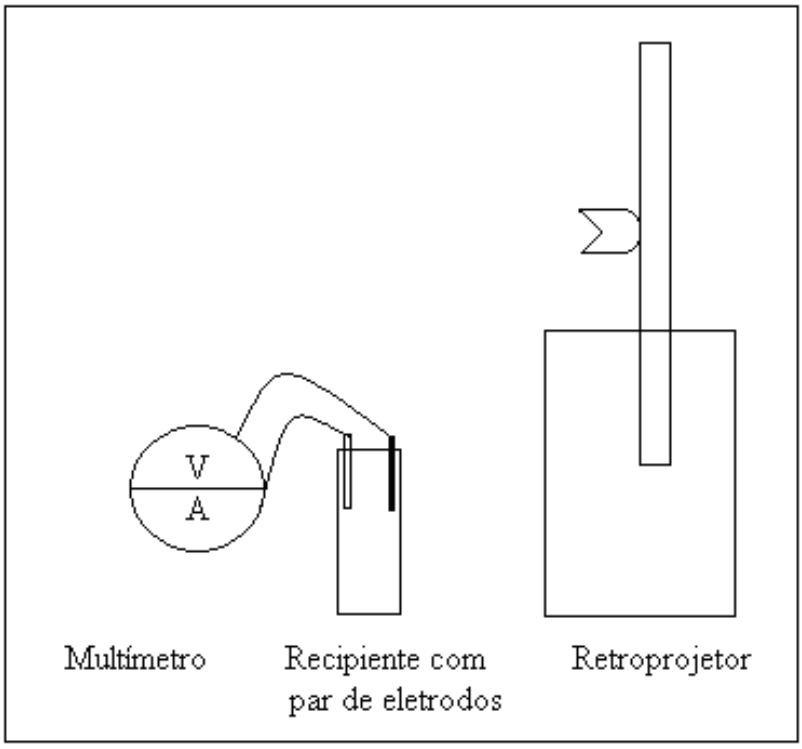
Os eletrodos são imersos na solução de corante de forma que as garras não fizessem em contato com a solução. A medição de corrente e voltagem elétricas são feitas em ambiente escuro, onde a fonte de iluminação é o retroprojetor TES modelo 2015BBJ com lâmpada halógena FCS 150W (Figura 8). O recipiente transparente é colocado à distância de 17 cm entre o seu centro e a base do projetor. A lente do projetor com abertura de 10 cm é travada a 13 cm em relação à extremidade superior da haste onde a lente estar conectada.

Para cada par de eletrodos, primeiro ocorreu a medição da corrente e, em seguida, a da voltagem. Os valores de corrente e voltagem, par cada par de eletrodos usados, são medidos antes e após a adição do eletrólito. A influência do eletrólito nos valores medidos é verificada adicionando-o em gotas, homogeneizando com o auxílio de bastão de vidro e medindo os valores de corrente para cada 5 gotas de eletrólito adicionadas. As medições de corrente e voltagem elétricas são feitas no LAFFER com o auxílio do multímetro digital VA-18B da PC Link.

Durante o processo, os valores de corrente e voltagem medidos são anotados somente quando os valores mostrados no multímetro permanecem constantes por 1 minuto. A influência do solvente e do eletrólito nos valores de corrente e voltagem é verificada usando os mesmos procedimentos anteriormente descritos, mas sem a presença do corante. O

processo termina quando a adição do eletrólito reduz ou valor da corrente ou da voltagem ou de ambos.

Figura 8 - Célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos sob iluminação



Fonte: próprio autor

Após a última medição a solução é guardada em recipiente fechado e em ambiente escuro. No dia seguinte com o auxílio do par de eletrodos cobre~grafite e multímetro, os valores de corrente e voltagem são medidos na ausência de luz e também na presença de luz. Para fazer a leitura na ausência de luz, a célula é posta em uma câmara escura com saída apenas para os fios que são conectados ao multímetro. Tanto o multímetro quanto a câmara menor são colocados em uma câmara maior.

Após 2 horas na câmara escura os valores de corrente e voltagem são anotados e, em seguida, a célula é colocada sob a iluminação de projetor, como única fonte de luz, por 2 horas e os valores de corrente e voltagem são anotados. O fato de o solvente usado ser volátil e a evaporação reduzir o valor do volume podendo ocorrer decantação de algum componente da solução é necessário durante o processo adicionar pequenos volumes de solvente e homogeneizar.

4.5.2 Célula de Grätzel

A montagem das células fotoeletroquímicas do tipo célula de Grätzel é feita usando o corante azul de metileno (AM), quanto o corante extraído do espinafre (CES). A imobilização dos corantes nas camadas de TiO_2:Ag forma os fotoanodos. Os contraeletrodos das células são os eletrodos de SnO_2:F/TiO_2:Ag com dopagem superficial da camada de TiO_2:Ag com grafite. A célula de Grätzel com corante AM é denominada CGAM e com corante extrato de espinafre, a célula é denominada CGCES.

Houve ainda a montagem da célula fotoeletroquímica modificada (CFM), onde o contraeletrodo usado é composto por vidro condutor (eletrodo de SnO_2:F) e lâmina de alumínio. O fotoanodo é feito por imobilização do extrato de espinafre e eletrólito na camada de TiO_2:Ag. As células após a montagem são expostas à radiação solar (Sol). A Tabela 4 mostra as propriedades medidas das células.

Tabela 4 – Propriedades analisadas das células

Células	Propriedades analisadas	
CGAM	Vca	Icc
CGCES	Vca	Icc
CFM	Vca	Icc

Fonte: próprio autor

Nas células os eletrodos (fotoanodo e o contraeletrodo) são defasados de forma a deixar as partes dos vidros condutores sem a camada de TiO_2:Ag livres para conectar as células ao multímetro. As medições de Vca, Icc são realizadas com o auxílio do multímetro digital VA-18B da PC Link. As garras metálicas posicionadas nas superfícies dos vidros condutores nas regiões sem a camada de TiO_2:Ag. Para facilitar as medidas, contatos de alumino (0,3 x 1,0cm) são colocados entre as garras e os vidros condutores.

Para garantir que o contato entre o fotoanodo e o contraeletrodo ocorra apenas na região onde esta a camada de TiO_2:Ag e que não ocorra vazamento da solução eletrolítica uma pequena camada de massa para modelar é usada. A massa é colocada em três lados do fotoanodo, em seguida, o contraeletrodo é colocado e uma pequena pressão é feita com os dedos para remover o excesso de massa. No lado não vedado com o auxílio de pipeta de Pasteur duas gotas da solução eletrolítica são adicionadas. Uma pequena pressão é feita com os dedos para retirar o excesso de solução e a vedação da célula é completada.

No caso da CFM o eletrólito é imobilizado na camada de TiO_2:Ag junto com o corante, por isso não é adicionado solução eletrolítica e a massa é usada com a finalidade de garantir que o contato entre o fotoanodo e o contraeletrodo ocorra apenas na região da camada TiO_2:Ag. O contraeletrodo na CFM é composto pelo vidro condutor e lâmina de alumínio com as dimensões da camada de TiO_2:Ag. Em CGAM e CGCES o contraeletrodo usado é composto por vidro condutor e camada de TiO_2:Ag com dopagem superficial por grafite. A massa de grafite depositada é estimada pela medição da massa do eletrodo antes e após a deposição.

Na CFM, a imobilização do corante e do eletrólito na camada de TiO_2:Ag é feita ao gotejar 10 gotas com o auxílio de pipeta de Pasteur da solução contendo extrato de espinafre e solução eletrolítica usada anteriormente na célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos. As gotas são adicionadas em intervalos de tempos diretamente sobre a superfície da camada de TiO_2:Ag de forma que o solvente evapore a temperatura ambiente. A massa do corante é estimada pela medição da massa do eletrodo antes e após a deposição.

Na imobilização do azul de metileno (AM) na camada de TiO_2:Ag para formar o fotoanodo uma pequena quantidade de AM é colocada na forma de uma linha com auxílio de espátula metálica sobre o vidro condutor próxima a camada de TiO_2:Ag. Gotas de álcool etílico absoluto com o auxílio da pipeta de Pasteur são adicionadas em intervalos de tempo de forma a possibilitar que as moléculas de AM fossem imobilizadas na camada de TiO_2:Ag e o solvente evaporasse. Após a imobilização o excesso de AM é removido com álcool. A massa do corante é estimada pela medição da massa do eletrodo antes e após a deposição.

O procedimento para a imobilização do extrato de espinafre na camada de TiO_2:Ag é semelhante ao descrito para a imobilização do AM. Antes da imobilização, o etanol é removido do extrato pelo uso do rotavapor R-114 da BÜCHI no Laboratório de Fitoquímica de Plantas Medicinais II (LAFIPLAM II) a temperatura de 50ºC e rotação baixa. O extrato de espinafre seco é colocado na forma de uma linha com auxílio de pincel para pintura sobre o vidro condutor próxima a camada de TiO_2:Ag. Quando a superfície da camada de TiO_2:Ag em contato com o vidro condutor apresentar coloração verde o processo de imobilização termina.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Sistema de aquecimento com resistência cerâmica

A temperatura de 600ºC é a temperatura usada para produzir filmes condutores de SnO_2:F (vidro condutor) pela técnica "spray pyrolysis".[7,25] A caracterização descrita no item *4.2* mostra que com o uso da resistência cerâmica na posição horizontal é possível atingir a temperatura de 600ºC. Os valores usados para fazer a caracterização são os valores obtidos através de testes anteriormente.

O uso do termopar externo, conectado ao multímetro e inserido na parte traseira inferior do forno mostrou que apesar do forno não estar totalmente vedado termicamente, à temperatura de 597ºC estar localizado o termopar externo é atingida. Além disso, a temperatura do forno registrada pelo termopar do forno e mostrada na interface é de 600ºC para leitura de 597ºC. Os valores são tecnicamente iguais considerando a margem de variação -3ºC para a temperatura registrada pelo forno.

O tempo de permanência de 90 minutos a temperatura de 603ºC adotado é devido ao fato dos fios condutores conectados à resistência cerâmica estarem expostos dentro da câmara de aquecimento. Isso ocorre porque o forno não é projetado para usar resistência cerâmica infravermelho e sim resistências metálicas expostas que sofrem corosão ao serem expostas ao ambiente químico corrosivo. A adaptação é necessária porque o uso da técnica "spray pyrolysis" que libera vapor químico corrosivo contendo ácido e derivados de estanho na forma de vapor, no caso do uso de cloreto de estanho ($SnCl_2$).

A resistência cerâmica, segundo o fabricante, é feita com os materiais que se usa para fazer as resistências convencionais (resistências expostas), porém o corpo metálico é encapsulado numa massa cerâmica. Isso fornece maior proteção à resistência cerâmica quando exposta ao ambiente químico corrosivo. Além disso, ainda segundo o fabricante, o fato da resistência metálica ser encapsulada em massa cerâmica, o aquecimento elétrico da resistência por corrente elétrica (efeito Joule) induz o aquecimento da massa cerâmica e está emite radiação eletromagnética na região infravermelha.

Como as ondas eletromagnéticas se propagam no vácuo, há a transferência de calor de um corpo para outro ocorre mesmo se não existir meio material entre os dois, ao contrário da condução térmica e da convecção.[27,28] O uso de resistência cerâmica traz duplo benefício: proteção da resistência e uso da energia infravermelha. O fato do forno usado, neste trabalho, para depositar filmes de SnO_2:F por "spray pyrolysis" estar a pressão atmosférica

resulta no aquecimento do substrato tanto por ondas eletromagnéticas quanto por condução térmica e convecção.

A disposição da cerâmica na horizontal dentro do forno com o uso dos tijolos refratários como suporte e os valores programados no forno são os resultados de alguns testes (Tabela 5). Objetivo dos testes: desenvolver metodologia para a montagem da cerâmica dentro do forno e determinar quais os valores usados para obter vidros condutores a partir da técnica "spray pyrolysis". Além disso, a posição da cerâmica dentro do forno não deve impedir a colocação e retirada do substrato. A Tabela 5 mostra de forma resumida os testes realizados que culminaram na metodologia adotada neste trabalho.

Tabela 5 – Testes realizados no forno com a resistência cerâmica.

	Testes				
Resistência cerâmica	1	2	1	1	1
Posição da cerâmica	Vertical	Vertical	~45º	Horizontal	Horizontal
Tijolo refratário	-	-	-	2	2
Temperaturas programadas (ºC)	200;400;600	200;400;600	250;600;30	250;610;30	250;603;30
Taxa de aquecimento (ºC/min)	5	5	7	7	7
Taxa de resfriamento (ºC/min)	-	-	7	7	5
Tempo de permanência (min)	3;3;3	3;3;3	3;3;3	3;3;3	3;90;3
Temperatura registrada no forno (ºC)	430	380	595	595	597
Temperatura registrada no multímetro (ºC)	-	-	610	>600	>600

Fonte: próprio autor

5.2 Sistema para geração de "spray"

Como o sistema de ar comprimido já existia no Laboratório de Filmes Finos em Energias Renováveis (LAFFER), o objetivo centrou-se na questão: usar ou não o sistema para fazer um gerador de "spray". As condições de operação do gerador de "spray" citadas anteriormente resultam de alguns testes realizados. Os testes realizados (Tabela 6) não são centralizados apenas na obtenção da atomização ("spray") da solução precursora com o auxílio de um fluxo de ar, mas também na obtenção da solução precursora.

Tabela 6 – Testes realizados referente ao gerador de "spray" e a solução precursora

	Testes				
Massa de $SnCl_2.2H_2O$ (g)	11	17,5	10	10	10
Massa de NH_4F (g)	1,65	0,1154	1,65	1,65	1,65
Volume de HCl (mL)	10	50	25	25	25
Volume de água deionizada (mL)	2	-	5	25	25
Volume de álcool etílico (mL)	38	50	20	-	-
"Spray" manual	Sim	-	-	Sim	-
Pistola de gravidade conectada ao sistema de ar comprimido	-	Sim	-	-	-
Aerógrafo (Alfa 4) conectado ao sistema de ar comprimido	-	-	-	-	Sim
Porta substrato	Sim	Sim	-	Sim	Sim
Substrato transparente	1	1	-	2	2
Plano	0º	0º	-	25º	25º
Aquecimento (ºC)	90	150	90	150	150
Rotação do agitador magnético (rpm)	4	4	4	4	4
Tempo de aquecimento e rotação (min)	60	30	30	30	30
Banho Ultrasom	20	Sim	Sim	-	-
Limpeza do substrato	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim

Fonte: próprio autor

Para conseguir obter uma solução precursora homogênea e estimar em quais condições de operação a solução precursora obtida dever ser usada para produzir vidros condutores usando a técnica “spray pyrolysis”, alguns parâmetros são alterados e outros são mantidos fixos. A Tabela 6 mostra de forma resumida alguns testes realizados que culminaram na metodologia adotada neste trabalho.

A limpeza do substrato inicialmente com água, detergente, água deionizada, metanol e álcool etílico com o auxílio de banho ultrasom (Quimis) ao longo dos testes passou a ser feita com o uso apenas de água, detergente e água deionizada. O banho de ultrasom deixou de ser usado não apenas na limpeza do substrato mais também no processo de preparação da solução precursora, devido ao fato de se ter conseguido uma solução precursora homogênea.

Para a solução precursora que passou pelo procedimento de preparação e ao final um ou mais reagentes não são totalmente dissolvidos, o sobrenadante é aspergido sobre o vidro aquecido e a parte não dissolvida é descartada. Testes mostraram que esse procedimento é ruim, uma vez que a perda de reagente acarretou num vidro condutor de resistência elétrica alta, na região de kΩ. A segunda coluna da esquerda para direita da Tabela 6 enquadra-se nesse processo.

Para a solução precursora que passou pelo procedimento de preparação e ao final do processo teve os reagentes totalmente dissolvidos, a solução é aspergida sobre o vidro aquecido. Testes mostraram que esse procedimento não implica em um vidro condutor com baixa resistência elétrica. Além de a solução precursora ser homogênea, a ação dela sobre o gerador de “spray”, a posição do substrato, quantidade de aplicações, o tempo em que a solução fica em contato com o substrato são fatores também importantes. A terceira coluna, esquerda para direita, Tabela 6 enquadra-se nesse processo.

Testes usando a solução precursora, preparada de acordo com o procedimento contido na terceira coluna, esquerda para direita (Tabela 6); além de ser difícil produzir vidros condutores com resistência elétrica baixa, ainda danifica o gerador de “spray”. O fato da pistola de gravidade usada ser de metal, a torna mais suscetível à ação do ácido presente na solução precursora. Devido ao fato do substrato estar na posição horizontal e a aplicação ser feita pela manualmente à homogeneização do “spray” fica difícil.

Para a solução precursora que passou pelo procedimento de preparação e ao final teve os reagentes totalmente dissolvidos, a solução é aspergida sobre o vidro aquecido. Testes mostraram que procedimento: uso de solução precursora homogênea, o uso de um plano inclinado, aplicações da solução em intervalos de tempo e deforma crescente e uso de uma

solução menos agressiva ao gerador de "spray" são fatores importantes na obtenção do vidro condutor. A quinta e a sexta coluna, esquerda para direita, Tabela 6 enquadram-se nesse processo.

O uso de "spray" manual, isto é, uma recipiente de "spray" em que a solução precursora é atomizada ("spray"), dispersa as gotículas por meio do movimento da mão humana, mas isso não ocorre de forma contínua. Apesar disso, o "spray" manual produziu filmes de resistência elétrica baixa. Apesar de fornecer resistência baixa, vidro não trincado durante o processo de deposição, maior razão líquido/ar o vidro condutor apresentou regiões em forma de círculos espalhados sobre a superfície.

O uso do gerador de "spray" usando o aerógrafo de sucção e mistura interna produziu filmes com baixa resistência e superfícies relativamente homogêneas. O termo sucção é devido ao fato do recipiente no qual a solução precursora é colocada ficar na parte de baixo do aerógrafo e ocorre sucção da solução devido à passagem do ar por dentro do aerógrafo. Nas pistolas por gravidade o recipiente fica na parte superior. O termo mistura interna é devido ao fato da solução entrar em contato com o ar ainda dentro do aerógrafo.

O fato da solução ácida produzida, Tabela 6, esquerda para direita, última coluna; ser mais diluída, isto é, maior quantidade de água, e também com volume total menor; em comparação com as outras soluções torna o procedimento mais viável e menos agressivo para o aerógrafo. Obviamente a limpeza do aerógrafo após o processo também é importante para aumentar a vida útil dele.

5.3 Filmes finos de SnO_2:F

O crescimento da camada de SnO_2:F sobre substrato de vidro por "spray pyrolysis" pode ser indicado segundo a reação química a seguir:

$$n_1\ SnCl_2 + n_2\ (NH_4^+,F^-) + n_3\ H_2O \xrightarrow[HCl]{600^oC} n_4\ SnO_2{:}F\downarrow + n_5\ HCl\uparrow + n_6\ NH_3\uparrow + n_7\ H_2\uparrow \quad (6)$$

O processo de dopagem do íon fluoreto (F^-) no semicondutor dióxido de estanho (SnO_2) é devido ao fato dos íons F^- e oxigênio (O^{2-}) apresentarem dimensões e eletronegatividade próximas.[2,3] Na Equação 6, os coeficientes representados por n_i, onde i=1,2,3,...; indicam os números de mols de cada espécie química que torna a equação estequiometricamente balanceada e as setas com sentido para baixo indica formação de produto sólido e para cima formação de produto volátil.

As amostras de vidro condutor (2,6cm x 2,6cm e 1,0cm x 2,6cm) apresentaram resistência de filme (Rs) de 6-9 Ω/□. Uma das explicações para expressar a resistência de filme num intervalo é que devido ao fato das aplicações da solução precursora ser feita manualmente à deposição homogênea em toda a superfície torna-se difícil. Durante o processo de deposição há deposição maior em determinadas zonas do vidro que resultam em menor resistência de filme.

Uma das fontes de erro nas medidas de resistência elétrica (R) é o fato de que o aparelho além da mensurar a resistência do material também mensura a resistências de contato e difusão da corrente entre os terminais com superfície do material.[2,3] Então, a resistência elétrica (R) entre os dois terminais pode ser dada pela Equação 7:

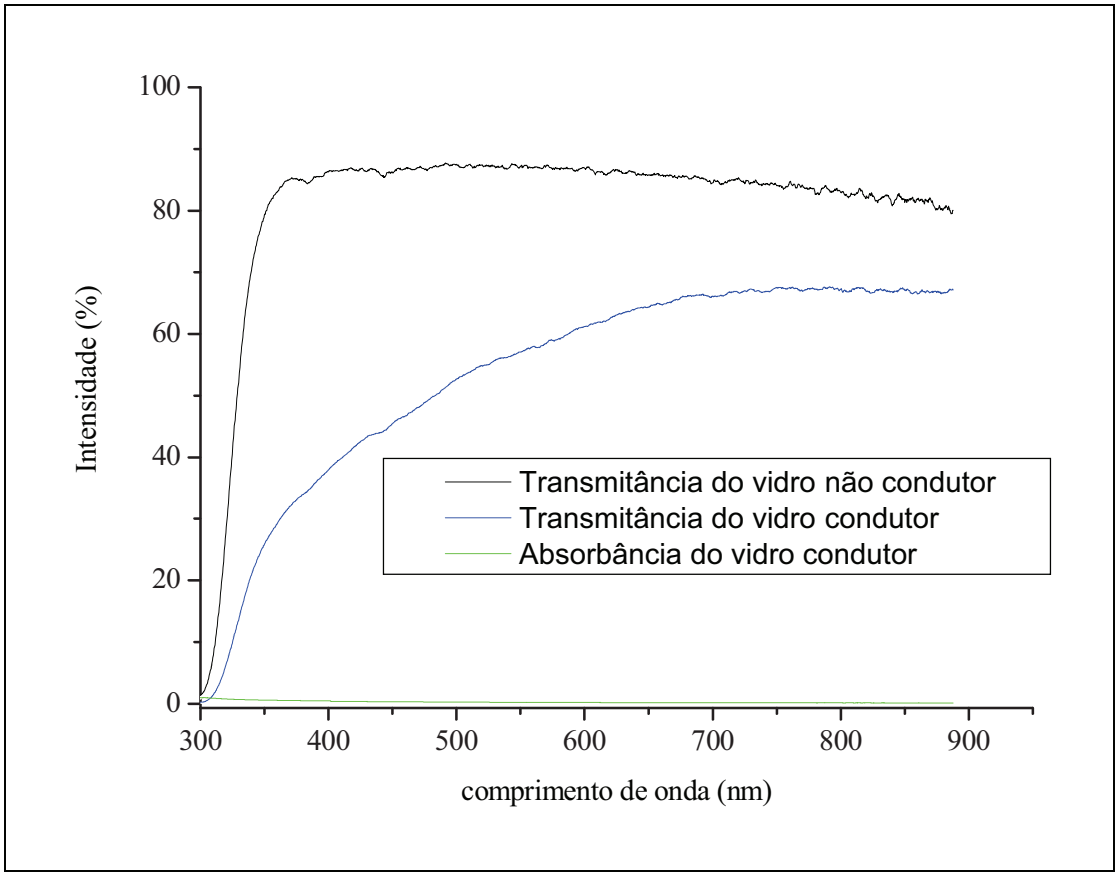
$$R = \frac{V}{I} = 2R_C + 2R_{rd} + R_m \qquad (7)$$

onde R_C é a resistência de contato de cada terminal com superfície, R_{rd} é a resistência de dispersão elétrica em baixo de cada ponta e R_m a resistência do material. No entanto, nem o R_C nem o R_{rd} podem ser calculados exatamente, portanto R_m não pode ser calculado com rigor a partir do valor de resistência medido experimentalmente. Para tentar minimizar a influência de R_C e R_{rd} é usado contatos de alumínio com mesma largura das amostras entre as pontas de provas do multímetro e a superfícies das amostras de vidro condutor.

Em um vidro a transmissão de luz resulta do equilíbrio de luz refletida pela superfície e pela quantidade absorvida no interior do material. Para um determinado comprimento de onda (λ) ou região é possível usar a Equação 5 para relacionar transmitância, absorbância e refletância. A partir dos dados de transmitância e absorbância (Figura 9) pode-se estimar a refletância do vidro com o filme de SnO_2:F (vidro condutor).

Além de apresenta valores de Rs baixos os vidros condutores para serem aplicados em células solares fotoeletroquímicas devem apresentar alta transmitância na região visível do espectro solar. O motivo é que essa região do espectro solar é comumente usada para conversão da energia solar em energia elétrica. A Figura 9 mostra o gráfico da transmitância do vidro (Precision Glass Lane) sem e com o filme de SnO_2:F, regiões UV próximo, visível e infravermelho próximo (300nm-900nm). A Figura 9 também mostra a absorbância e a transmitância do vidro condutor.

Figura 9 – Transmitância e absorbância do vidro.



Fonte: próprio autor

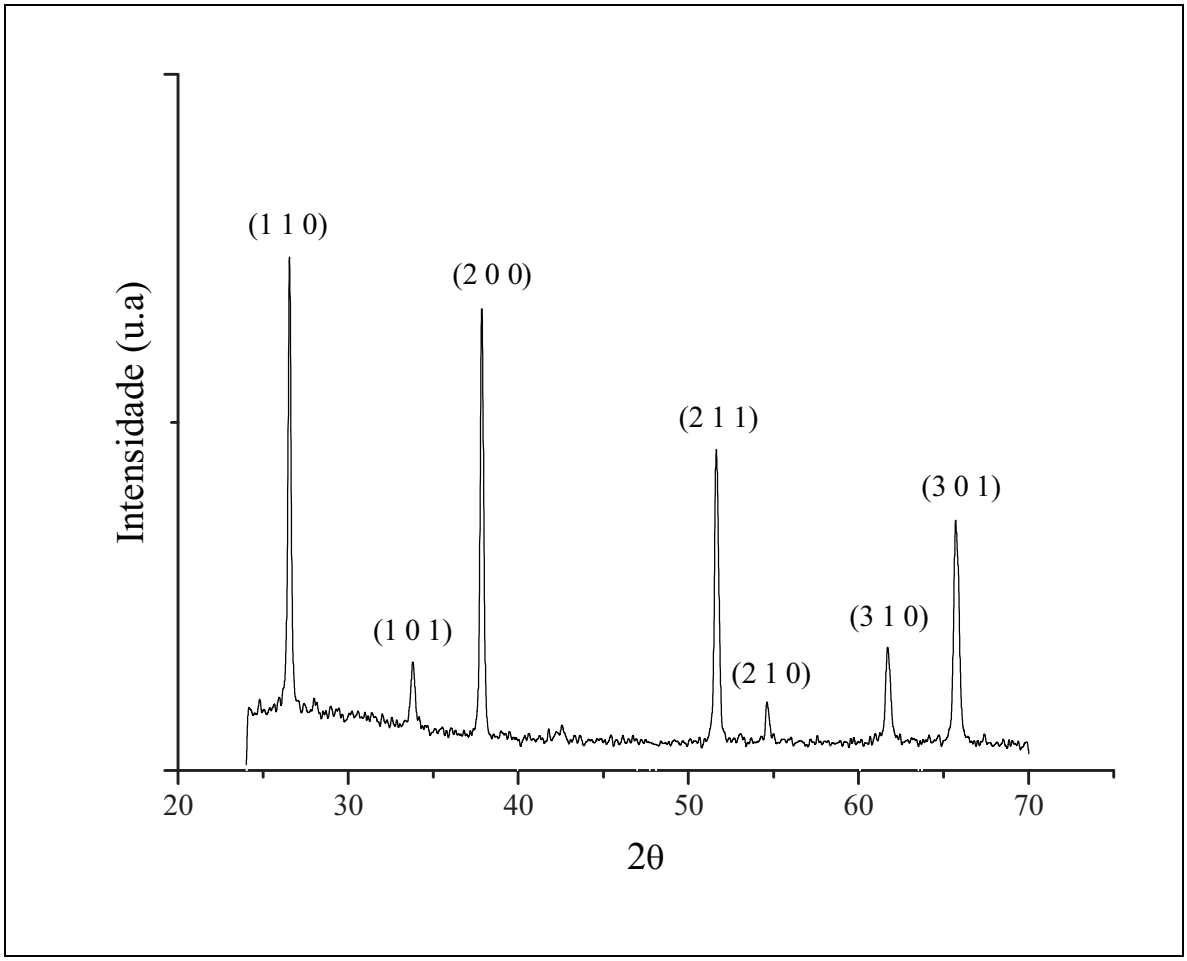
Para a região compreendida entre 300nm-900nm (Figura 9) os valores de absorbância, linha verde, são praticamente constantes e pode-se considerar desprezíveis em relação aos valores da transmitância. Então, perdas de transmitância, ou seja, valores de transmitância menores que 100% são devido ao aumento da refletância. Pela Equação 5, para o intervalo 700nm-800nm a transmitância pode ser considerada ~70% e isso resulta numa reflectância estima em ~30%.

Pela análise do gráfico (Figura 9) o revestimento superficial do vidro pelo filme de SnO_2:F, apesar de diminuir inicialmente a transmitância do vidro para baixos comprimentos de onda, porém, à medida que os comprimentos de onda aumentam a transmitância aumenta e a refletância diminui. Para comprimentos de ondas maiores de 600nm e até o limite analisado (~900nm), os valores de refletância e transmitância tendem para valores constantes.

Pela análise do gráfico (Figura 9) infere-se que o ideal é usar corantes fotoexcitavéis ou fotossensíveis que absorvem em comprimentos de ondas maiores que 600nm no espectro eletromagnético da energia solar ao montar à célula fotoeletroquímica usando os vidros condutores. Corantes fotoexcitavéis ou fotossensíveis são substâncias orgânicas, inorgânicas ou uma mistura das duas que absorvem energia na forma de radiação eletromagnética.[4,65] A fonte de radiação pode ser o sol ou uma fonte luminosa artificial.

Além das caracterizações elétricas e ópticas, as técnicas de caracterização: Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), também são utilizadas na caracterização de vidros condutores.[2,3,7,19] O gráfico na Figura 10 representa o difratograma de raios-x do filme de SnO_2:F depositado sobre vidro pela técnica "spray pyrolysis".

Figura 10 - Difratograma de Raios X



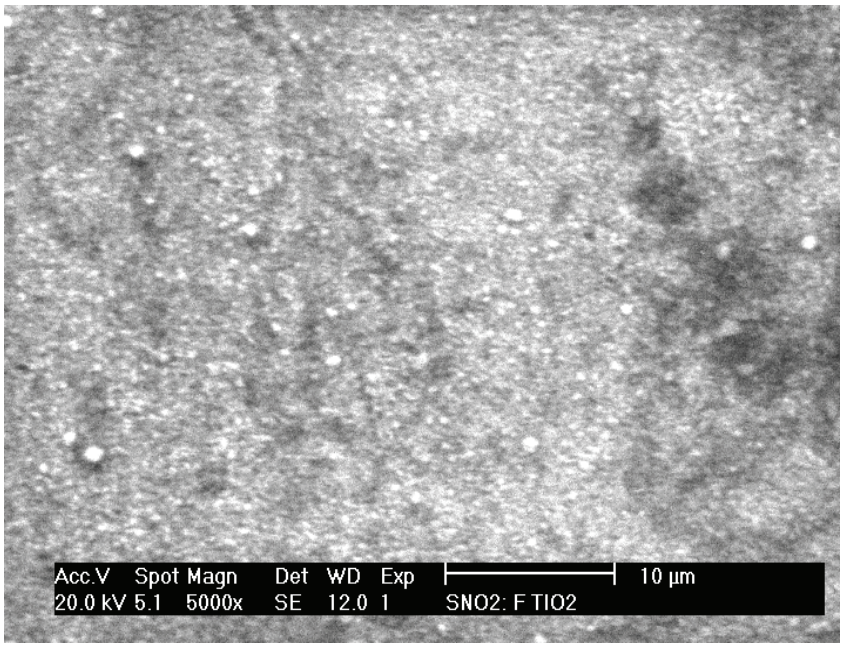
Fonte: próprio autor

Em difratogramas, picos com maior intensidade correspondem aos planos com orientações cristalográficas preferenciais nessas direções.[3,7] Em filmes de SnO_2:F sobre vidro, depositados por "spray pyrolysis", picos em 2θ iguais a 26,5º; 33,5º; 38,1º; 51,4º; 54,7º; 61,7º e 66,2º quais correspondem aos planos (110), (101), (200), (211), (220), (310) e (301), respectivamente.[3] A disposição picos de difração em planos (110), (101), (2 00), (2 11), (220), (310) e (301) são característicos de uma estrutura tetragonal e policristalina.[7]

A menor intensidade de difração (picos menores) nos planos cristalográfica (101) e (200) comparada à intensidade do plano cristalográfico (110) indica que o flúor está ocupando vacâncias de oxigênio e o comportamento inverso está relacionado com a ocupação de flúor em posições intersticiais na rede em (½, 0, ½) e (0, ½, ½).[3] Pelo difratograma da Figura 10 pode-se inferir que nos filmes de SnO_2:F depositados por "spray pyrolysis" sobre vidro, apresentam flúor tanto ocupando vacâncias de oxigênio quanto posições intersticiais na rede. Há também orientações cristalográficas preferenciais nos planos (211) e (311).

Enquanto que em DRX a amostra é bombardeada por radiação, na microscópia eletrônica de varredura (MEV) a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons que interagem com a superfície condutora da amostra gerando a emissão de novos elétrons. O uso de imagens microscópicas permite a micrografia das superfícies (frontal e lateral) do material e, por conseguinte, é possível estimar a espessura do material. A Figura 11 mostra a micrografia do filme de SnO_2:F obtida por MEV.

Figura 11 – MEV do filme de SnO_2:F sobre o vidro (vidro condutor).



Fonte: próprio autor

Na imagem obtida por MEV (Figura 11), a superfície frontal do vidro condutor não é coberta com ouro, uma vez que a superfície devido à presença do filme de SnO_2:F já é condutora. Pela micrografia (Figura 11) percebe-se que a superfície apresenta microporosidade e pequenos cristais espalhados sobre a superfície. A espectroscopia de dispersão de energia de raio-X (EDX) é uma possível técnica para a identificação dos cristais espalhados que poderá ser usada em trabalhos futuros. Além disso, a espessura do filme de SnO_2:F estimada por MEV aplicada na superfície lateral é de 3,8μA.

A existência poros na superfície do filme de SnO_2:F depositado sobre vidro (vidro condutor) possibilita a incorporação da camada de TiO_2, o que viabiliza o uso do vidro condutor na construção da células solares.[7] Para aplicação em energia solar fotovoltaica pode-se inferir que os vidros condutores devem apresentar transmitância na região visível, resistência elétrica baixa e a presença de poros na superfície.

5.4 Eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag

Para a imobilização de dióxido de titânio dopado com prata (TiO_2:Ag) sobre vidro condutor (vidro com filme de SnO_2:F) é utilizado TiO_2 em pó. A prata (Ag) é obtida a partir de tinta condutiva prata e a presença da prata facilitou a aderência da camada de TiO_2 sobre vidro condutor, aumentou a resistência mecânica da camada e fez com que a camada de TiO_2 apresentasse condutividade elétrica.

O fato de não precisar sintetizar o TiO_2, a deposição da pasta TiO_2:Ag no vidro condutor é feita por pintura com pincel e com auxílio de fita adesiva para delimitar a área da camada TiO_2:Ag depositada sobre o vidro condutor. Devido ao uso de fita adesiva é possível inferir que a espessura da camada de TiO_2 depositada sobre o vidro condutor seja menor ou igual à espessura da fita adesiva adotada. A homogeneidade e a espessura estão relacionadas à quantidade de massa presente e a técnica adotada.

No processo de deposição manual, não é possível depositar a mesma quantidade de TiO_2:Ag em todas as amostras de vidro condutor. Por medições das massas de amostras de vidro condutor antes e após a deposição de TiO_2:Ag tem-se que em média a massa depositada de TiO_2:Ag é 0,04245g. Além da imobilização de Ag na camada de TiO_2, o envelhecimento da camada TiO_2:Ag, isto é, o uso do eletrodo após alguns dias depois de serem preparados, contribuiu para maior aderência na camada do filme de SnO_2:F.

A Tabela 7 mostra de forma resumida os testes realizados que culminaram na metodologia adotada neste trabalho para deposição das camadas de dióxido de titânio dopado com prata (TiO_2:Ag) sobre as superfícies de vidros condutores.

Tabela 7 - Imobilização de TiO_2 no vidro condutor

	Testes					
Massa de TiO_2	0,3g	0,3g	0,6g	0,6g	0,6g	0,6g
Massa de prata	-	-	-	-	0,06g	0,06g
Volume de ácido acético comercial	-	-	-	1 mL	1 mL	-
Volume de ácido acético glacial	-	-	-	-	-	1 mL
Volume de álcool etílico	95 mL	-	-	-	-	-
Volume de água deionizada	5 mL	-	-	-	-	-
Volume acetona	-	-	-	-	1 mL	1 mL
Volume de Triton X	-	0,5 mL	-	5 gotas	5 gotas	5 gotas
Volume de etilenoglicol	-	1 mL	-	-	-	-
Araldite	-	-	0,18g	-	-	-
“Spray pyrolysis” manual	Sim	-	-	-	-	-
Pintura com pincel	-	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Porta substrato	Sim	Não	Não	Não	Não	Não
Vidro condutor	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Vidro comum	Sim	-	-	-	-	-
Aérea da camada TiO_2	2,6cm x 7,6cm	2,6cm x 7,6cm	2,6cm x 7,6cm	0,5cm x 0,5cm	0,5cm x 0,5cm	0,5cm x 0,5cm
Plano	25º	0º	0º	0º	0º	0º
Temperatura (ºC)	400ºC	400ºC	-	400ºC	400ºC	400ºC
Tempo de aquecimento	30 min	30 min	-	30 min	30 min	30 min
Limpeza do vidro	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Banho ultrasom	Sim	-	-	-	-	-

Fonte: próprio autor

A deposição manual com auxílio de pincel não garante uma camada de TiO_2 de boa qualidade (aderência e porosidade), outros fatores são importantes (Tabela 7). O uso apenas de Triton X e etilenoglicol produziu uma pasta de TiO_2 de fácil manipulação, mas após o aquecimento partes da camada de TiO_2 desprendem-se do vidro condutor. O araldtite forneceu uma camada de TiO_2 com boa aderência no vidro condutor sem a necessidade de aquecimento, porém a camada de TiO_2 é pouco permeável. Isso impossibilita a difusão das moléculas do corante para a interface vidro condutor/TiO_2.

O araldite usado para os testes seca em 10 minutos, esse tempo permitiu espalhar a pasta de TiO_2 sobre o vidro. A massa de araldite em relação à massa de TiO_2 é de 30%. Testes usando os componentes do araldite individualmente, mas na mesma proporção de 30% em relação à massa de TiO_2, apresentam resultados inferiores ao obtido com o araldite. O aquecimento da pasta de TiO_2 produzida pelo uso do araldite produz uma camada de TiO_2 escura.

O uso de Triton X e ácido acético comercial produz pasta de TiO_2 homegênea para a deposição manual com pincel sobre vidro condutor. A pasta após o aquecimento (400ºC, 30 minutos) apresenta uma boa aderência à superfície do vidro condutor. Porém, a superfície da camada de TiO_2 oposta a superfície que esta em contato com o vidro condutor apresenta pouca resistência ao atrito com um objeto externo (por exemplo, grafite), isto é, quantidades de TiO_2 são removidas pelo objeto externo. Neste caso, pode-se dizer que o objeto externo risca a superfície da camada de TiO_2.

A imobilização de prata (Ag) na camada de TiO_2 aumentou a resistência mecânica da camada ou a dureza de Möhr da camada em relação à grafite comercial, diminui a solubilidade em água de TiO_2 e também reduz a resistência elétrica. Na ausência da prata, o atrito entre as superfícies da grafite e da camada de TiO_2 fazia com que frações da massa de TiO_2 fossem depositadas na superfície da grafite. Além disso, a camada de TiO_2 era facilmente removida na presença de água e não apresentava condutividade elétrica.

O uso de Triton X, acetona e ácido acético glacial ou vinagre branco com acidez 4% produziu pasta de TiO_2:Ag homogênea para deposição sobre vidro condutor. Os solventes usados em pouca quantidade produzem uma pasta viscosa, mas de fácil manipulação. A pasta após o aquecimento (400ºC, 30 minutos) apresenta uma boa aderência à superfície do vidro condutor. O uso da acetona é devido ao fato da prata estar presente. Na presença da acetona, a prata é dispersa na pasta de TiO_2 de forma homogênea.

O ideal é que a camada de TiO_2 depositada sobre vidro condutor tenha resistência elétrica baixa, boa aderência e alta porosidade para imobilização eficiente das moléculas de

corante. O uso de vinagre e Ag para produzir camada de TiO_2 é justificado uma vez que a camada apresenta condutividade elétrica, pouca solubilidade em água e também alta resistência mecânica. Além disso, a presença de Ag pode contribuir para que a camada de TiO_2 apresente cargas positivas e isso favorece a aderência na superfície do filme de SnO_2:F que possivelmente apresenta cargas superficiais negativas.

A deposição de grafite mesmo que de forma superficial faz com que o eletrodo SnO_2:F/TiO_2:Ag possa ser usado como contraeletrodo em células fotoeletroquímicas. Além de agir como catalisador na reação de transferência de elétrons entre o contraeletrodo e a solução eletrolítica durante o processo de funcionamento da célula, o grafite atua de forma a fazer com que o eletrodo SnO_2:F/TiO_2:Ag comporte-se como semicondutor do tipo p. Além disso, a dopagem superficial por grafite reduz também a resistência elétrica da camada do eletrodo.

Para o vidro condutor com a camada de TiO_2 depositada sem dopagem por Ag e corante, a não medição da resistência elétrica pelo multímetro indica resistência do eletrodo SnO_2:F/TiO_2 acima da maior resistência que o multímetro é capaz de medir. A imobilização na camada de TiO_2 de moléculas oriundas das folhas de espinafre, por gotejamento de 2mL da solução de moléculas extraídas do espinafre, apresentou eletrodo com resistência elétrica de 1,250MΩ ($\pm$ 350 MΩ). O extrato bruto de espinafre contem clorofilas, carotenóides e outros pigmentos orgânicos.[65] A solução estava na forma de extrato bruto.

Para o vidro condutor com a camada de TiO_2:Ag e sem corante a medição da resistência elétrica no multímetro em média é 65kΩ ($\pm$ 15 kΩ). Com a imobilização por gotejamento de 10 gotas da solução contendo corante extraído do espinafre e eletrólito na superfície da camada de TiO_2:Ag a leitura da resistência elétrica no multímetro em média é 200Ω ($\pm$ 20Ω). Para o caso da dopagem superficial com grafite (Gr) a leitura da resistência elétrica no multímetro em média é 7kΩ ($\pm$ 2kΩ).

No caso da imobilização dos eletrodos SnO_2:F/TiO_2:Ag pelo corante azul de metileno (AM) e extrato de espinafre concentrado por rotaevaporador, as resistências são 50kΩ ($\pm$ 20 kΩ) e 208kΩ ($\pm$ 2kΩ), respectivamente. No entanto, devido à presença de Ag, quando a camada de TiO_2 entra em contato com acetona, há remoção de Ag. Por isso, a imobilização dos dois corantes citados anteriormente é feita com auxílio de álcool etilíco.

Os valores de resistências variam com o tempo para os eletrodos com Ag, Gr e corante imobilizados na camada de TiO_2, fato que não ocorre com a resistência do vidro condutor. A oscilação na resistência pode indicar múltiplos caminhos dos elétrons na camada de TiO_2 e/ou recombinação de cargas. Além disso, para os eletrodos tanto com Ag quanto

com Gr, a condução de elétrons entre as camadas ocorre que ocorre em diodos, resistência baixa em um sentido e resistência alta no sentido oposto.

No caso dos eletrodos com Ag e Gr, a condução preferencial da corrente é da camada do filme de SnO_2:F para a camada de TiO_2. No caso da imobilização dos eletrodos SnO_2:F/TiO_2:Ag com os corantes as resistências elétricas são medidas pelo multímetro em ambos os sentidos, mas o sentido camada do filme de SnO_2:F para a camada de TiO_2 apresenta menor resistência elétrica. De fato, pode-se inferir que além de ser fonte de elétrons os corantes usados em células fotoeletroquímicas com arquitetura do tipo Grätzel atuam na redução da resistência elétrica da camada de TiO_2.

Em relação à quantidade de grafite imobilizada na camada TiO2:Ag que resulta no valor de resistência 7kΩ (± 2kΩ), a massa do eletrodo medida na balança analítica antes e após a deposição do grafite é a mesma. O mesmo ocorre para o eletrodo com AM imobilizado. Isso indica que apesar de estarem em quantidades pequenas esses dopantes apresentam influência significativa na redução da resistência elétrica da camada de TiO_2:Ag, refletida na resistência elétrica do eletrodo.

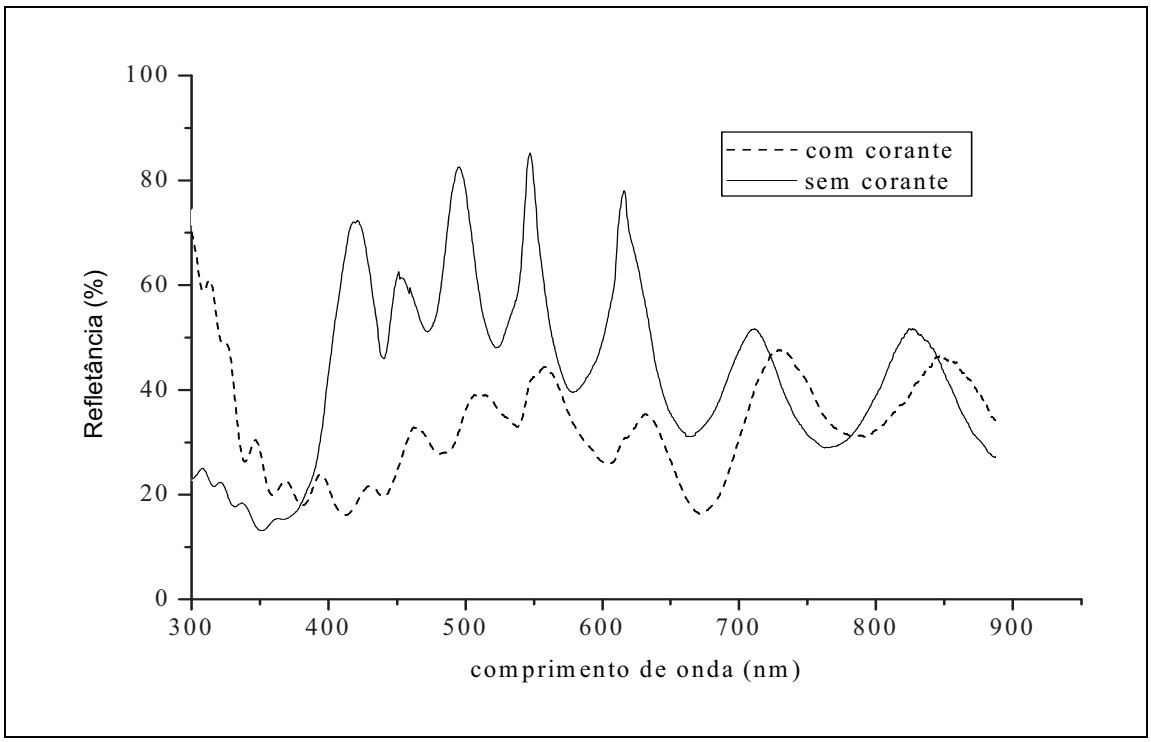
No caso da imobilização do extrato de espinafre concentrado (1,9mg) na camada TiO_2:Ag, cujo eletrodo apresenta no valor de resistência é 208kΩ (±2kΩ). A massa do extrato é estimada pela diferença entre a massa do eletrodo medida na balança analítica antes e após a deposição. No caso da imobilização do extrato de espinafre pelo gotejamento de 2mL de solução, cujo eletrodo apresenta valor de resistência de 1,250MΩ (±350 MΩ), a massa de extrato de espinafre estimada é 0,0870g.

No caso da imobilização do extrato de espinafre e do eletrólito (I_2/KI) por gotejamento de 2,5 mL da solução, cujo eletrodo apresenta valor de resistência de 200Ω (±20Ω), a massa de extrato de espinafre estimada é 0,1088g e as massas de I_2 e KI são 0,0051g e 0,0332g, respectivamente. As massas do extrato de espinafre quando a imobilização do extrato é feita por gotejamento de solução, são estimadas, com o auxílio de proveta, por leitura da massa do volume de solvente, neste caso etanol, e do mesmo volume de solvente mais com extrato dissolvido.

Os valores de massa para I_2 e KI são estimados baseando-se nas concentrações de ambos na solução eletrolítica usada como eletrólito, neste trabalho, nas células fotoeletroquímicas. Os valores das massas citadas anteriormente são mostrados para ilustrar possivelmente a quantidade de massa dos dopantes presente na camada de TiO_2:Ag. Por isso, o uso da expressão massa estimada é mais apropriado.

A Figura 12 mostra o perfil de refletância do eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag sem a presença de corante e com a presença de corante. O corante é o extrato de espinafre. Os perfis de refletâncias (Figura 12) mostram que para a camada de TiO_2:Ag sem corante (linha continua) os picos de refletância (400nm-900nm) do eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag são maiores do que os picos de refletância quando na camada de TiO_2:Ag está imobilizado o corante (linha tracejada). Além disso, o vale compreendido entre 600nm e 700nm indica uma refletância menor que 20% e isso indica que na região há absorção maior que 80%.

Figura 12 – Refletância do eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag

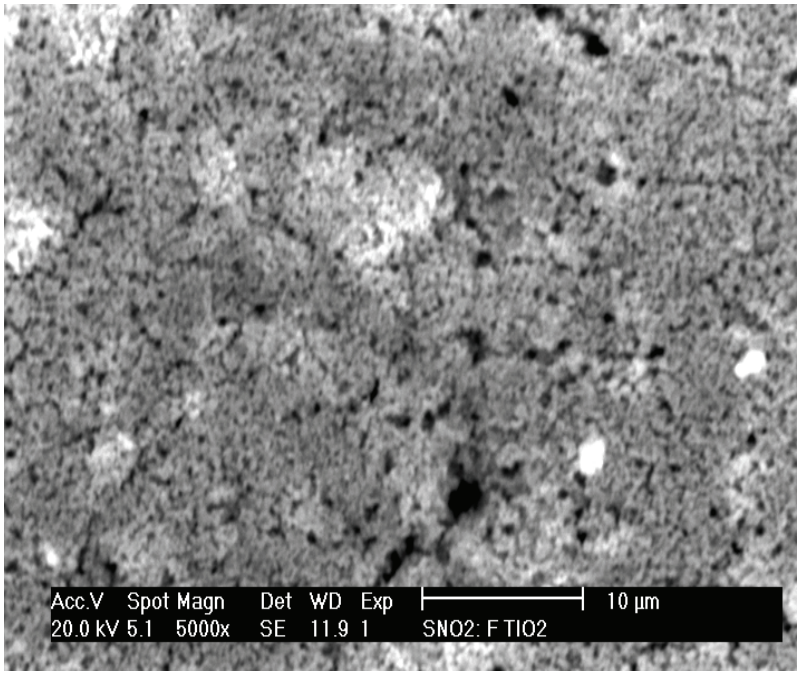


Fonte: próprio autor

Corantes são substâncias fotossensíveis que absorvem fótons de comprimentos de onda específicos.[5,11] Clorofila e outros pigmentos orgânicos estão presentes nas folhas de vegetais.[64,65] Clorofila está presente nas folhas de espinafre e possui banda de absorção de energia encontra-se entre 600nm e 700nm.[65] Uma vez que o extrato de espinafre contém clorofila e outras moléculas pode-se inferir que a baixa refletância do eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag citada anteriormente deveu-se a presença da clorofila e das outras moléculas presentes no extrato de espinafre.

A Figura 13 mostra a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da camada de TiO_2:Ag (superfície frontal) depositadas sobre vidro condutor. A camada de TiO_2:Ag não é coberta com ouro, uma vez que a camada já apresentava condutividade elétrica. A condutividade elétrica da camada de TiO_2 como mencionado anteriormente é devido à presença do dopante prata (Ag). Além disso, a espessura da camada de TiO_2 estimada por MEV aplicada na superfície lateral é de 30μA.

Figura 13 – MEV do TiO_2:Ag sobre vidro condutor.



Fonte: próprio autor

A existência de poros na camada de TiO_2 é importante na construção de "dye-cells", os poros facilitam a penetração do corante e do eletrólito na camada.[7] A micrografia da camada de TiO_2:Ag (Figura 13) permite visualizar a porosidade da camada de TiO_2:Ag. Percebe-se que o material apresenta uma superfície do tipo porosa e que não há uma uniformidade no tamanho dos poros (áreas pretas) espalhados na superfície do material.

A presença de aglomerados brancos na superfície da camada de TiO_2:Ag (Figura 13) indica áreas onde a superfície não apresenta condutividade elétrica, isto é, regiões da camada de TiO_2, nas quais prata (Ag) não está presente. O tamanho e a distribuição irregulares dos aglomerados ao longo da superfície do material sejam possivelmente influenciados pela técnica de deposição que não permitiu uma distribuição homogenia da prata ao longo da camada de TiO_2.

5.5 Células fotoeletroquímicas

A caracterização elétrica das células solares é sempre baseada em modelos circuito elétrico que permite tanto estudar o comportamento elétrico das células iluminadas ou no escuro pelo uso de modelos matemáticos ou pela montagem de um circuito elétrico físico. Em ambos os casos, o circuito é montado da mesma forma que um circuito elétrico convencional, a diferença é que no lugar de uma bateria que fornece uma corrente elétrica constante tem-se uma célula solar, cuja corrente elétrica depende da intensidade de luz que incide sobre a célula. Numa condição ideal, quanto maior a intensidade da luz maior são Vca e Icc.

Para a caracterização de uma célula é preferível a exposição direta da célula ao Sol. O espectro eletromagnético da radiação solar pode ser obtido pelo uso da hipótese de que o Sol é um corpo negro. O mesmo espectro é usado para relacionar a intensidade da corrente gerada devido à interação entre a célula e a energia solar, nessa situação a corrente também é conhecida como fotocorrente. Por causa das dificuldades, quando se estar realizando testes, de se obter condições constantes, as células geralmente são expostas a simuladores solares que possuem lâmpadas cujo espectro de radiação é próximo ao do espectro de radiação do corpo negro.

O uso de simuladores solares às vezes não é possível pelo fato desses aparelhos serem caros. Uma alternativa é o uso de retroprojetores que possuem uma lâmpada cujo espectro de radiação é próximo ao emitido pelo corpo negro, apesar de emitir com menos intensidade que um simulador solar. Uma vez que a intensidade de energia emitida pela radiação luminosa do retroprojetor é baixa em comparação com energia solar, valores baixos sob a iluminação do projetor tendem, na teoria, a serem maiores sob a energia solar. Além disso, o tipo de material usado na fabricação da célula solar também influi nos valores de corrente e voltagem.

Os vidros condutores de SnO_2:F feito pela técnica “spray pyrolysis” com aquecimento do substrato por radiação infravermelha, são testados em algumas condições para verificar a influencia deles na célula. Além de usar vidros condutores não modificados e com material imobilizado na superfície (eletrodos), dois corantes são usados e a concentração do eletrólito é variada. Isso para poder verificar a interação entre eletrodos, corante e eletrólito quando luz incidir sobre a célula e qual a influência sobre a voltagem de circuito aberto (Vca) e corrente de curto circuito (Icc).

Para garantir condições semelhantes nos testes realizados usando os dois tipos de corante, no caso da célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos (CFEI):

- Eletrodo de Cobre é retangular com resistência elétrica menor que 1Ω (medida com multímetro digital VA-18B da PC Link) e dimensões semelhantes as do eletrodo de SnO_2:F (1,0cm x 2,6cm);
- Eletrodo de grafite (Gr) com resistência elétrica de 20Ω (medida com multímetro digital VA-18B da PC Link); 0,1cm de diâmetro e 4,5 cm de comprimento;
- Eletrodo de SnO_2:F(vidro condutor) é retangular (1,0cm x 2,6cm) com resistência de filme (Rs) de 6-9 Ω/□;
- Eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag com resistências elétrica (R) de 65kΩ (± 15 kΩ) e dimensões da camada de TiO_2:Ag de 1,0cm x 2,0cm;
- Vidro/SnO_2:F/TiO_2:Ag:Gr com resistências elétrica (R) de 7kΩ (± 2kΩ) e dimensões da camada de TiO_2:Ag de 1,0cm x 2,0cm.

O par de eletrodos de cobre~grafite, bem como o corante azul de metileno (AM) usados na CFEI servem como referência. O fato de serem referência não significa que fornecem os melhores valores de corrente e voltagem. A referência aqui serve para comparar os valores obtidos com o corante AM e os obtidos com o extrato de espinafre (corante natural), sob as mesmas condições de operação. As Tabelas 8, 9 e 10 mostram os valores de Icc e Vca obtidos para CFEI sob iluminação do retroprojetor.

As Tabelas 8 e 9 servem para comparar os possíveis efeitos causados na célula fotoeletroquímica devido ao tipo de corante usado. Os dois tipos de corante testados sobre as mesmas condições apresentam comportamentos elétricos diferentes. Ao considerar um mesmo par de eletrodos e mesma quantidade de eletrólito, os valores de Icc e Vca variam em função do corante usado. Para um mesmo corante e mesma quantidade de eletrólito, os valores de Icc e Vca variam em função do par de eletrodos usado.

Tabela 8 – Corante AM (0,0420g dissolvido em 20 mL de etanol)

5 gotas de Eletrólito	Cobre~Grafite		Vidro/SnO_2:F~Cobre		Vidro/SnO_2:F~ Gr	
	Icc (μA)	Vca (V)	Icc (μA)	Vca (V)	Icc (μA)	Vca (V)
0	2,8	0,217	0,5	0,171	0,0	0,027
1	3,7	0,370	0,7	0,335	0,0	0,006
2	25,0	0,471	6,0	0,282	0,6	0,230
3	48,1	0,480	10,5	0,217	2,5	0,258
4	42,0	0,477	12,4	0,282	0,0	0,0

5 gotas de Eletrólito	Vidro/SnO_2:F/TiO_2:Ag~ Cobre		Vidro/SnO_2:F/TiO_2:Ag ~Grafite		Vidro/SnO_2:F/TiO_2:Ag~ Vidro/SnO_2:F/TiO_2:Ag:Gr	
	Icc (μA)	Vca (V)	Icc (μA)	Vca (V)	Icc (μA)	Vca (V)
0	2	0,121	0,5	0,127	0,3	0,025
1	3,8	0,287	0,5	0,070	0,0	0,027
2	16,4	0,287	2,3	0,200	0,7	0,089
3	26,4	0,338	4,3	0,197	1,9	0,130
4	20,8	0,301	3,4	0,187	1,4	0,116

Fonte: próprio autor

Os dados na Tabela 10 servem para verificar a influência do solvente e do eletrólito usado. Os pares de eletrodos usados têm as mesmas características citadas anteriormente. Assim, como nas Tabelas 8 e 9, a primeira coluna, da esquerda para a direita, indica quantas vezes a 5 gotas de eletrólito são adicionadas nas soluções de corante. Assim, como nos casos anteriores os valores de Icc e Vca variam de acordo com o par de eletrodos usado. Ao comparar os valores de Icc e Vca da Tabela 10 para cada par de eletrodos com os valores de Icc e Vca da Tabelas 8 e 9 para os mesmos pares de eletrodos é possível inferir a influência do eletrólito nos valores elétricos (Vca e Icc).

Tabela 9 – Corante extraído do espinafre (20 mL de solução)

5 gotas de Eletrólito	Cobre~Grafite		Vidro/SnO_2:F~Cobre		Vidro/SnO_2:F~ Gr	
	Icc (mA)	Vca (V)	Icc (μA)	Vca (V)	Icc (μA)	Vca (V)
0	0,01	0,190	0,9	0,102	0,5	0,096
1	0,02	0,233	2,3	0,222	0,3	0,092
2	0,04	0,370	0,6	0,183	0,7	0,183
3	0,06	0,443	4,6	0,280	1,1	0,206
4	0,009	0,445	7,5	0,216	6,5	0,305

5 gotas de Eletrólito	Vidro/SnO_2:F/TiO_2:Ag~ Cobre		Vidro/SnO_2:F/TiO_2:Ag ~Grafite		Vidro/SnO_2:F/TiO_2:Ag~ Vidro/SnO_2:F/TiO_2:Ag:Gr	
	Icc (μA)	Vca (V)	Icc (μA)	Vca (V)	Icc (μA)	Vca (V)
0	1,4	0,096	0,8	0,128	0,1	0,06
1	2,5	0,222	2,7	0,278	0,5	0,194
2	2,4	0,236	0,7	0,200	0,9	0,178
3	4,6	0,263	1,4	0,198	0,3	0,120
4	4,6	0,199	3,2	0,280	0,6	0,077

Fonte: próprio autor

À medida que o eletrólito é adicionado à solução contendo corante ou não, os valores de Icc e Vca aumentam independente do par de eletrodos usados, porém com intensidades diferentes. Pelos dados das Tabelas 8, 9 e 10, percebeu-se que a adição de eletrólito inicialmente implicou no aumento tanto Icc quanto Vca, porém à medida que a quantidade de eletrólito aumentou nas soluções, isto é, a concentração do eletrólito aumentou nas soluções que continham os corantes os valores Icc e Vca de diminuíram.

Os dados Icc e Vca fornecidos pelas Tabelas 8, 9 e 10 na ausência de eletrólito mostram a influência do corante e do solvente nos valores elétricos da célula. No caso da ausência de corante (Tabela 10) os valores medidos (Vca e Icc) no multímetro são influenciados pelo tipo de par de eletrodos usados. Percebe-se que para certos pares de eletrodos os valores de Vca e Icc são maiores do que os valores obtidos na presença de corante. No entanto, para outros pares de eletrodos ocorre o inverso. È possível que valores resultem do fato do eletrólito interagir melhor com alguns pares de eletrodos do que com outros pares de eletrodos.

Tabela 10 – Branco (20 mL de etanol)

5 gotas de Eletrólito	Cobre~Grafite (Gr)		Vidro/SnO_2:F~Cobre		Vidro/SnO_2:F~ Gr	
	Icc (mA)	Vca (V)	Icc (μA)	Vca (V)	Icc (μA)	Vca (V)
0	0,006	0,144	0,1	0,073	0,1	0,100
1	0,02	0,458	3,6	0,420	0,1	0,075
2	0,04	0,510	10,0	0,453	0,2	0,116
3	0,06	0,513	12,5	0,393	0,3	0,130
4	0,09	0,508	19,5	0,475	0,5	0,139
5	0,12	0,510	23,5	0,472	0,6	0,140
6	0,14	0,595	22,5	0,467	0,8	0,145
7	0,17	0,498	-	-	1,1	0,157

5 gotas de Eletrólito	Vidro/SnO_2:F/TiO_2:Ag~ Cobre		Vidro/SnO_2:F/TiO_2:Ag ~Gr		Vidro/SnO_2:F/TiO_2:Ag~ Vidro/SnO_2:F/TiO_2:Ag:Gr	
	Icc (μA)	Vca (V)	Icc (μA)	Vca (V)	Icc (μA)	Vca (V)
0	0,1	0,048	0,0	0,171	0,0	0,023
1	5,7	0,360	0,0	0,106	0,0	0,030
2	7,4	0,343	0,0	0,117	0,0	0,060
3	8,2	0,340	0,0	0,059	0,0	0,009
4	9,6	0,270	0,3	0,057	0,0	0,034
5	10,1	0,250	-	-	-	-
6	9,2	0,226	-	-	-	-
7	7,3	0,197	-	-	-	-

Fonte: próprio autor

De forma geral, a partir dos testes realizados, pode-se inferir que a presença do corante numa célula fotoeletroquímica influência tanto Vca quanto Icc. Esses valores não só dependem do tipo de corante usado, como também da concentração do eletrólito e do par de eletrodos usados. Além disso, apesar do eletrólito usado em células fotoeletroquímicas ter a função principal de regenerar o corante, na ausência de corante e dependo do par de eletros usados os valores de corrente e de voltagem são influenciados pelo eletrólito.

Reações químicas de transferência de elétrons (reações eletroquímicas) geram correntes elétricas. De fato, quando uma substância química que tem característica de doar elétrons entra em contato com outra que tem a característica de receber elétrons, há uma reação eletroquímica. Para o caso, em que a presença de fótons aumenta ou inicia a transferência de elétrons, a reação é denominada reação fotoeletroquímica. O funcionamento das células é baseado na reação fotoeletroquímica.

Os testes mencionados anteriormente não explicitam claramente se os valores de corrente e voltagem, além de serem funções do par de eletrodos, da concentração de eletrólito e do tipo corante, são funções somente de reações eletroquímicas (efeito eletroquímico) ou de reações fotoeletroquímicas (efeito fotoeletroquímico) ou é uma combinação de ambos. A verificação da possível influência de ambos os efeitos é feita ao fazer as medições de corrente e voltagem na presença e na ausência de luz. O par de eletrodos cobre~grafite e o corante azul de metileno (AM) é o estudo de caso usado, cujo resultado é estendido as demais condições.

A solução contendo AM (Icc = 42,0 μA), Tabela 8, para o par de eletrodos cobre~grafite é guardada e após 24 horas é deixada inicialmente 2 horas em uma caixa escura e, em seguida, após 2 horas sobre iluminação somente do projetor, apresenta respectivamente; 20,1 μA e 30,1 μA. Atribui-se a diferença à presença de luz. Apesar do valor de Icc ser maior na presença da luz do que no escuro, Icc é menor do que o valor obtido 24 horas antes. Isso é devido ao fato da não regeneração efetiva do corante pelo eletrólito. De forma geral, pode-se inferir que a corrente de escuro surge devido ao efeito eletroquímico e é aumentada devido ao efeito fotoeletroquímico.

A célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos é um caso particular da célula de Grätzel. Enquanto na primeira os eletrodos estão imersos em solução, na segunda uma pequena quantidade de solução de solução é colocada ente os eletrodos. Apesar das diferenças estruturais, o princípio de funcionamento nas duas células é o mesmo. O uso de célula eletroquímica permite uma compreensão das interações entre o par de eletrodos, o corante e o eletrólito. Além disso, podem-se inferir quais as características que o par de eletrodos, o eletrólito e o corante devem ter para que a célula forneça valores altos de corrente e voltagem.

Na montagem de células fotoeletroquímicas do tipo célula de Grätzel lâminas metálicas também são utilizadas como contraeletrodo[9,10] e há uma perspectiva de que o uso de junção p-n quase-sólida favoreça a eficiência da célula.[11] A montagem da célula fotoeletroquímica (CFM) é baseada no o uso de lâminas metálicas como contraeletrodo e a substituição do eletrólito liquido por um eletrólito de natureza quase-sólido.

De fato, pelos testes realizados com a célula fotoeletroquímica com eletrodos imersos (CFEI) é verificado que o eletrólito (I_2/KI) adicionado no solvente contendo extrato de espinafre produz uma solução homogênea. Isso apresenta potencial para imobilização direta de corante e do eletrólito (I_2/KI) na camada de TiO_2:Ag para formar o fotoanaodo. Assim, na união entre o fotoanodo e o contraeletrodo feito vidro condutor e papel alumínio não há a necessidade de usar a parte líquida (eletrólito em solução) da célula de Grätzel.

Além disso, há ainda a montagem de outras duas células fotoeletroquímicas do tipo de Grätzel que usam eletrólito em solução e contraeletrodos de SnO_2:F/TiO_2:Ag:Gr.As células são célula de Grätzel com corante azul de metileno (CGAM) e célula de Grätzel com corante extraído do espinafre (CGCES). Em CGAM e CGCES, o fotoanodo é o eletrodo SnO_2:F/TiO_2:Ag com resistência 65kΩ ($\pm$ 15 kΩ), e o contraeletrodo é eletrodo com resistência 7kΩ ($\pm$ 2kΩ). No caso da CFM, o fotoanodo é o eletrodo com resistência 200Ω ($\pm$ 20Ω) e o contraeletrodo é composto pelo vidro condutor e lâmina de papel alumínio.

A Tabela 11 mostra os valores de Vca e Icc para as células fotoeletroquímicas com a arquitetura semelhante a da célula de Grätzel. Os valores são obtidos com exposição ao sol entre 15:00-15:30h no mês de Janeiro de 2013.

Tabela 11 - Células fotoeletroquímicas sob iluminação solar

	Icc (μA)	Vca (V)
CGCES	1,4	0,264
CFM	2,5	0,450
CGAM	3,5	0,186

Fonte: próprio autor

Testes são realizados para verificar se os valores apresentados pelas células são ou não influenciados pela presença da energia solar. Para verificar a influência da energia solar durante as medições de Icc e Vca uma sombra é projetada sobre a célula. Para CGAM e CGCES os valores de Vca e Icc decaem rapidamente e aumentam quando a célula é novamente iluminada. No caso da CFM, quando sombra é projetada sobre a célula Icc decai mais lentamente comparando-se com o que acontece com CGAM e CGCES e Vca apresenta comportamento oscilatório.

O fato dos valores de Icc decair na ausência de iluminação e aumentar na presença de iluminação, isso evidencia que a corrente elétrica é função da intensidade da luz (efeito fotoeletroquímico). No caso de Vca, para as células CGAM e CGCES o efeito fotoeletroquímico tem influência direta no valor da voltagem gerada nas células. Para a CFM, o fato da voltagem da célula sem iluminação variar para valores tanto maiores quanto menores do que o registrado quando a célula é iluminada indica que outros fatores além da energia solar contribuem para a geração da voltagem.

A influência do eletrólito em Vca e Icc é verificada com a montagem de uma célula com pares de eletrodos com as mesmas características dos usados em CGAM e CGCES, mas sem corante. Os valores de Vca e Icc são 0,027V e 0,0A, respectivamente; para a célula exposta ao Sol entre 12:40-13:00h em Janeiro de 2013. Os valores sugerem que a presença de corante é importante tanto para a geração de voltagem quanto de corrente elétrica. Além disso, CFM e CGCES são também expostas ao sol entre 12:30-13:00h do mesmo mês, na Tabela 12 está os valores de Vca e Icc.

Tabela 12 - CFM e CGCES sob iluminação solar

	Icc (μA)	Vca (V)
CGCES	0,2	0,230
CFM	7,0	0,340

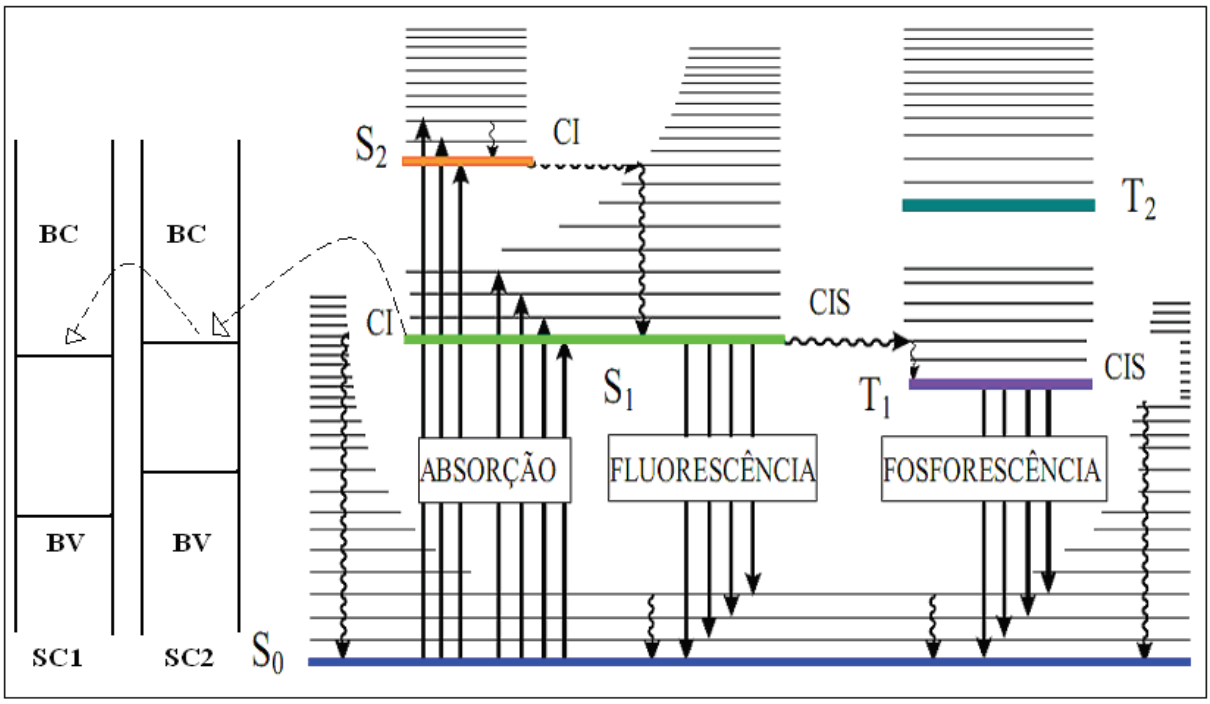
Fonte: próprio autor

Os valores presentes nas Tabela 11 e 12 são obtidos no intervalo de dois dias. Para a CGCES a perda na eficiência de gerar corrente elétrica é maior do que na de gerar voltagem e CFM ocorre o contrário. Na CFM não ocorre perda e sim ganho na eficiência de gerar corrente, devido possivelmente a pré-imobilização de I_2 e KI junto com o corante na camada de TiO_2:Ag. A influência da lâmina de metal entre os eletrodos também pode contribuir de alguma forma para os valores registrados na CFM.

A perda na eficiência de gerar voltagem e corrente em células fotoeletroquímicas sensibilizadas por corantes estar relacionado à degradação do corante.[5,11,18] A ineficiência pode ser causada por outros fatores além da degradação do corante, por exemplo, o vazamento do eletrólito líquido da célula, por isso, há necessidade de boa vedação da célula ou a substituição do eletrólito líquido por um eletrólito no estado sólido ou quase sólido.[5,11,12]

Mesmo com a célula vedada e corante não degradado, há outros fatores que contribuem para a ineficiência da célula em gerar corrente e voltagem. No caso das células que usam camadas de semicondutores diferentes, como é o caso da célula de Grätzel, os elétrons oriundos do corante têm que percorrer as bandas de condução (BC) dos semicondutores (Figura 14) para que uma possível corrente elétrica útil possa ser gerada. É possível que os elétrons sejam "capturados" pelas lacunas dos semicondutores ou podem ser injetados no corante pelo semicondutor antes de percorrer circuito externo conectado a célula.

Figura 14 – Célula fotoeletroquímica: corante-semicondutor

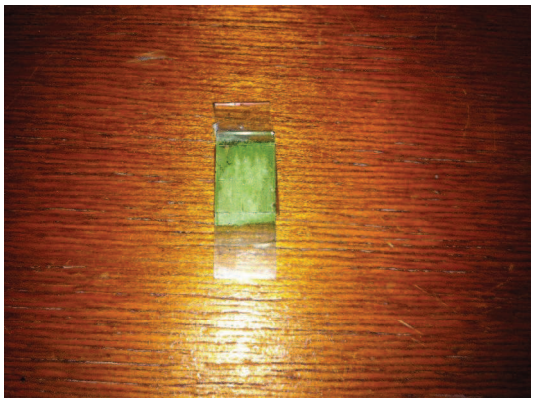


Fonte: Estudos físico-químicos de derivados de clorofila em sistemas homogêneos e micro-heterogêneos: aspectos fotofísicos, fotodinâmicos e fotoinativantes sobre micro-organismos (2010). (com adaptações)

No nível de corante, fatores como fluorescência e fosforescência desativam, perda de energia por calor desativam o chamado estado excitado do corante.[65] O estado excitado designa a condição do corante ao absorver fótons de energia, provenientes de fonte luminosa, onde alguns elétrons saem de suas órbitas normais para órbitas mais distantes.[3,65] O estado excitado é responsável pela injeção de elétrons na banda de condução do semicondutor e, por conseguinte, geração de corrente na célula.[3,12] Por isso, a desativação do estado excitado contribui para a ineficiência da célula.

A Figura 15 mostra o fotoanodo e a Figura 16 mostra o contraeletrodo da célula de Grätzel com corante extraído do espinafre (CGCES) montada no LAFFER. No fotoanodo, a superfície da camada de TiO_2:Ag apresenta cor verde, oriunda do corante. No contraeletrodo não há mudança da superfície que estar em contato com o vidro condutor, devido ao fato da dopagem com grafite ser superficial. Os valores de corrente e voltagem na CGCES quando exposta ao sol são mais significativos do que os valores medidos quando a célula é iluminada pela luz emitida pela lâmpada halogéna do retroprojetor.

Figura 15 – Fotoanodo da CGCES



Fonte: próprio autor

Figura 16 – Contraeletrodo da CGCES

Fonte: próprio autor

Em geral, pode-se inferir que os valores de Vca e Icc, em particular os valores de Icc, tanto para as células fotoeletroquímicas com eletrodos imersos (CFEI) quanto para as células do tipo célula de Grätzel, indica que apesar de apresentarem efeito fotoeletroquímico, isso não garante uma conversão eficiente da luz em eletricidade. È possível que valores de Vca e Icc possam ser alcançados com o uso de eletrodos (vidro condutor e SnO_2:F/TiO_2) que apresentem resistência elétrica menor do que a resistência elétrica dos eletrodos usados neste trabalho.

Além dos eletrodos, os demais componentes das células fotoeletroquímicas também influenciam na geração de eletricidade. A purificação de extrato bruto de corantes naturais e aplicação como corante em células fotoeletroquímicas sensibilizadas por corante objetiva obter célula que convertam luz em eletricidade de forma eficiente.[5,18] Por isso, a purificação do extrato de espinafre antes de usar como corante pode favorecer o aumento nos valores de corrente e voltagem.

6 CONCLUSÃO

Devido ao fato do alto custo de produção de vidros condutores, o emprego deles na fabricação de células solares aumenta o custo de produção das células. Vidros condutores comerciais além de apresentarem resistência de filme (Rs) baixa, também apresentam transmitância >80%. Os vidros condutores mais caros e considerados de melhor qualidade apresentam transmitância >80% e resistências de filme de 8-12Ω/□ ou maiores. Para obter vidros de qualidade elevada os fabricantes utilizam técnicas de fabricação sofisticadas. Porém, o uso de tais técnicas acarreta num produto final de alto custo.

Verifica-se neste trabalho que é possível produzir vidros condutores (vidro com filme de SnO_2:F) pela técnica "spray pyrolysis", uma técnica considerada de baixo custo. Além disso, é usada uma resistência cerâmica como fonte de calor. A resistência cerâmica promove o aquecimento do substrato (vidro) por radiação infravermelha. O fato de a resistência metálica ficar encapsulada na massa cerâmica protege a resistência metálica do vapor corrosivo liberado durante o processo de deposição do filme SnO_2:F sobre vidro.

A substituição das duas resistências metálicas sem encapsulamento do forno por uma única resistência cerâmica proporcionar um sistema com dupla função: aquecimento, isolamento térmico. Apesar do uso de um forno modificado ter fornecido a fonte de calor necessária para poder ser empregada a técnica "spray pyrolysis", uma perspectiva para trabalho futuro é a construção de um forno com resistência cerâmica para a fabricação de vidros condutores pela técnica "spray pyrolysis" outras técnicas que também exigem aquecimento.

Vidros condutores com alta condutividade elétrica, isto é, baixa resistência de filme (Rs), poucos micrômetros de espessura, área superficial homogênea e sem absorção na região do visível do espectro eletromagnético são adequados para o uso como eletrodos transparentes em células fotoeletroquímicas. As células fotoeletroquímicas construídas a partir dos vidros condutores fabricados por "spray pyrolysis" com resistência cerâmica como fonte de aquecimento do substrato apresentam efeito fotovoltaico. Isso mostra que os vidros produzidos neste trabalho têm potencial para aplicação em energia solar fotovoltaica.

Os valores de transmitância (~70%) e de resistência de filme (6-9Ω/□) apresentados pelos vidros condutores produzidos neste trabalho apresentam condições de aplicabilidade destes vidros em célula solares fotoeletroquímicas. O emprego da solução precursora adotada neste trabalho e o uso da técnica "spray pyrolysis" com o aquecimento do substrato por radiação infravermelho, apresenta potencialidade para fabricação de vidros

condutores bons e de custo baixo. Porém, maiores valores de transmitância e menores valores de resistência de filme têm potencialidade de serem alcançados com estudos futuros visando o melhoramento das condições de operação.

A técnica “spray pyrolyris” permite obter filmes tanto sobre substratos isolantes elétricos quanto condutores. Além disso, em teoria com o uso dessa técnica é possível depositar óxido semicondutor na forma de filme sobre qualquer tipo de substrato, a partir de soluções precursoras e parâmetros de deposição adequados para cada tipo de óxido que se deseja obter. Por isso, além da fabricação do forno com resistência cerâmica, uma outra perspectiva de trabalho futuro é automatizar o processo de deposição pela técnica “spray pyrolysis” para obtenção de vidros condutores.

Os vidros condutores fabricados pela técnica “spray pyrolysis” apresentam transmitância 70% (650nm-800nm), refletância 30% (650nm-800nm) e absorbância 0% (650nm-800nm), porém com a deposição da camada de TiO_2:Ag com corante sobre o vidro condutor tem-se refletância menor que 20% (600nm-700nm). Isso ocorre porque o corante absorve energia nesse intervalo da região visível. A captura de energia do eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag com corante é maior que 80%. A camada de TiO_2:Ag com corante não aumenta a transmitância, mas aumenta a absorbância. O corante é extrato de espinafre.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostra que a camada de TiO_2:Ag apresenta poros, por isso é a imobilização de corante. A presença de prata (Ag) na camada de TiO_2, além de favorecer a aderência sobre o vidro condutor, também favorece a condutividade elétrica da camada de TiO_2. O fato de ser possível imobilizar corante na camada de TiO_2:Ag é um fator importante, uma vez que eletrodo de SnO_2:F/TiO_2:Ag com corante imobilizado é usado como fotoanodo em células fotoeletroquímicas do tipo de Grätzel. Além disso, a presença de Ag na camada de TiO_2 permite a deposição de grafite, para construção do contraeletrodo.

Em relação às células fotoeletroquímicas montadas a partir dos vidros condutores feitos pela técnica “spray pyrolysis” com uso de resistência cerâmica como fonte de aquecimento do substrato pode-se inferir que permite verificar a influência dos componentes da célula na geração de eletricidade. As células fotoeletroquímicas com eletrodos imersos (CFEI’s) e as células do tipo células de Grätzel têm o mesmo princípio de funcionamento, porém diferem na arquitetura.

Enquanto que na CFEI, os eletrodos estão imersos em uma solução contendo eletrólito e o corante pode está dissolvido na solução ou imobilizado no fotoanodo, na célula de Grätzel o corante é imobilizado no fotoanodo e a solução contendo o eletrólito é inserida entre o fotoanodo e o contraeletrodo. O fato de a CFEI usar eletrodos imersos em solução e não precisar imobilizar o corante no fotoanodo, permite fazer testes com a CFEI variando os eletrodos, o corante e a concentração de eletrólito.

Em resumo, os testes envolvendo a CFEI mostram que todos os componentes da célula influem na geração de corrente e voltagem elétrica. Para um mesmo corante em solução e para a mesma concentração de eletrólito, variando-se os pares de eletrodos, os valores de corrente e voltagem variam também. Porém, a variação pode implicar tanto aumento quanto diminuição de corrente e voltagem. O mesmo ocorre se for variado o corante ou a concentração de eletrólito e mantido os demais parâmetros constantes. Os corantes usados são o azul de metileno (AM) e o extrato de espinafre.

Na CFEI, a adição de eletrólito na solução contendo corante inicialmente aumenta os valores de corrente e voltagem, mas à medida que a concentração de eletrólito na solução aumenta os valores de corrente e voltagem, diminuem independente do tipo de par de eletrodos usados. È possível que para uma dada concentração de corante há uma concentração de eletrólito ótima e esses valores dependem do tipo de par de eletrodos usados. Assim, para valores de concentração de eletrólito maiores que o valor ótimo, os valores de corrente e voltagem decaem.

Para as células fotoeletroquímicas do tipo célula de Grätzel montadas é possível verificar apenas a influência do tipo de corante e do par de eletrodos usados. A célula de Grätzel com corante AM (CGAM) e a célula de Grätzel com corante extrato de espinafre (CGCES) são usadas para verificar a influência do corante nos valores de corrente e voltagem. A célula fotoeletroquímica modificada (CFM) é usada para verificar a influência do par de eletrodos e da imobilização do corante, no caso extrato de espinafre, e do eletrólito.

Para as células com os mesmos pares de eletrodos (CGCES e CGAM), o corante extrato de espinafre influência mais a voltagem do que a corrente e o corante AM comporta-se de modo oposto, CGES (Icc=1,4μA e Vca=0,264V) e CGAM (Icc=3,5μA e Vca=0,186V). Variando-se o par de eletrodos e a forma de imobilização do mesmo corante (CGCES e CFM), é possível que o fato da imobilização do corante e do eletrólito na camada de TiO_2:Ag (CFM) também influencie tanto a corrente como a voltagem, CGCES (Icc=1,4μA e Vca=0,264V) e CFM (Icc=2,5μA e Vca=0,450V).

REFERÊNCIAS

1 HAS, Georg. **Physics of Thin Films**. v. 12. London: Academic Press, 1982.

2 NORONHA, J. F. V. **Obtenção e caracterização de filmes SnO_2 depositados em vidro borosilicato por silk-screen modificado: $SnCl_2.2H_2O$ como precursor**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

3 CANESTRARO, C. D. **Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

4 QUASCHNING, Volker. **Understanding Renewable Energy Systems**. 1. ed. London: Earthscan, 2005.

5 CARVALHO, E. F. A. Energia Solar: Um passado, um presente, um futuro auspicioso. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 2, n. 3, p. 192-203, 2010. Disponível em: < http://www.uff.br/rvq >. Acesso em: 5 jun. 2011.

6 GOLDEMBERG, J. The case for renewable energies. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE FOR RENEWABLE ENERGIES. 2004, Bonn. **Tópico temático**…Bonn: Thematic Background Papers, 2004, p. 1-11.

7 FREITAS, F. E. **Célula solar de SnO_2/TiO_2 preparada por "spray" – pirólise ativada com corante orgânico**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

8 SOBRAL, E. G. **Construção de células solares de corantes fotoexcitáveis utilizando flavonóides da capsicum frutescens, pimenta malagueta**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

9 MENDES DE LIMA, I. V. **Aplicação do corante da casca da berinjela em células solares fotossensibilizadas**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2011.

10 FEITOSA, A. V. **Estudo de novos corantes naturais fotoexcitáveis como sensibilizadores em células solares**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2011.

11 GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Matsuyama, v. 4, p. 145–153, 2003.

12 HAGFELDT, A. *et al*. Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemical Reviews**, Colorado, v.110, n.11, p. 6595-6663, 2010.

13 SANTOS, A.J. **Resistencia interna de células solares fotovoltaicas de Si e TiO_2**. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2005.

14 KAMAT, P. V. *et al*. Beyond photovoltaics: semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells. **Chemical Reviews**, Colorado, v.110, n.11, p. 6664–6688, 2010.

15 KRASOVEC, U. O. Unique TiO2 paste for high efficiency dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, California, v. 93, p. 379–381, 2009.

16 PASTORE, M. Aggregation of organic dyes on TiO_2 in dye-sensitized solar cells models: an ab initio investigation. **ACSnano**, California, v. 4, n. 1, p. 556-562, 2010.

17 CHANG, H. *et al*. Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from spinach and ipomoea. **Journal of Alloys and Compounds**, Oxford , v. 495, p. 606–610, 2010.

18 PATROCÍNIO, A. O. T. Em busca da sustentabilidade: células solares sensibilizadas por extratos naturais. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 574-578, 2010.

19 MORAIS, E. A. **Fotoluminescência e transporte elétrico em SnO_2 dopado com os íons terras-raras Er^{3+} e Eu^{3+}**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências de Bauru, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

20 MAGALHÃES, É. C. S. **Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho Puro e Dopado com Flúor**. 2006. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.

21 RIZZATO, A. P. Vidros recobertos com camadas delgadas transparentes de SnO_2. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 510 – 513, 1998.

22 ARARAT-IBARGUEN, C. E. Efecto de la naturaleza del precursor sobre las caracteristicas de las nanoparticulas de SnO_2 sintetizadas. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1578 – 1583, 2007.

23 VARELA, J. A. *et al*. Sintering of tin oxide and its applications in electronics and processing of high purity optical glasses. **Cerâmica**, São Paulo, v. 47, n. 302, 2001.

24 VASCONCELOS, N. S. L. S. Sinterização de filmes finos de $LiNbO_3$ em forno microondas estudo da influência da direção do fluxo de calor. **Cerâmica**, São Paulo, v. 50, p. 128 – 133, 2004.

25 FILHO, I. M. S. **Produção de filmes finos de SnO_2 pelo método de spray pirólise utilizando um forno à gás natural com combustão de filtração**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

26 RIVEROS, R. Synthesis and characterization of highly transparent and conductive SnO_2:F and In_2O_3:Sn thin films deposited by spray pyrolysis. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 36, n. 3B, p. 1042 – 1045, 2006.

27 KNIRSCH, M. C. **Construção de sistema de aquecimento ôhmico e verificação comparativa do comportamento da proteína verde fluorescente e da bacteriocina nisina quando sob aquecimento convencional e ôhmico**. 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

28 RAYMANN, F. S. Estudo da secagem de soja e feijão utilizando radiação infravermelha e estufa de circulação de ar. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 3, n. 2, p. 81 – 89, 2011.

29 MANEA, S. Termografia infravermelha: aplicações em defesa. **Revista UNIFA**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 23, p. 23- 32, 2008.

30 MENDONÇA, L. V. Termografia por infravermelhos inspecção de betão. **Revista Engenharia & Vida**, São Paulo, v. 16, p. 53 – 57, 2005.

31 ZHANG, B. Fourier transformation infrared spectrum studies on the role of fluorine in SnO_2:F films. **Applied Physics Letters**, New York, v. 98, p. 021906_1 - 021906_3, 2011.

32 KWON, H. M. *et al*. Preparation of nanoporous F-doped tin dioxide films for TCO-less dye-sensitized solar cells application. **Current Applied Physics**, Gangnam-gu, v. 10, p. S172–S175, 2010.

33 KUANTAMA, E. *et al*. Structure and thermal properties of transparent conductive nanoporous F:SnO_2 films. **Thin Solid Films**, Illinois, v. 517, p. 4211 – 4214, 2009.

34 GORDON, R. G. Criteria for Choosing Transparent Conductors. **MRS Bulletin**, Warrendale, v. 25, n. 8, p. 52 – 57, 2000.

35 MIYAZAKI, H. Design of ITO/transparent resin optically selective transparent composite. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, California, v. 79, p. 51 – 55, 2003.

36 ELANGOVAN, E. Optoelectronic properties of spray deposited SnO_2:F thin films for window materials in solar cells. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, Bucharest, v. 5, n. 1, p. 45 – 54, 2003.

37 CHEN, B. Hierarchically Branched Titania Nanotubes with Tailored Diameters and Branch Numbers. **Langmuir**, Salt Lake, v. 28, p. 2937 – 2943, 2012.

38 FRAGA, T. F. Production of TiO_2 Nanotubes and Nanoparticles. **ECS Transactions**, Pennington, v. 39, n. 1, p. 131 – 136, 2011.

39 ZIOLLI, R. L. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 3, p. 319 – 325, 1998.

40 STROPPA, D. G. Obtenção de filmes finos de TiO_2 nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1706 – 1709, 2008.

41 NOGUEIRA, A. F. *et al*. Sensitization of TiO_2 by Supramolecules Containing Zinc Porphyrins and Ruthenium-Polypyridyl Complexes. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 43, n. 2, p. 396-398, 2004.

42 VIEIRA, F. T. G. **Influência dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) em pigmentos à base de TiO_2: Cr**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

43 BONANCÊA, C. E. **Estudo dos mecanismos de fotodegradação de corantes sobre dióxido de titânio através de técnicas de espectroscopia Raman intensificadas**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

44 FLORIANO, E. A. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO_2, depositado via sol-gel, sobre quartzo. **Cerâmica**, São Paulo, v. 55, p. 88-93, 2009.

45 KALASKAR, D. M. Elaboration of nanostructured biointerfaces with tunable degree of coverage by protein nanotubes using electrophoretic deposition. **Biomacromolecules,** Washington, v. 12, p. 4104 – 411, 2011.

46 WIJESUNDERA, R. P. Fabrication of the CuO/Cu_2O heterojunction using an electrodeposition technique for solar cell applications. **Semiconductor Science and Technology**, Bristol, v. 25, p. 1 – 5, 2010.

47 JIA, Y. *et al*. Preparation of porous tin oxide nanotubes using carbon nanotubes as templates and their gas-sensing properties. **Journal of Physical Chemistry C**, Madison, v. 113, p. 9581 – 9587, 2009.

48 BAE, C. *et al*. Template-directed synthesis of oxide nanotubes: fabrication, characterization, and applications. **Chemistry Materials**, Salt Lake, v. 20, n. 3, p. 756 – 767, 2008.

49 SOUZA, J. Filmes finos de CeO_2 depositados por spray pirólise. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, pp. 39 – 43, 2007.

50 LI, H. Development of titanium-dioxide-based aerogel catalyst with tunable nanoporosity and photocatalytic activity. **Nanotechnology**, Bristol, v. 23, p. 1 – 7, 2012.

51 BERNARDI, M. I. B. et al. Influence of the growth parameters of TiO_2 thin films deposited by the MOCVD method. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 305, p. 38 – 42, 2002.

52 SOUSA, C. B. A. **Obtenção e análise de filmes finos de CdS e TiO_2 para uso em células solares fotovoltaicas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

53 QUAN, X. *et al*. Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode. **Environmental Science & Technology**, Iowa, v. 39, n. 10, p. 3770 – 3775, 2005

54 ZHOU, H. *et al*. Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Tokyo, v. 219, p. 188 – 194, 2011.

55 MORIBE, S. *et al*. Improved performance of solid-state dye-sensitized solar cells with cui: structure control of porous TiO2 films. **Applied Physics Express**, Kyoto, v. 5, p. 112302_1 – 112302_3, 2012.

56 HWANG, D. K. *et al*. Efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells by three-dimensional photonic crystals. **Applied Physics Express**, Kyoto, v. 5, p. 122301_1 – 122301_3, 2012.

57 WANG, M. *et al*. Solid-state dye-sensitized solar cells using ordered TiO_2 nanorods on transparent conductive oxide as photoanodes. **Journal of Physical Chemistry C**, Madison, v. 116, p. 3266 − 3273, 2012.

58 PAEK, S. *et al*. Efficient and stable panchromatic squaraine dyes for dye-sensitized solar cells. **Chemical Communications**, Londres, v. 47, p. 2874 – 2876, 2011.

59 DING, I. K. *et al*. Plasmonic dye-sensitized solar cells. **Advanced Energy Materials**, Weinheim, v. 1, p. 52 – 57, 2011.

60 KATONO, M. *et al*. D-π-A dye system containing cyano-benzoic acid as anchoring group for dye-sensitized solar cells. **Langmuir**, Salt Lake, v. 27, p. 14248 – 14252, 2011.

61 HARDIN, B. E. *et al*. Energy and hole transfer between dyes attached to titania in cosensitized dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, Salt Lake, v. 133, p. 10662–10667, 2011.

62 CHANDRASEKHARAM, M. *et al*. Polypyridyl Ru(II)-sensitizers with extended π-system enhances the performance of dye sensitized solar cells. **Synthetic Metals**, New York, v.161, p. 1098 – 1104, 2011.

63 FURUKAWA, H. Energy transfer between chlorophyll derivatives in silica mesostructured films and photocurrent generation. **Langmuir**, Salt Lake, v. 21, p. 3992 − 3997, 2005.

64 STREIT, N. M. *et al*. As clorofilas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 3, p.7 48 − 755, 2005

65 GEROLA, A. P. **Estudos físico-químicos de derivados de clorofila em sistemas homogêneos e micro-heterogêneos: aspectos fotofísicos, fotodinâmicos e fotoinativantes sobre micro-organismos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

66 SCOTTI, R. et al. Azul de metileno imobilizado na Celulose/TiO_2 e SiO_2/TiO_2: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 208 − 212, 2006.

67 PELOI, L. P. **Estudos da aplicação do corante azul de metileno em terapia fotodinâmica**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

68 KUANG, D. *et al*. Stable dye-sensitized solar cells based on organic chromophores and ionic liquid electrolyte. **Solar Energy**, Freiburg, v. 85, p. 1189 – 1194, 2011.

69 BURSCHKA, J. et al. Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, Salt Lake, v. 133, p. 18042 – 18045, 2011.

70 NAZEERUDDIN, M. K. Dye-sensitized solar cells: a brief overview. **Solar Energy**, Freiburg, v. 85, p. 1172 – 1178, 2011.

71 YUM, J. H. A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials. **Nature communications**, Londres, v.3, n. 631, p. 1 – 7, 2012.

72 YELLA, A. *et al*. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (ii/iii)–based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. **Science**, Washington, v.334, n. 4, p. 629 – 633, 2011.

73 MARSZALEK, M. *et al*. Application of ionic liquids containing tricyanomethanide $[C(CN)_3]^-$ or tetracyanoborate $[B(CN)_4]^-$ anions in dye-sensitized solar cells. **Inorganic Chemistry**, Minnesota, v. 50, p.11561 − 11567, 2011.

74 SAUVAGE, F. *et al*. Butyronitrile-based electrolyte for dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, Salt Lake, v. 133, p.13103 – 13109, 2011.

75 LIU, Y. *et al*. Cobalt redox mediators for ruthenium-based dye-sensitized solar cells: a combined impedance spectroscopy and near-ir transmittance study. **Journal of Physical Chemistry C**, Madison, v. 115, p. 18847–18855, 2011.

76 SAUVAGE, F. *et al*. Effect of sensitizer adsorption temperature on the performance of dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, Salt Lake, v. 133, p. 9304–9310, 2011.

77 ATHAYDE, P. L. **Alteração controlada de interfaces entre óxidos condutores transparentes e polímeros conjugados em dispositivos fotovoltaicos por meio da deposição de nanocamadas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

78 KAVAN, L. Optically transparent cathode for dye-sensitized solar cells based on graphene nanoplatelets. **ACSnano**, California, v. 5, n. 1, p. 165 – 172, 2011.

79 KAVAN, L. *et al*. Graphene nanoplatelet cathode for Co(III)/(II) mediated dye-sensitized solar cells. **ACSnano**, California, v. 5, n. 11, p. 9171 – 9178, 2011.

80 ALEM, A. The effect of silver doping on photocatalytic properties of titania multilayer membranes. **Solid State Sciences**, Strasbourg, v. 12, p. 1469 – 1472, 2010.

81 LIANOS, P. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell The concept of the Photofuelcell: A review

of a re-emerging research field. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 185, p. 575–590, 2011.

82 CANTERINO, M. Energy recovery in wastewater decontamination: Simultaneous photocatalytic oxidation of an organic substrate and electricity generation. **Water research**, Londres, v. 43, p. 2710-2716, 2009.

83 HASHMI, G. *et al*. Review of materials and manufacturing options for large area flexible dye solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 15, p. 3717 – 3732, 2011.

84 NARAYAN, M. R. Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 16, p. 208– 215, 2012.

85 RODRÍGUEZ, E. V. TiO_2 and Fe (III) photocatalytic ozonation processes of a mixture of emergent contaminants of water. **Water research**, Londres, v. 4 6, p. 152-166, 2012.