



INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO (ILATIT)
ENGENHARIA DE ENERGIA

**CARACTERIZAÇÃO DE FOTOANODOS A BASE DE $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

Nathalie Danree Busti

Foz de Iguaçu

2017



INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO (ILATIT)
ENGENHARIA DE ENERGIA

**CARACTERIZAÇÃO DE FOTOANODOS A BASE DE $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

Nathalie Danree Busti

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Infraestrutura, Tecnologia e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes

Foz de Iguaçu

2017

NATHALIE DANREE BUSTI

**CARACTERIZAÇÃO DE FOTOANODOS A BASE DE $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Infraestrutura, Tecnologia e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Energia.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes
UNILA

Profa. Dra. Andréia Cristina Furtado
UNILA

Prof. Dr. Yunier Garcia Basabe
UNILA

Foz do Iguaçu, 6 de Julho de 2017.

BUSTI, Nathalie Danree. **Caracterização de Fotoanodos a Base de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ para Aplicação em Células Solares Sensibilizadas por Corante**. 2017. 28 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Energia) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Foz do Iguaçu, 2017.

RESUMO

Pós de óxido de titânio dopados com distintas porcentagens molares de európio ($\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$) – 1, 2 e 5% – preparados pela técnica de sol-gel e calcinados a 500 °C foram utilizados para a preparação de células solares sensibilizadas por corante. Os dados obtidos pela difração de raios X dos pós dopados mostraram a presença somente do TiO_2 na fase anatase e com tamanho médio de cristalito de 8,4; 7,9 e 7,3 nm para os pós contendo as porcentagens molares de 1, 2 e 5% de Eu^{3+} , respectivamente. Por sua vez, os dados obtidos pelo Método de Rietveld mostram que a inserção do európio na matriz do TiO_2 causa um aumento no volume da cela unitária. As microscopias eletrônicas de varredura mostraram pós com aglomerados e baixa homogeneidade no tamanho das partículas. Na sequência, os pós foram utilizados para preparação de filmes porosos e que, após tratamento a 450°C por 30 min, apresentaram trincas e, também, baixa homogeneidade. Já as medidas de cronoamperometria mostraram células solares com boa resposta ao estímulo luminoso para todos as porcentagens de dopante e as medidas de corrente-tensão mostraram que comparativamente a célula contendo 1% de Eu^{3+} mostra-se mais eficiente que as células com maior porcentagem de dopante.

Palavras-chave: Células Solares Sensibilizadas por Corante, TiO_2 , Eu^{3+} , Semicondutores, Energia Solar Fotovoltaica

RESUMEN

Polvos de óxido de titanio dopados con distintos porcentajes molares de europio ($\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$) – 1, 2 e 5% – preparados por la técnica sol-gel y calcinados a 500 °C fueron utilizados para la preparación de células solares sensibilizadas por colorante. Los datos obtenidos por la difracción de rayos X de los polvos dopados mostraron la presencia de únicamente TiO_2 en la fase anatase y con tamaño medio de cristalito de 8,4; 7,9 y 7,3 nm para los polvos conteniendo los porcentajes molares de 1, 2 e 5% de Eu^{3+} , respectivamente. Los datos obtenidos por el Método de Rietveld mostraron que la inserción de europio en la matriz de TiO_2 causa un aumento en el volumen de la célula unitaria. Las microscopias electrónicas de barrido mostraron polvos con aglomerados y baja homogeneidad en el tamaño de las partículas. A seguir, los polvos fueron utilizados para preparar filmes porosos y que, luego de ser tratados a 450°C por 30 min, presentaron grietas y, también, baja homogeneidad. Las medidas de cronoamperometría mostraron células solares con buena respuesta al estímulo luminoso para todos los porcentajes de dopante y las medidas de corriente-tensión mostraron que la célula con 1% de Eu^{3+} se mostró comparativamente más eficiente que las células con mayor porcentaje de dopante.

Palabras clave: Células Solares Sensibilizadas por Colorante, TiO_2 , Eu^{3+} , Semiconductores, Energía Solar Fotovoltaica

1 INTRODUÇÃO

A demanda de energia elétrica cresce junto com o aumento da população mundial. De acordo com o Informe de Perspectiva Energética Internacional (2016) da Administração de Informação de Energia dos EUA, prevê-se que o consumo de energia elétrica a nível mundial aumente em 69% para o ano 2040. Nos dados apresentados neste informe têm-se que, a partir do ano 2000, a preocupação com o meio ambiente e com as emissões de gases de efeito estufa promoveram que muitos países adotassem leis mais rígidas que motivaram a diversificação de suas matrizes energéticas, diminuindo a porcentagem de geração de energia elétrica a partir de carvão e aumentando a porção proveniente de energias renováveis. De todas as fontes, as energias renováveis apresentam a maior taxa de crescimento, com uma previsão de crescimento anual de aproximadamente 3% até 2040 (EIA, 2016).

Dentre as energias renováveis, a energia solar é a fonte que cresce mais rapidamente (~ 8% ao ano) (EIA, 2016). Além de ter vantagens desde uma perspectiva ambiental, as energias renováveis também contribuem para a democratização da energia. Isto é, no mundo, ainda existem regiões sem acesso a rede de distribuição de energia, assim, a instalação de micro e mini redes de geração de energia a partir de fontes renováveis mostra-se como um caminho viável para levar a eletricidade para estas regiões isoladas, sendo a energia solar fotovoltaica uma opção de geração distribuída promissora para garantir, de forma sustentável, o acesso à energia a toda população (Devabhaktuni et al., 2013).

Existem três mecanismos pelos quais a luz solar pode ser convertida em energia. O mais antigo, é o mecanismo químico utilizado pelas plantas: a fotossíntese. As plantas, neste processo em que dióxido de carbono é convertido em compostos orgânicos e oxigênio, somente conseguem aproveitar 1-6% do total da energia solar incidente (Bolton, 1979). O segundo mecanismo para a conversão de energia solar é aquele utilizado pelas células solares de estado sólido que convertem a energia proveniente do sol em energia elétrica, em geral, utilizando uma junção *pn*. E o mais recente mecanismo de conversão da luz solar em energia elétrica é aquele utilizado pelas células fotoeletroquímicas, em alguns casos chamadas de células solares sensibilizadas com corante (CSSC).

Em termos de mercado as principais células solares são as de estado sólido. Basicamente, nas células solares de estado sólido são utilizados semicondutores cuja banda de valência está totalmente preenchida por elétrons e a banda de condução carece dos mesmos, levando em consideração que estão na temperatura do zero absoluto (Pinho & Galindo, 2014). A separação entre as bandas de valência e de condução denomina-se banda proibida (ou *bandgap*, do inglês).

A condutividade nos semicondutores cresce com o aumento da temperatura, elétrons que são termicamente excitados passam da banda de valência para a banda de condução deixando na banda de valência as lacunas, consideradas portadores de carga positiva e na banda de condução elétrons, considerados portadores de carga negativa; um semicondutor com temperatura acima do zero absoluto sempre terá portadores de carga (Pinho & Galindo, 2014). Estes portadores de carga – pares elétron-lacuna – também podem ser gerados pela incidência de fótons com energia maior à da banda proibida do material. Contudo, para poder separar os portadores de carga e poder aproveitar a diferença de potencial precisa-se aplicar um campo elétrico, e isto é feito através de uma junção *pn* (Pinho & Galindo, 2014). Uma junção *pn* nada mais é do que a união de dois materiais com portadores de carga diferentes, num deles há excesso de elétrons – tipo *n* - e no outro há excesso de lacunas (ou falta de elétrons) – tipo *p*.

A grande maioria das células solares de estado sólido utiliza silício cristalino com uma pequena quantidade de material dopante. O silício é um átomo tetravalente, e quando sua estrutura é dopada com um átomo pentavalente apresenta um excesso de elétrons (material do tipo *n*), já quando o silício é dopado com um átomo trivalente apresenta falta dos mesmos, ou excesso de lacunas (material do tipo *p*) (Khan, 2012). Na junção *pn*, a diferença de potencial entre as regiões pode ser entendida como a diferença no Nível de Fermi de ambos os materiais, assim se esse material for exposto a fótons com energia maior do que a da banda proibida ocorrerá uma fotogeração de pares elétron-lacuna separados pelo campo elétrico interno do material e há, portanto, corrente elétrica (Pinho & Galindo, 2014). A eficiência destas células está determinada pela capacidade das cargas minoritárias (fotogeradas) do dopante conseguirem escapar do dispositivo antes de recombinar com as cargas majoritárias do silício (Góes, 2010). Portanto, o grau de pureza e a cristalinidade do material são essenciais para o bom desempenho destes dispositivos exigindo o uso de altas temperaturas no processo de fabricação fato que o torna caro, e dificulta a massificação desta

tecnologia (Reddy, 2012). Assim, nasce a necessidade de novas tecnologias que possam oferecer alternativas às células solares convencionais – de primeira geração, e dentre as novas tecnologias surgem as CSSC, ditas de terceira geração.

O que faz as CSSC serem diferentes das células solares tradicionais é que nestas células as funções de absorver a luz e transportar os elétrons ocorrem de forma separada: enquanto a fotoabsorção e a excitação dos elétrons ocorre nas moléculas do corante, a condução dos transportadores majoritários de carga ocorre no material semicondutor (O'Regan & Grätzel, 1991). Embora este mecanismo seja estudado desde os anos 70 (Tributsch, 1972, Tsubomura et al., 1976) só ganhou maior atenção quando O'Regan & Grätzel (1991) conseguiram um aumento significativo na eficiência de conversão de energia nas CSSC desenvolvidas a partir de óxido de titânio (TiO_2), passando de 2,5 para 7,1% na eficiência de conversão de energia. Desde então, essas células solares tem sido foco de diversas pesquisas desenvolvidas pelo mundo em função de seu relativo baixo custo frente às células tradicionais à base de silício. Atualmente este tipo de células já alcançaram um máximo de eficiência de 12-14% (Kakiage et al., 2015, NREL, 2017).

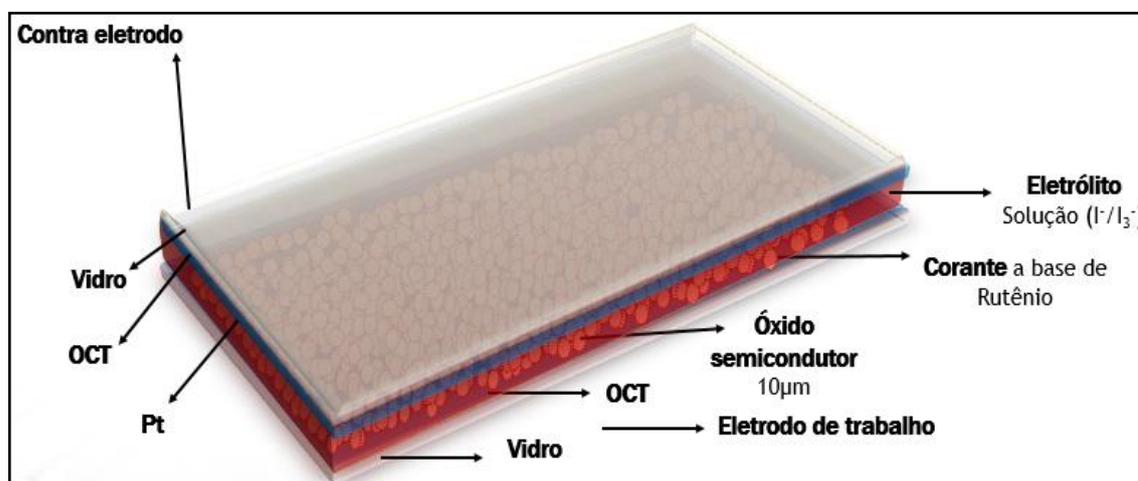


Figura 1: *Arquitetura da CSSC [Autor].*

Na Figura 1 mostra-se uma ilustração da arquitetura de uma CSSC completa. Nesta figura, tem-se que o óxido semicondutor como um filme poroso entre meio de dois eletrodos: o eletrodo de trabalho (ET) e o contraeletrodo (CE). Ambos os eletrodos são vidros cuja face interna está revestida por um óxido condutor transparente (OCT). O semicondutor tem sobre sua superfície o corante adsorvido, e

preenchendo o espaço entre ambos os eletrodos está o eletrólito – líquido – contendo o par redox iodeto/tri-iodeto (I^-/I_3^-). Na face condutora do CE é adicionada uma fina camada de platina que irá proporcionar um efeito catalítico no par redox presente no eletrólito.

Basicamente, nas CSSC, os fótons incidentes na célula excitam elétrons do corante que por sua vez são injetados na banda de condução do material semiconductor e transferidos por difusão ao OCT presente no ET. Logo, por meio do circuito externo estes são transferidos ao CE e por meio deste ao eletrólito contendo o par redox I^-/I_3^- , onde os elétrons combinam com o I_3^- , formam o I^- que por difusão chega até o corante oxidado regenerando-o e completando, portanto, o ciclo de conversão de energia, Figura 2. Há de ressaltar que nas CSSCs não há presente um campo elétrico que possa ocasionar a separação das cargas, sendo que o que domina o processo são as diferentes constantes de velocidades de difusão e recombinação eletrônica, fato que justifica a denominação de células solares cinéticas (Góes, 2010).

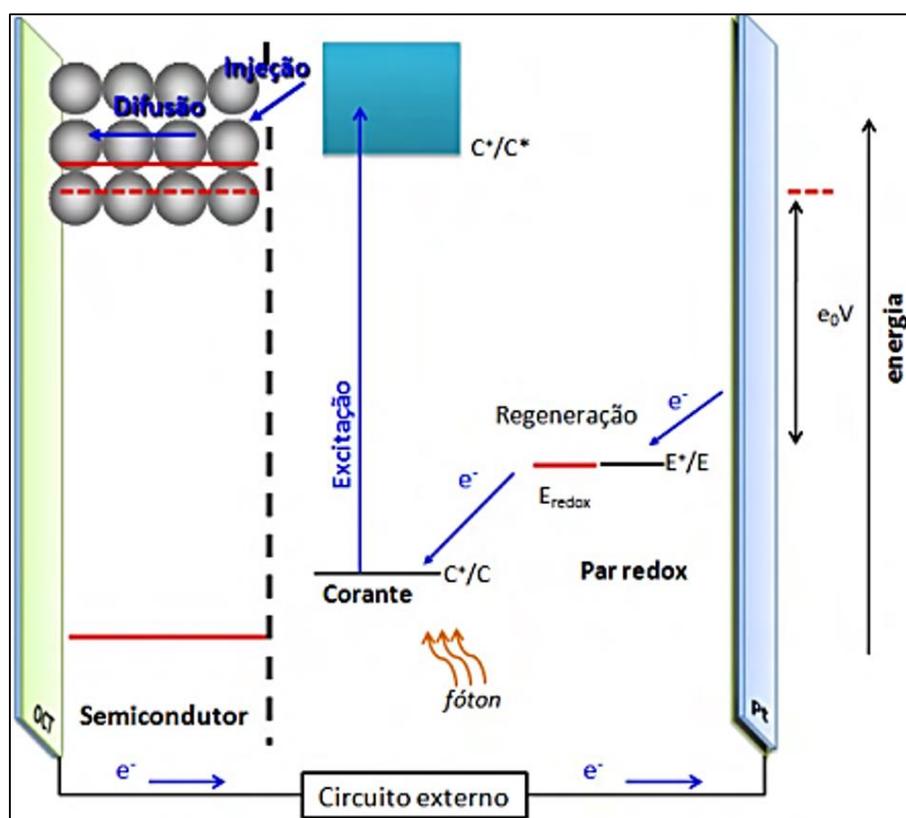


Figura 2: Mecanismos Cinéticos das CSSC [Góes, 2010]

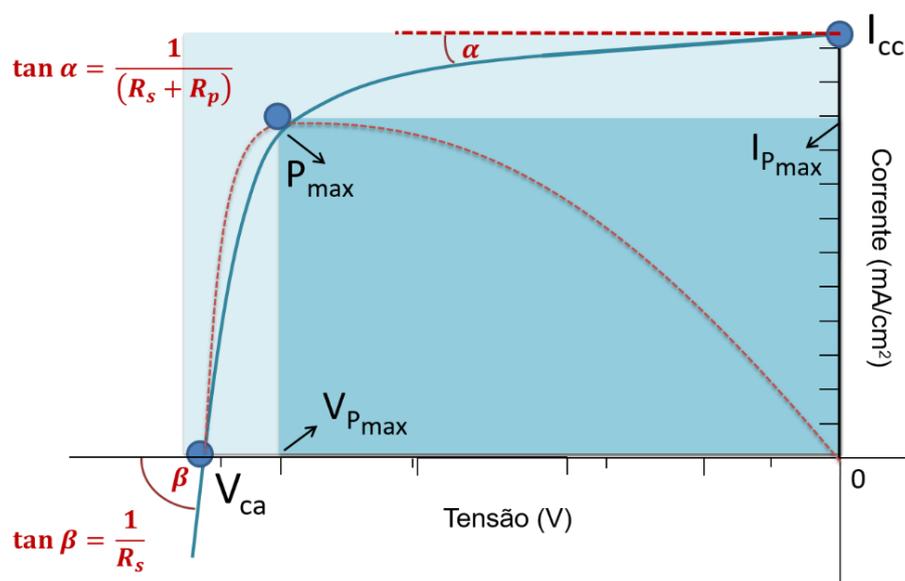


Figura 3: Curvas de: corrente e potência em função da tensão aplicada a uma célula fotovoltaica [Adaptado de Góes, 2010]

Na Figura 3 apresenta-se a curva característica corrente-potencial (-V) de uma célula solar. Nesta curva, é possível identificar alguns pontos importantes para a caracterização da célula solar. A corrente de curto circuito, I_{cc} , é a corrente na célula quando nenhum potencial é aplicado; o potencial de circuito aberto, V_{ca} , é o potencial da célula quando a corrente é nula. P_{max} é o ponto de máxima potência da célula e I_{max} e V_{max} são os valores de corrente e tensão neste ponto, respectivamente. A partir destes pontos é possível obter o fator de preenchimento, FP , que é a razão entre a potência máxima que pode ser obtida na célula e os valores de I_{cc} e V_{ca} , que representam a potência obtida experimentalmente, P_{exp} , e pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$FP = \frac{P_{max}}{P_{exp}} = \frac{I_{max} * V_{max}}{I_{cc} * V_{ca}} \quad (1)$$

Valores de FP próximos a 1 representam células que trabalham em torno a sua máxima potência.

O parâmetro que define a efetividade do processo de conversão de energia solar para energia elétrica é a eficiência da célula, η . A eficiência pode ser calculada pela relação entre a potência máxima apresentada pelo dispositivo fotovoltaico e a

potência da energia solar incidente, $I_{Incidente}$, multiplicada pela área da célula (A) como mostra a equação (2).

$$\eta = \frac{I_{cc} * V_{ca} * FP}{A * I_{Incidente}} 100\% = \frac{P_{max}}{A * I_{Incidente}} 100\% = \frac{I_{max} * V_{max}}{A * I_{Incidente}} 100\% \quad (2)$$

Os circuitos equivalente e equivalente simplificado para células solares apresentam-se na Figura 4a e Figura 4b, respectivamente. Tanto as células solares convencionais quanto as CSSC podem ser representadas por uma fonte de corrente que representa a corrente foto gerada, uma resistência em série, r_s , causada por contatos e cabos e um diodo com uma resistência *shunt* (Figura 4a), que pode ser simplificado como uma resistência em paralelo à fonte de corrente, r_p (Figura 4b) e representa a perda de elétrons por polarização direta da célula (Fabregat-Santiago et al., 2007).

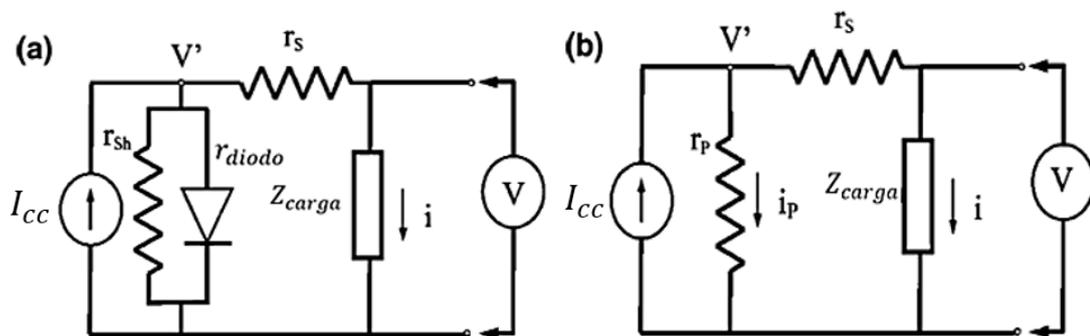


Figura 4: a) Circuito equivalente de uma célula solar, b) Circuito equivalente simplificado de uma célula solar sensibilizada por corante [Adaptado de Fabregat-Santiago et al., 2007]

A Figura 3 mostra uma forma de estimar graficamente as resistências em série e paralelo de uma célula fotovoltaica. Conforme apresentado por Pinho & Galindo (2014) a resistência em paralelo é causada por impurezas e defeitos na estrutura do material semicondutor, produzindo um caminho para a corrente de fuga. A resistência em paralelo exerce uma influência direta no valor de potencial de circuito aberto e no fator de preenchimento da célula, mas sem influenciar na corrente de curto circuito e quanto menor seja o valor de esta resistência (r_p), mais a curva se afasta do comportamento ideal, reduzindo-se a uma reta de inclinação $1/r_p$. Outra forma da curva I-V do dispositivo fotovoltaico se afastar do comportamento ideal é quando a resistência em série assume valores elevados, reduzindo-se a uma reta de inclinação

$1/r_s$. Esta resistência em série é originada no próprio material semiconductor, nos contatos metálicos e nas interfaces de materiais e contribui para reduzir o fator de preenchimento sem afetar o potencial de circuito aberto da célula (Pinho & Galindo, 2014).

As perdas nas interfaces e a diferença nos níveis de energia dos diferentes componentes das CSSC são os principais limitantes para a obtenção de valores maiores de potencial de circuito aberto e correntes de curto circuito, limitando desta maneira o aumento na eficiência desta tecnologia (Barea et al., 2010). Assim, a análise e o entendimento do processo de transferência de carga nas interfaces semiconductor/eletrólito e semiconductor/corante das CSSC são importantes para maximizar a eficiência do dispositivo (Tachibana et al., 2002, Góes, 2010).

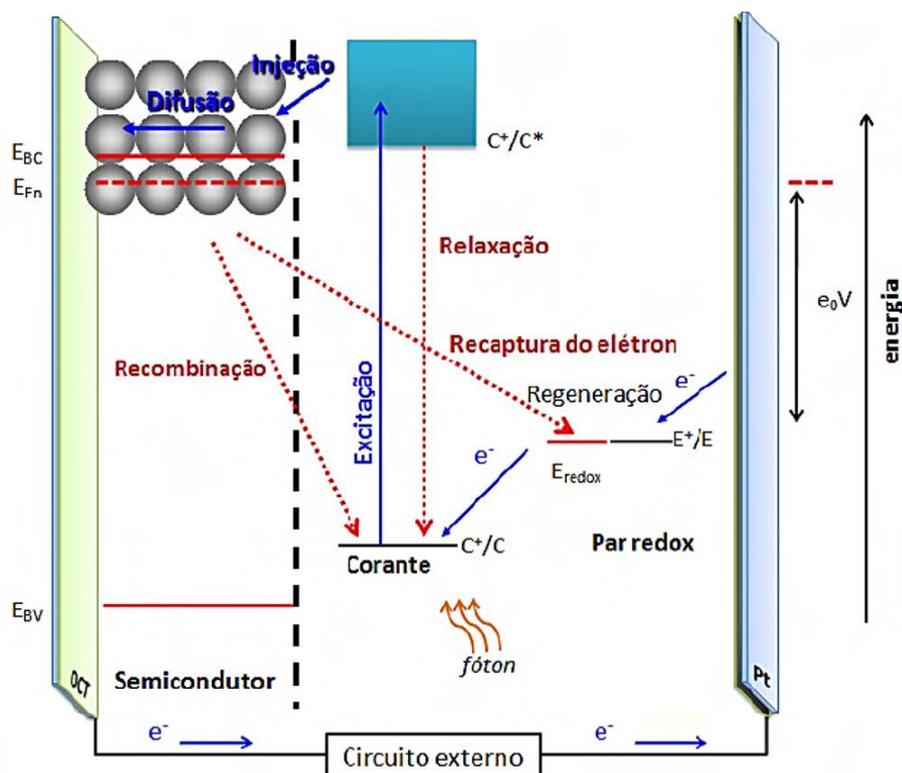


Figura 5: Mecanismos que limitam a eficiência das CSSC [Góes, 2010]

As perdas na injeção de elétrons do corante para o semiconductor podem ser causadas pelo fenômeno de relaxação, onde o elétron excitado do corante ao invés de passar por difusão pelo material semiconductor relaxa-se voltando para um estado mais estável do corante. Já as perdas no processo de difusão de elétrons pelo material semiconductor podem se dever a dois fenômenos: recombinação e recaptura

eletrônica. A recombinação eletrônica ocorre na interface semicondutor/corante durante o processo de difusão de elétrons no semicondutor. Neste processo o elétron ao invés de chegar ao circuito externo, volta a se combinar com o corante oxidado, regenerando-o. O processo de recaptura eletrônica ocorre na interface semicondutor/eletrólito também durante o processo de difusão de elétrons no semicondutor. No processo de recaptura eletrônica os elétrons ao invés de chegarem ao circuito externo são capturados pela espécie I_3^- do par redox presente no eletrólito. Estes três mecanismos que limitam a eficiência deste tipo de dispositivos apresentam-se na Figura 5.

Em linhas gerais, o bom desempenho das CSSC está intimamente ligado à arquitetura da camada semicondutora porosa. Segundo Yasin et al. (2016), a forma de preparação e disposição do material semicondutor irão influenciar parâmetros tais como: área superficial, porosidade, espessura, rugosidade e adesão do filme. Filmes com um bom desempenho apresentam uma boa adesão ao substrato, possuem uma espessura aproximada de 10 μm e estão formados por partículas da ordem de 5-20 nm. A estrutura destes filmes é do tipo “esponja” apresentando aproximadamente 50% de porosidade, com poros que apresentam diâmetro médio de 10 nm, isto permite que os portadores de carga percolem através das nanopartículas e que a transferência de carga na interface corante/semicondutor seja muito rápida (Nogueira, 2001, Góes, 2010, Muniz, 2011).

Existem diversos métodos para deposição do filme do material semicondutor, sendo que um dos mais utilizados é aquele que implica a dispersão de nanopartículas do óxido semicondutor em meio orgânico para formar uma pasta que é depositada sobre um vidro condutor por meio da técnica *doctor blade* (Yasin et al., 2016). São diversos os óxidos metálicos utilizados para a fabricação da camada semicondutora das CSSC, sendo melhores aqueles óxidos metálicos com um grande *bandgap*, por serem mais resistentes a fotocorrosão, entre eles destaca-se a fase anatase do TiO_2 com *bandgap* de 3.2 eV (Góes, 2010). Esta fase do TiO_2 é capaz de absorver no espectro ultravioleta (UV), o que corresponde a uma pequena fração da luz solar, inferior a 5% (Daghrir et al., 2013), o que justifica a necessidade de utilizar um corante capaz de maximizar a absorção da célula. A banda de condução do TiO_2 permanece levemente abaixo do nível de energia excitado dos corantes mais estudados, permitindo um processo de injeção eficiente dos elétrons (Nogueira, 2001).

Mesmo com corante, existe uma limitação na absorção da luz solar e vários esforços concentram-se em estender a faixa de absorção do TiO_2 , além de melhorar a condutividade (Nogueira 2001, Daghrir et al., 2013). Tem se demonstrado que dopantes em óxidos semicondutores melhoram a condutividade dos mesmos (Gonçalves, 2011). De acordo com Daghrir et al. (2013) o TiO_2 dopado com cátions tais como terras raras e outros metais tem sido amplamente estudado já que os íons dopantes metálicos ampliam a faixa de absorção à região da luz visível (Pena, 2016). Kumar et al. (2016) demonstraram que nanofósforos de óxido de titânio dopado com íons de Európio ($\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$) converteram luz UV em luz visível por um processo de diminuição de energia chamado *Down-Shifting*, aumentando assim a eficiência das CSSC em aproximadamente 6%. Este aumento de eficiência deve-se principalmente à capacidade do material fotoluminescente conseguir mudar o espectro de excitação para comprimentos de onda mais próximos daqueles aos quais o corante absorve.

Neste trabalho objetivou-se analisar o efeito do íon európio (Eu^{3+}) como dopante da matriz de TiO_2 , no desempenho das CSSC. Isto foi feito com auxílio de técnicas óticas e eletroquímicas para a caracterização do material visando entender a resposta final, em termos de desempenho do dispositivo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese dos pós de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$

Para este trabalho utilizaram-se pós de TiO_2 dopado com diferentes porcentagens molares de Eu^{3+} – 1, 2 e 5% – que foram tratados termicamente em atmosfera de ar a 500 °C. Estes pós foram preparados pelo Grupo de Pesquisa em Química de Materiais da Universidade Federal de São João del-Rei, MG, Brasil em acordo com o trabalho de Pena et al. (2016). Os mesmos foram sintetizados por meio da técnica sol-gel, utilizando-se como precursores: tetraisopropil-ortotitanato (TTIP/97%) (*Merck*) e óxido de európio (99,99%) (*Estarm*). A porcentagem de Eu^{3+} adicionada à solução foi baseada no número total de moles de Ti^{4+} .

Inicialmente, soluções etanólicas de Eu^{3+} (0,1 mol/L) foram preparadas e tituladas com EDTA (10 mmol/L). Em seguida, preparou-se uma solução a partir da mistura de TTIP, solução etanólica de cloreto de európio, etanol anidro, e 1 mL de

ácido hidrocloreídrico (27 mol/L). As soluções permaneceram sob agitação por 10 minutos e logo, a sol obtida foi mantida a 100 °C por 24 horas para a obtenção dos xerogels. Os xerogels foram macerados num almofariz de ágata para obtenção dos pós. Em seguida, os pós foram elevados a uma temperatura de 500 °C e logo o forno foi desligado, as amostras permaneceram no forno até alcançar a temperatura ambiente, momento em que os pós foram retirados do forno e macerados.

2.2 Fabricação das CSSC

Os pós de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ foram utilizados para se preparar uma pasta. As pastas foram feitas mediante o uso de Triton-X100, acetilacetona e uma solução de PEG 1500 (0,3 M, em meio aquoso), sendo todos os reagentes da *Sigma-Aldrich*. Para a preparação de cada uma das pastas colocou-se num almofariz de ágata: 29 mg de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$, 30 μL de solução PEG, 1 μL de acetilacetona, 10 μL mais de solução PEG, 0,5 μL de Triton-X100 e 10 μL mais de solução PEG macerando-se, em etapas sucessivas de 5 minutos entre cada adição de reagentes.

Como substrato, utilizaram-se placas de vidro de dimensões aproximadas de (1,5 x 2,5 cm), revestidas com uma camada de OCT (15 Ω/sq), em um dos lados. Estes vidros foram limpos em banhos ultrassônicos sucessivos de água destilada, detergente *Extran® Neutro (Merck)*, e álcool etílico (95% P.A) (*Synth*). Por último foram submergidos em álcool etílico anidro (99.8% P.A) (*Synth*) para logo serem secadas com um soprador de ar quente.

O ET foi preparado utilizando-se a técnica de *espalhamento mecânico (ou "doctor blade")*. Para isto, utilizou-se *Scotch Magic Tape (3M)*, com espessura aproximada de 50 μm , para recobrir as bordas do vidro do lado contendo o OCT, deixando exposta uma área de aproximadamente 0,25 cm^2 . A seguir, uma pequena porção da pasta foi depositada na parte superior da área exposta, e com ajuda de um bastão de vidro esta foi espalhada de modo a cobrir toda a área exposta com uma fina camada da pasta. Uma vez aplicada a pasta, a fita adesiva foi retirada e os filmes foram colocados para secar a temperatura ambiente numa placa de Petri. A continuação, os ET foram levados ao forno tipo Mufla por 30 minutos a uma temperatura de 450 °C com etapas de 15 minutos às temperaturas de 50 °C, 130 °C, 210 °C, 300 °C e 380 °C. Por fim, o forno foi desligado e uma vez alcançada a temperatura ambiente os ET foram retirados, Figura 6a.

Em seguida, os filmes de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ foram submersos por 24 horas em uma solução do corante N719 (0,3 mM) (*Dyesol*) em álcool etílico anidro (99,8%) (*Synth*) e após 24 horas, os filmes foram imersos em álcool etílico anidro (99,8%) (*Synth*) para retirada do “excesso” de corante, Figura 6b.

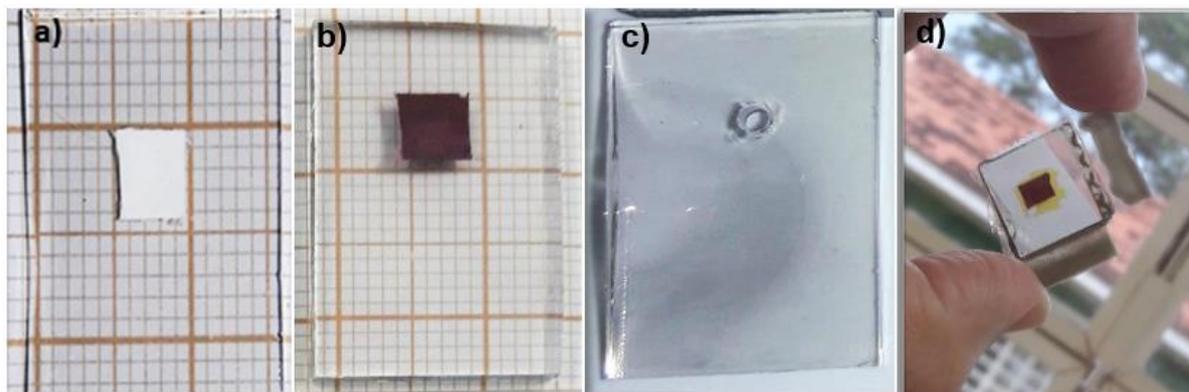


Figura 6: Ilustração das diferentes etapas no preparo da CSSC: a) Filme de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ após calcinação, b) Filme de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ após adsorção do corante, c) CE furado e calcinado com solução de ácido hexacloroplatínico (IV) hidratado, d) CSSC de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ [Autor].

Como CE das CSSC utilizaram-se placas de vidro, de (1,7 x 2,6 cm), revestidas com uma camada de OCT ($15 \Omega/\text{sq}$) em um dos lados. Com auxílio de uma broca de ponta cônica diamantada (*PM718G, KG SORENSEN*) foi feito um furo em cada um destes vidros que logo permitiu a colocação do eletrólito. Os CE foram limpos da mesma forma que os ET e uma vez limpos foi depositada, do lado condutor do vidro, uma gota de solução de 2 mg de ácido hexacloroplatínico (IV) hidratado (99,995%) (*Aldrich*) dissolvido em 1 mL de álcool etílico anidro (99,8%) (*Synth*). A seguir, os CE foram levados ao forno tipo Mufla por 30 minutos a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, e retirados uma vez alcançada a temperatura ambiente, Figura 6c.

Para a montagem da CSSC, colocam-se de frente as partes condutoras do ET e do CE. Entre eles, foi colocado um retângulo de termoplástico, com um recorte um pouco maior do que a área coberta pelo semiconductor, este funciona como espaçador entre ambos os eletrodos evitando a formação de curtos. A célula foi então selada com ajuda de uma prensa térmica, na temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

A seguir, o espaço entre a pasta semicondutora e o CE contendo platina foi preenchido com uma solução eletrolítica comercial contendo o par redox I^-/I_3^- (*Iodolyte AN-50, Solaronix*), com auxílio de uma bomba de vácuo. Finalmente, selou-se o furo do CE de forma a evitar vazamento do eletrólito. Para garantir uma boa

condução durante as medidas foi depositada uma solução de prata nos extremos dos eletrodos, Figura 6d.

2.3 Instrumentos de caracterização

Utilizou-se a difração de raios X (DRX) para a caracterização dos pós de óxido de titânio dopado com distintas porcentagens molares de európio tratados termicamente a 500 °C. Os dados de difração de raios X para as amostras foram coletados no difratômetro PANalytical (Empyrean), de 20 a 100° (2 θ), varredura contínua, radiação de cobre ($\lambda_{k\alpha 1} = 1,5405\text{\AA}$, $\lambda_{k\alpha 2} = 1,5444\text{\AA}$, $I_{k\alpha 1}/I_{k\alpha 2} = 0,5$), fendas de divergência = 0,5 mm e recepção = 0,30 mm, potência no tubo dada por 40 kV X 40 mA. Para os cálculos pelo Método de Rietveld, foi utilizado o programa General Structure Analysis System (GSAS) (Larson, 2001), com a interface EXPEGUI (Toby, 2001). A função usada para o ajuste do perfil foi a pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCH) (Young, 1989), a assimetria da reflexão devido à divergência axial foi corrigida pelo modelo descrito por Finger e colaboradores (1994) e a anisotropia corrigida pelo modelo fenomenológico para a microdeformação descrito por Stephens (1999).

Utilizou-se o Microscópio de Varredura Eletrônicas (MEV) da *Oxford Instruments*, modelo *Zeiss Ma10A* para determinação da morfologia dos pós e dos filmes de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$. As imagens de MEV dos pós e dos filmes de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ para as distintas dopagens molares de európio foram tiradas na velocidade de varredura 10, a corrente do feixe foi ajustada em 100 μA e a corrente de sonda em 200 pA , a corrente de filamento foi de 2,497 A e o tamanho do foco foi de 429. Para as imagens dos pós foi ajustando o nível de alta tensão do feixe de elétrons (EHT) em 19 kV, e para os pós contendo 1 e 2% de európio a distância da amostra à ponta do feixe foi de 5,5 mm e na imagem do pó de 5% foi ajustada em 6,5 mm. Para as imagens dos filmes o nível de alta tensão do feixe de elétrons (EHT) foi ajustado em 20,1 kV, para o filme contendo 1% de európio a distância da amostra à ponta do feixe foi de 16 e 16,5 mm e para as imagens dos filmes de 2 e 5% a distância da amostra à ponta do feixe foi ajustada em 14,5 mm. Também se utilizou este equipamento para caracterização química das amostras por meio de Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX).

Para as medidas eletroquímicas foi necessário fabricar uma gaiola de Faraday com “simulador solar” integrado, Figura 7. Esta “gaiola” foi fabricada a partir de três chapas de alumínio (15 x 30 cm), moldadas em forma de cilindro e rebitadas formando um único cilindro de 15 cm de diâmetro por 90 cm de altura. A base e a parte superior do cilindro foram tampadas com uma chapa circular de alumínio de 15 cm de diâmetro. Na parte inferior do cilindro efetuaram-se dois cortes laterais que permitissem a passagem dos cabos durante as medidas eletroquímicas e os mesmos foram cobertos por abas de alumínio anexadas ao cilindro principal para evitar interferências com as medidas eletroquímicas. Também foi confeccionada uma porta na parte inferior do cilindro que permitisse manipular a CSSC e os cabos para confecção das medidas eletroquímicas. Com o objetivo de efetuar medidas eletroquímicas com luz foi necessário anexar o simulador solar. Para isto, foi fixada, na parte superior da gaiola, uma lâmpada dicróica halógena de 300 W, ELH, 127 V (*Osram*), efetuando se um corte na parte superior do cilindro, do tamanho da lâmpada, com auxílio de serra copla. A parte interior do cilindro foi revestida com tinta preta fosca resistente a altas temperaturas, para diminuir a reflexão da luz. Também, foram feitos furos na parte superior do cilindro para melhorar a troca de ar com o exterior e assim diminuir a temperatura interna da gaiola durante as medidas.



Figura 7: Gaiola de Faraday com simulador solar ajustado para medidas com luz, radiação incidente de 1000 W/m^2 [Autor].

Para efetuar as medidas de irradiação utilizou-se um piranômetro portátil da marca *Amprobe*, modelo *Solar-100*, com sensor de célula de silício, a temperatura ambiente; e através de um pequeno ajuste de altura foi possível garantir que a CSSC estivesse recebendo 1000 W/m².

As medidas eletroquímicas foram realizadas no potenciômetro *PGSTAT302N* equipado com o módulo *FRA32M (Metrohm Autolab)*, com auxílio do software *NOVA V1.11*. As medidas eletroquímicas realizadas em condição de polarização direta foram: cronoamperometria e voltametria cíclica (VC) na configuração de dois eletrodos. Nas medidas de cronoamperometria foram tomados 12000 pontos em 600 segundos, alternando a incidência de luz a cada 60 segundos, aproximadamente. As medidas de VC foram realizadas com e sem incidência de luz, onde o potencial aplicado a cada célula foi desde 0 a -0,7 V, sendo a velocidade de varredura de 50 mV/s.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estrutura, morfologia e caracterização química dos pós e dos filmes de TiO₂:Eu³

Os gráficos de ajuste de *Rietveld* dos padrões de difração de raios X para os pós de TiO₂:Eu³⁺ calcinados a 500 °C são mostrados na Figura 8. Em todas as amostras observa-se unicamente a presença do TiO₂ (Anatase), a posição dos picos e suas intensidades relativas são consistentes com o padrão de difração apresentado na ficha cristalográfica 202242-ICSD (do inglês, *Inorganic Crystal Structure Database*). Em nenhum dos gráficos se observam picos de outras fases secundárias, em especial do európio.

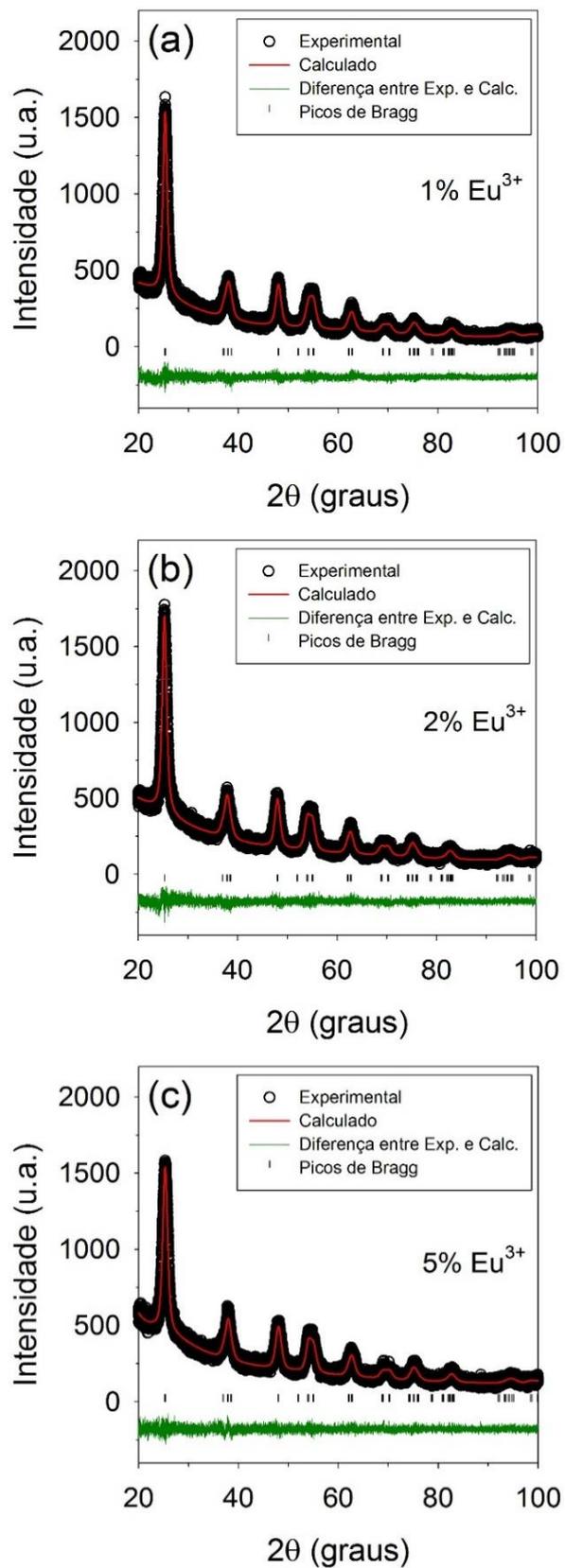


Figura 8: Gráficos de ajuste de Rietveld dos pós de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ com porcentagens molares de európio. (a) 1%, (b) 2% e (c) 5% – calcinados a 500 °C [Autor].

Por meio da Equação de *Debye-Scherrer* foi possível estimar o valor do tamanho médio de cristalito. O cálculo teve como base a utilização do pico de difração mais intenso, em 25,2° (2θ) atribuído ao plano de Miller (101). Basicamente, a equação de Scherrer é dada por:

$$\langle \tau \rangle = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

no qual, $\langle \tau \rangle \rightarrow$ tamanho do cristalito [Å], $k \rightarrow$ constante que depende da forma da partícula, para partículas esféricas utiliza-se 0,9, $\lambda \rightarrow$ comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$), $\theta \rightarrow$ metade do ângulo de Bragg – ângulo de difração [radianos], $\beta \rightarrow$ contribuição dada pelo tamanho do cristalito à largura a meia altura do pico de difração correspondente [radianos].

A

Tabela 1 mostra os parâmetros de cela unitária, com os desvios padrões entre parênteses, e os valores para o tamanho de cristalito ($\langle \tau \rangle$) obtidos por meio da Equação (3). Ao comparar os resultados obtidos, verifica-se que conforme aumenta a porcentagem molar de Eu³⁺ na matriz de TiO₂ os picos de difração tendem a ser mais alargados (0,017, 0,018 e 0,020 [radianos], para os pós de 1, 2 e 5%, respectivamente), resultando num tamanho menor de cristalito para as amostras com maiores porcentagens de dopante, ocasionado pela inibição de seu crescimento, conforme sugerido por Shi et al. (2009). Além disso, observa-se que com o aumento da porcentagem de Eu³⁺ na composição do TiO₂ há um aumento no volume da cela unitária (Tabela 1) fato que pode ser explicado em função de que o Eu³⁺ (0,947 Å; N.C. = 6) substitui o Ti⁴⁺ (0,605 Å, N.C. = 6) na estrutura cristalina. O aumento de volume também resulta numa menor quantidade absoluta de átomos na cela unitária, ocasionando a diminuição da densidade conforme aumenta a porcentagem do íon európio.

As imagens de MEV dos pós de TiO₂:Eu³⁺ para as distintas dopagens molares de Eu³⁺ – 1, 2 e 5% – estão na Figura 9. Nas três imagens (Figura 9) pode-se notar a heterogeneidade (placas e partículas) na morfologia dos pós precursores dos filmes. Verificou-se também que conforme a porcentagem molar do íon de európio aumenta há uma pequena diminuição no tamanho dos agregados, isto pode estar

relacionado com a diminuição do tamanho médio de cristalito conforme aumenta a porcentagem do Eu^{3+} .

A morfologia e a estrutura dos filmes semicondutores nas CSSC dependem do método experimental utilizado na sua preparação e da forma utilizada para sua deposição, assim como das condições de sinterização. Parâmetros que irão influenciar no tamanho e na distribuição das partículas e dos poros presentes no filme, que por sua vez irão influenciar de forma direta no desempenho da célula solar (Nogueira, 2001).

Tabela 1. Parâmetros de cela unitária e os índices de qualidade obtidos pelo refinamento de Método de Rietveld e tamanho de cristalito [Autor].

Parâmetros atômicos	Eu^{3+} (% em mol)		
	1	2	5
$a = b$ (Å)	3,7901(4)	3,7913(4)	3,7938(4)
c (Å)	9,4860(10)	9,4990(10)	9,5015(1)
V (Å ³)	136,27(4)	136,54(4)	136,75(4)
ρ (g/cm ³)	3,894	3,886	3,881
$\langle \tau \rangle$ (nm)	8,4	7,9	7,3
R_{wp}	8,30	7,37	6,77
R_F^2	6,52	6,16	5,41
χ^2	1,248	1,230	1,177

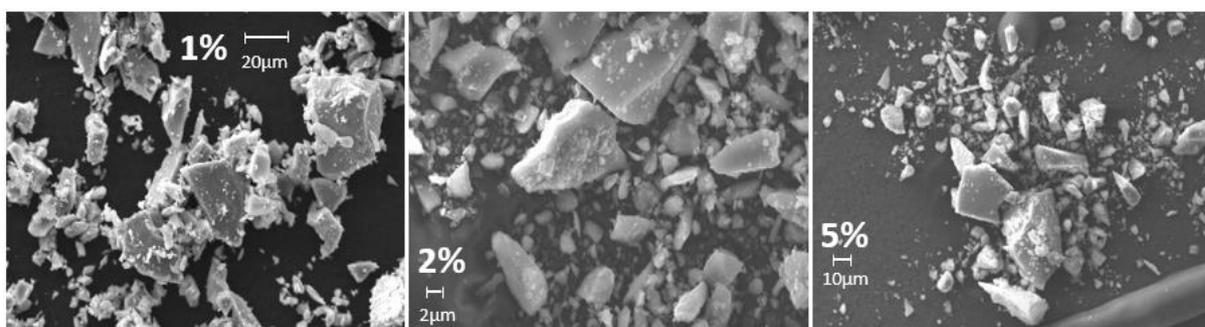


Figura 9: Imagens de MEV dos pós de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 500°C com as distintas porcentagens de európio – 1%, 2%, 5% – indicadas [Autor].

Na Figura 10 são apresentadas as micrografias dos filmes de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ para as distintas dopagens molares de Eu^{3+} – 1, 2 e 5%. Nas imagens com menor magnificação (a), (c) e (e) da Figura 10 – filmes de 1, 2 e 5% respectivamente – observa-se a existência de trincas, indesejáveis, porém a quantidade e a profundidade das trincas acentuam-se conforme a porcentagem molar do íon de európio aumenta. Não obstante o processo de maceração durante o preparo das dispersões coloidais,

mantem-se a heterogeneidade no tamanho das partículas que conformam os filmes, sendo isto mais acentuado no filme contendo 1% Eu^{3+} onde os agregados são de maior tamanho (Figura 10b). Na Figura 10b se observa a existência de grandes poros em torno das partículas. Já na Figura 10 (c) e (d), filme com 2% de Eu^{3+} , observa-se uma maior homogeneidade no tamanho das partículas e do tamanho e distribuição dos poros resultando num filme mais homogêneo e empacotado. Mesmo observando-se a existência de aglomerados no filme com 2% de Eu^{3+} (Figura 10d) os mesmos parecem ser menores que aqueles que aparecem nos filmes contendo 1 e 5% de Eu^{3+} , Figura 10b e Figura 10f, respectivamente.

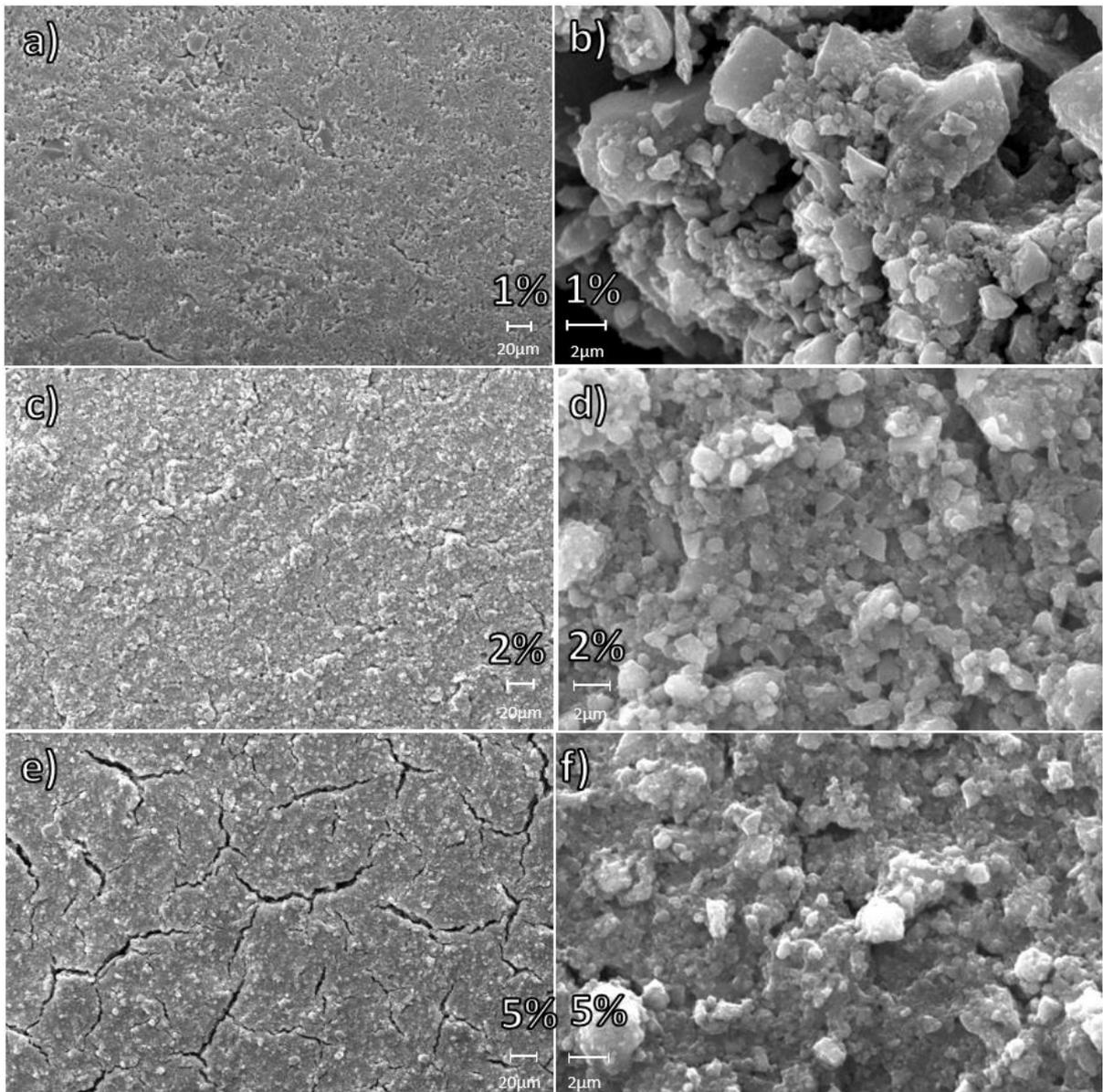


Figura 10: Imagens de MEV dos filmes de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 500 °C para as distintas dopagens molares de Eu^{3+} – 1%, 2%, 5% – indicadas. a) filme de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 1%, b) filme de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 1%, c) filme de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 2%, d) filme de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 2%, e) filme de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 5%, f) filme de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 5% [Autor].

Na Figura 11 podem se apreciar as imagens das seções transversais dos filmes de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$. A espessura dos filmes foi maior do que o esperado, sendo que os filmes com menor porcentagem de dopante apresentaram uma espessura maior. O processo de deposição da dispersão coloidal é um processo manual, mas que tentou ser otimizado esperando-se obter filmes de espessura similar e próxima aos 10 μm já que filmes grossos, como os da Figura 11, vão apresentar valores altos de resistência no processo de transferência de carga.

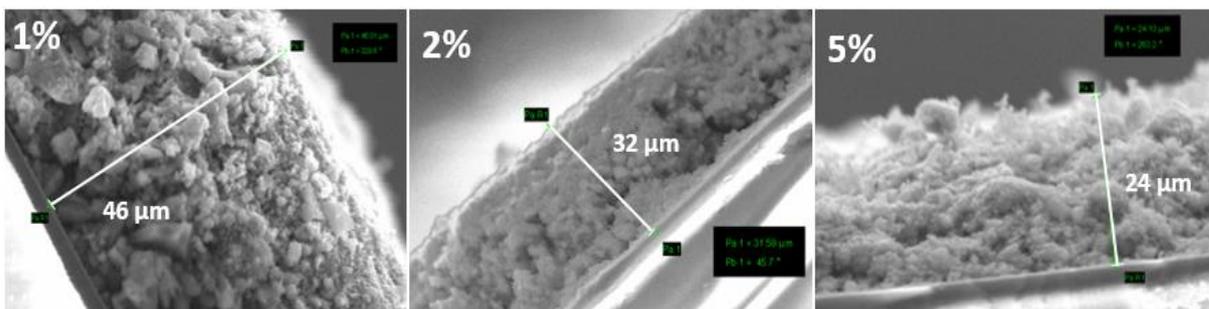


Figura 11: Imagens de MEV para determinação da espessura dos filmes de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 500 °C contendo distintas porcentagens molares de Eu^{3+} – 1%, 2%, 5% – indicadas [Autor].

Os resultados qualitativos obtidos por EDX para a caracterização química do filme contendo 1% de Eu^{3+} estão apresentados na Figura 12. Com este resultado, e os resultados obtidos para a caracterização por DRX, pode-se concluir que Eu^{3+} está de fato, dopando o TiO_2 .

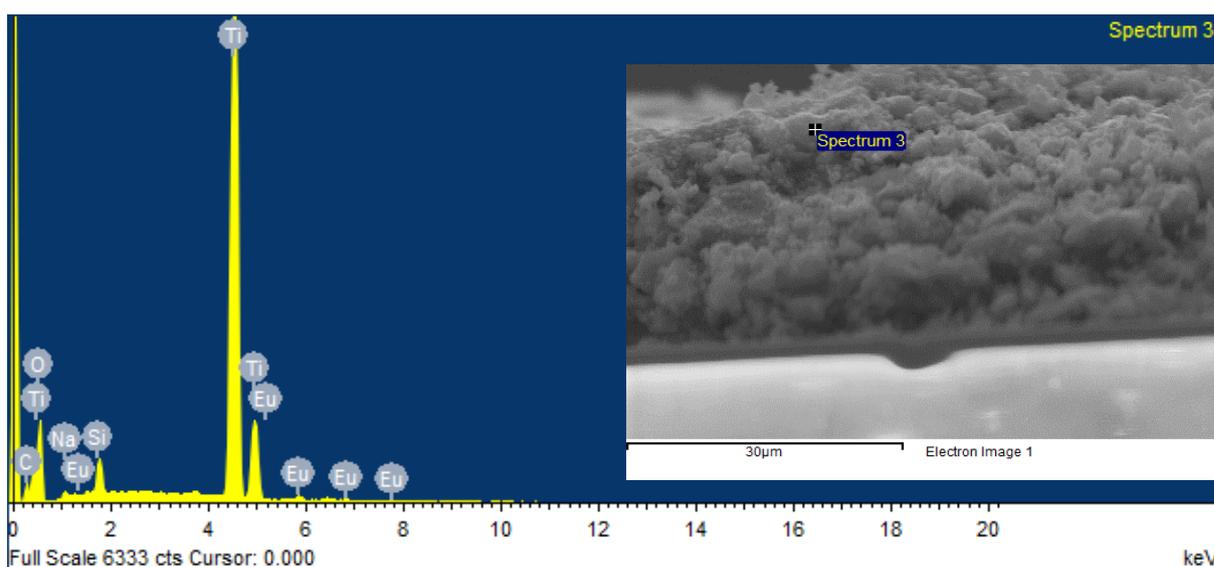


Figura 12: Resultados qualitativos da caracterização química obtidos por EDX para o filme de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 1% [Autor].

3.2 Desempenho das CSSC

Na Figura 13 tem-se os resultados das medidas eletroquímicas (cronoamperometria, Figura 13a e curvas j-V, Figura 13b) para as células contendo diferentes porcentagens molares de dopante, vale mencionar que estas células foram feitas em triplicata. A densidade de corrente (j) é obtida por meio da divisão dos valores de corrente medidos pela área geométrica de cada uma das células.

Nas medidas de cronoamperometria (Figura 13a) observa-se que nenhuma das CSSC com distintas porcentagens molares de Eu^{3+} apresenta fotodegradação e que o conjunto das três amostras apresentam boa resposta ao estímulo luminoso passando de não conduzir corrente a conduzi-la de forma quase que instantânea, quando estimuladas pela luz; característica desejável em materiais para dispositivos fotovoltaicos.

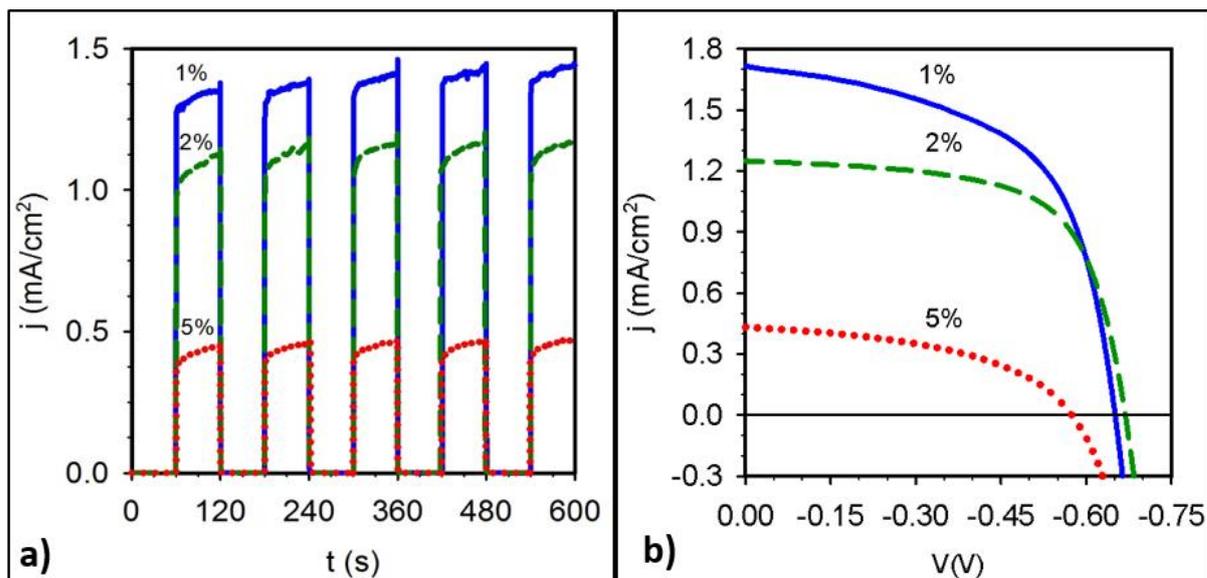


Figura 13: Resultados das medidas eletroquímicas realizadas nas CSSC de $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ para as distintas dopagens molares de Eu^{3+} – 1%, 2%, 5% – indicadas sob irradiância de 1000 W/m^2 : a) cronoamperometria, e b) curva j-V [Autor].

Os valores de densidade de corrente de curto circuito (j_{cc}), tensão de circuito aberto (V_{ca}), fator de preenchimento (FP) – calculado pela equação (1) – e eficiência – calculada pela equação (2) com $I_{Incidente} = 1000 \text{ W/m}^2$ – encontram-se na Tabela 2. Nesta mesma tabela encontram-se os valores de r_s e r_p estimados graficamente a partir das curvas j-V da Figura 13b.

Nos resultados apresentados na Tabela 2, tem-se que o maior valor de densidade de corrente (j_{cc}) corresponde aos filmes de TiO_2 contendo 1% de Eu^{3+} , e constata-se uma diminuição no valor da densidade da corrente medida conforme a porcentagem molar do íon dopante aumenta e isto reflete diretamente nos valores de eficiência calculados, que também diminuem conforme aumenta a quantidade de dopante. Os maiores valores de tensão de circuito aberto (V_{ca}) e fator de preenchimento (FP) obtidos foram nas células contendo 2% de Eu^{3+} , sendo que as

células contendo 5% de Eu^{3+} foram as que apresentaram piores resultados nas medidas eletroquímicas.

Tabela 2: Valores de desempenho para as CSSC de TiO_2 com 1, 2 e 5% de Eu^{3+} [Autor].

Parâmetros de desempenho	Eu^{3+} (% em mol)		
	1	2	5
J_{cc} [mA/cm ²]	1,6(2)	1,1(2)	0,3(2)
V_{ca} [mV]	630(24)	662(9)	570(6)
FP	0,53(4)	0,65(2)	0,48(4)
η [%]	0,55(13)	0,48(10)	0,08(05)
r_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	0,78	11,48	32,46
r_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	1128,6	1401,7	703,11

* () Desvio padrão das medidas.

Por meio dos valores estimados graficamente de r_s , pode-se inferir que a resistência em série foi maior para aquelas células com maior porcentagem de dopante, o que refletiu de forma negativa nos valores de fator de preenchimento calculados. Como foi mencionado anteriormente, esta resistência está associada às perdas que ocorrem nos distintos contatos, já sejam dos cabos que conectam a célula a um circuito externo ou nas interfaces dos materiais da célula.

Nos resultados estimados graficamente para r_p , observa-se que a célula contendo 5% Eu^{3+} apresentou menor valor de resistência em paralelo e isto afetou sensivelmente o valor de tensão de circuito aberto medido que foi consideravelmente menor que os das outras células. A resistência em paralelo está associada a recombinação eletrônica, e por tanto às características do filme, sendo que para o filme de 5% é provável que a quantidade e a profundidade das trincas tenham influenciado negativamente neste valor, uma vez que a conectividade entre as partículas fica comprometida (Seção 3.1). Os valores de resistência em paralelo estimados para as células de 1 e 2% também explicam porque a célula contendo 1% de Eu^{3+} apresentou valores de V_{ca} e de FP menores a aqueles da célula contendo 2% de Eu^{3+} . Isto pode estar relacionado com as características do filme, já que nas MEV observou-se que o filme contendo 2% de Eu^{3+} era um filme mais homogêneo e empacotado com aglomerados menores (Seção 3.1).

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, se estudou o efeito da inserção do íon dopante de európio na matriz de óxido de titânio no desempenho das CSSC. Os pós sintetizados apresentaram uma única fase (anatase) e tem-se evidências que o íon dopante foi incorporado à matriz do TiO_2 . Os filmes aplicados como fotoanodos mostraram-se com problemas na morfologia, uma vez que apresentaram trincas e baixa homogeneidade. No trabalho foi possível observar que o dopante provoca alterações no desempenho do dispositivo, sendo que os filmes com menor quantidade de dopantes mostraram-se mais eficientes, sendo a melhor para amostra com 1% de Eu^{3+} . No caso dos filmes com maior quantidade de dopante a menor eficiência pode estar relacionada as resistências em série e em paralelo do dispositivo final. Desta forma, melhorias devem ser feitas no processo de síntese dos pós para obter partículas de geometria mais uniforme. Também é necessário melhorar o processo de síntese das dispersões coloidais, no qual a pouca quantidade de pó utilizado nas mesmas pode estar condicionando a qualidade final do filme. Por outro lado, deve-se aprimorar a técnica de deposição do filme já que os mesmos resultaram ser muito mais espessos do que o recomendado pela literatura. Os altos valores estimados de resistência em serie sugerem que também devem ser feitas melhoras nos contatos elétricos na hora de realizar as medidas eletroquímicas.

Agradecimentos

N.D.B. agradece: ao Prof. Márcio de Sousa Góes pela inspiração, paciência e dedicação, ao Vinicius Campos de Novais pela amizade e parceria, ao PIBIC-CNPq pelas bolsas de Iniciação Científica concedidas, e aos meus amigos e meus pais que sempre me apoiaram e animaram no caminho. Os autores agradecem: ao Grupo de pesquisa em Química de Materiais – GPQM, UFSJ, São João del-Rei/MG, parceiros nesse trabalho, em especial ao Prof. Jefferson L. Ferrari; ao Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento de Baterias Industriais (FPTI), em especial Fábio Plut, Adalberto Tavares, Giovani Grespan e Rodrigo Palmer e ao Núcleo de Pesquisas em Hidrogênio (FPTI), ao Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (UNILA) e ao Prof. Rodrigo L. O. Basso (UNILA) pela cooperação e parceria; ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq. Universal. Processo: 446320/2014-5), e a todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

Bibliografia

BAREA E. M., ORTIZ, J., PAYA, F.J., FERNANDEZ-LAZARO, F., FABREGAT-SANTIAGO, F., SASTRE-SANTOS, A., BISQUERET, J., Energetic factors governing injection, regeneration and recombination in dye solar cells with phthalocyanine sensitizers, **Energy & Environmental Science**, v.12, p.1985-1994, 2010.

BOLTON, J. R., *Photochemical conversion and storage of solar energy*, **Annual Review of Energy**, v. 4, p 353-401, 1979.

DAGHRIR, R., DROGUI, P., ROBERT, D., *Modified TiO₂ for Environmental Photocatalytic Applications: A Review*, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.52, p. 3581-3599, 2013.

DEVABHAKTUNI V., ALAM, M., DEPURU, S. S. S. R., GREEB II, R. C., NIMS, D., NEAR, C., *Solar Energy Trends and enabling technologies*, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 555 -564, 2013.

EIA – U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, *International Energy Outlook 2016 with projections to 2040*, **Office of Energy Analysis, U.S. Department of Energy**, Washington DC, 2016.

FABREGAT-SANTIAGO, F., BISQUERT, J., PALOMARES, E., OTERO, L., KUANG, D., ZAKEERUDDIN, S. M., GRÄTZEL, M., *Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids*, **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 6550-6560, 2007.

FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A, *Correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence*, **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, p. 892-900, 1994

GÓES, M. S., *Análise de nanoestruturas por espectroscopia de impedância para células fotoeletroquímicas*, Tese de Doutorado, **Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista**, Araraquara, São Paulo, 2010.

GONÇALVES, A. S., GÓES, M. S., FABREGAT-SANTIAGO, F., MOEHL, T., DAVOLOS, M. R., BIQUERET, J., YANAGIDA, S., NOGUEIRA, A. F., BUENO, P. R., *Doping Saturation in dye-sensitized solar cells based on ZnO:Ga nanostructured photoanodes*, **Electrochimica Acta**, v.56, p. 6503-6509, 2011.

KAKIAGE, K., AOYAMA, Y., YANO, T., OYA, K., FUJISAWA, J., HANAYA, M., *Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes*, **Chemical communications**, v. 51, p. 15894-15897, 2015.

KHAN, S., *Semiconductor Devices and Technology*, **Shahriar Khan**, p. 52-56, 2012.

KUMAR, V. SWAMI, K. S., KUMAR, A., NTEAEABORWA, O. M., DUTTA, V., SWART, H. C., *Eu³⁺ doped down shifting TiO₂ layer for efficient dye-sensitized solar cells*, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 484, p. 24-32, 2016.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B., *General Structure Analysis System (GSAS)*, **Los Alamos National Laboratory**, EUA, 2001.

MUNIZ, E.C., *Preparação e caracterização estrutural e elétrica de células solares sensibilizadas por corantes empregando anodos nanoestruturados à base de TiO₂*, Dissertação de mestrado, Instituto de Química, **Universidade Estadual Paulista**, Araraquara, São Paulo, 2011.

NOGUEIRA A. F., *Células solares de “Grätzel” com eletrólito polimérico*, Tese de Doutorado, **Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, São Paulo, 2001.

NREL – NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, *Best Reaserch Cell Efficiencies*, **U.S. Department of Energy**, EUA, 2017.

O’REGAN, B., GRÄTZEL, M., *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, **Nature**, v. 353, p. 737-740, 1991.

PENA, A. L., BUARQUE, J. M. M., SCHIAVON, M. A., RANGEL, J. L., CARVALHO, I., GONÇALVES, R. R, FERRARI, J. L., *Structural and optical investigations of Eu³⁺-doped TiO₂ nanopowders*, **Ceramics International**, v. 42, p. 6914–6923, 2016

PINHO, J. T., GALINDO, M. A., *Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos*, **CEPEL –CRESESB**, Rio de Janeiro, 2014

REDDY, J. P., *Solar Power Generation: Technology, New Concepts & Policy*, **CRC Press**, 2012

SHI, J., ZHENG, J., WU, P., *Preparation, characterization and photocatalytic activities of holmium-doped titanium dioxide nanoparticles*, **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p.416-422, 2009.

STEPHENS, P. W., *Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction*, **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 281-289, 1999.

TACHIBANA, Y., HARA, K., TAKANO, S., SAYAMA, K. ARAKAWA, H., *Investigations on anodic photocurrent loss processes in dye sensitized solar cells: comparison between nanocrystalline SnO₂ and TiO₂ films*, **Chemical Physics Letters**, v. 364, p. 297-302, 2002.

TOBY, B., H., *EXPGUI, a graphical user interface for GSAS*, **Journal of Applied Crystallography**, v.34, P. 210-213, 2001.

TRIBUTSCH, H., *Reaction of excited chlorophyll molecules at electrodes and in photosynthesis*, **Photochemistry and Photobiology**, v. 16, p. 261-269, 1972.

TSUBOMURA, H., MATSUMURA, M., NOMURA, Y., AMAYMA, T., *Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell*, **Nature**, v. 261, p. 402-403, 1976.

YASIN, A., GUO, F., DEMOPOULOS, G.P., *Aqueous, screen-printable paste for fabrication of mesoporous composite anatase-rutile TiO nanoparticle thin films for (photo)electrochemical devices*, **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2016.

YOUNG, R. A.; DESAI, P. *Crystallite size and microstrain indicators in Rietveld Refinement*, **Archiwum Nauki o Materialach**, v. 10, p. 71-90, 1989.