

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

EMERSON CRISTOFER KOHLRAUSCH

EFEITO DO LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF<sub>4</sub> NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE  
TiO<sub>2</sub> E SUA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR  
CORANTES

PORTO ALEGRE, JUNHO DE 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

EMERSON CRISTOFER KOHLRAUSCH

EFEITO DO LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF<sub>4</sub> NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE  
TiO<sub>2</sub> E SUA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR  
CORANTES

Trabalho de conclusão apresentado junto à  
atividade de ensino “Trabalho de  
Conclusão de Curso - QUI” do Curso de  
Química, como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Marcos José Leite Santos  
Orientador

PORTO ALEGRE, JUNHO DE 2015.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao destino, que de forma inexplicável e nem sempre agradável, ajudou-me a começar e terminar esta etapa tão importante na minha vida. O que se resume nas palavras do meu eterno orientador, Prof. Marcos Leite; *“as vezes nós fazemos boas escolhas e as vezes a vida faz boas escolhas por nós”*.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais, que souberam suportar a distância e me apoiaram em todos os momentos, nunca deixando que desistisse e sempre perguntando “quando tu vai poder dar aula Emerson?”. O apoio de vocês foi essencial para chegar até aqui, amo muito vocês.

Gostaria de agradecer ao laboratório de Catalise Molecular (LAMOCA) pelo fornecimento do líquido iônico utilizado neste trabalho e ao Laboratório de Filmes finos (L3FNano) especialmente ao Prof. Durão e ao doutorando Maximiliano que me mostraram o mundo fantástico que é a difração de raios X e o refinamento Rietveld.

Gostaria de Agradecer aos companheiros do Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces, que sempre estiveram dispostos a ouvir, mesmo que a contra gosto, as ideias malucas que saíram desse que vos escreve. Por todo apoio e compreensão, meu muito obrigado.

Gostaria de agradecer ao doutor Jesum Fernandes, o “co-boss”, que me mostrou todos os caminhos e atalhos dessa universidade. Muito do conhecimento acadêmico que possuo foi fruto da convivência diária contigo. Muito obrigado.

Quero agradecer a minha Nena, que me apoiou e me apoia em todos os sentidos, que tem a paciência para me ouvir e me acalmar independente da situação. Que é a única que consegue me tirar do trabalho para fazer uma pausa, muitas vezes essencial. Não imagino como teria chegado até aqui e como conseguiria continuar sem você ao meu lado, simplesmente *teamoante*.

E por fim, agradecer ao *boss*, Prof. Marcos José Leite Santos. Obrigado por ter acreditado em mim e aberto às portas do laboratório, apostando em mim quando muitos em teu lugar não fariam. Obrigado pela paciência e pela paciência de novo, pela compreensão, pelas frases filosóficas nos momentos oportunos e por ser essa pessoa extraordinária. Tive uma sorte que ultrapassa a “*escala Émerson*” de otimismo ao começar a trabalhar com o senhor e espero um dia me tornar metade do orientador que você é. O meu eterno obrigado.



## RESUMO

Neste trabalho nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com boas propriedades ópticas, elétricas e estruturais foram sintetizadas através de rota hidrotérmica utilizando diferentes concentrações do líquido iônico BMI. $\text{BF}_4$ . As amostras foram analisadas por BET, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X e espectroscopia na região do UV-Visível. Os resultados mostram que o líquido iônico inibe o colapso de poros quando o  $\text{TiO}_2$  é aquecido a  $525^\circ\text{C}$ , durante a montagem das células solares, resultando em maior volume e distribuição de poros que é ideal para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes. Comparando os dados dos difratogramas com os espectros de absorção, foi observado que o líquido iônico tem influência na formação das fases cristalinas, inibindo a transição da fase anatase para a fase rutilo, sendo a primeira a mais desejável para aplicação em células solares. A utilização de líquidos iônicos durante a síntese reduz a densidade de defeitos na estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$  favorecendo o transporte de carga pelo material e portanto resultando em um dispositivo com maior eficiência. Após uma longa revisão bibliográfica, não encontramos outro trabalho que realizando uma abordagem dos efeitos termodinâmicos da presença de líquidos iônicos na síntese de óxidos metálicos e finalmente na eficiência de células solares. Os resultados obtidos neste trabalho vão contribuir significativamente para a obtenção de dispositivos mais eficientes e desta forma para a área de geração de energia renovável.

Palavras chave: Nanopartículas;  $\text{TiO}_2$ ; Líquido Iônico; Células Solares Sensibilizadas por Corantes.

## LISTAS DE FIGURAS

FIGURA 1: Representação dos níveis energéticos e o funcionamento de uma DSSC [55] .....	11
FIGURA 2: Células unitárias das fases rutilo (a) anatase (b) e brookita (c) [56]. .....	12
FIGURA 3: Representação da interfase anatase-rutilo onde inicia a nucleação da fase rutilo [36].....	14
FIGURA 4: Comparação dos processos de recombinação da fotogeração de elétrons e buracos para gap indireto da anatase (a) e direto para rutilo (b) [46]..	16
FIGURA 5: Processo de recombinação dos elétrons excitados da fase anatase para a fase rutilo.....	16
FIGURA 6: Esquema representando defeitos em um sólido.....	17
FIGURA 7: Imagens de MET e distribuição de diâmetro de partículas para as amostras de TiO <sub>2</sub> (a,b), TiO <sub>2</sub> /IL 1% (c,d) e TiO <sub>2</sub> /IL 10% (e,f). .....	26
FIGURA 8: Mecanismo de hidrólise do isopropóxido de titânio seguido por condensação.....	27
FIGURA 9: Imagens de TEM para as amostras de TiO <sub>2</sub> /IL 1%(a) e TiO <sub>2</sub> /IL 10% (b) obtidas na etapa de peptização e imagens de alta resolução das amostras de TiO <sub>2</sub> /IL 1%(c) e TiO <sub>2</sub> /IL 10% (d) após a etapa de autoclave.....	28
FIGURA 10: Espectros de absorvância (a) e transição indireta (b) e indireta (c) das amostras calcinadas conforme rampa de sinterização aplicando a equação de Tauc.....	29
FIGURA 11: Difractogramas das amostras de TiO <sub>2</sub> (A), TiO <sub>2</sub> /IL 1% (B) e TiO <sub>2</sub> /IL 10% (C) conforme sintetizadas e calcinadas de 300°C a 900°C.....	31
FIGURA 12: Difractogramas entre 23°-29° para TiO <sub>2</sub> (a), TiO <sub>2</sub> /IL 1% (b) e TiO <sub>2</sub> /IL 10% (c).....	32
FIGURA 13: Difractogramas das amostras obtidas nas condições normalmente utilizadas na montagem das células solares. Inset intervalo de 23,5-28,5 mostrando os picos principais de anatase e rutilo.....	34
FIGURA 14: Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio das amostras antes (A) e depois (B) do tratamento térmico. ....	35
FIGURA 15: Curvas de corrente <i>versus</i> potencial para TiO <sub>2</sub> padrão, TiO <sub>2</sub> /IL 1% e TiO <sub>2</sub> /IL 10%.....	36

## LISTAS DE TABELAS

TABELA 1: Valores para bandgap direto e indireto.....	30
TABELA 2: Diâmetro de cristalito (nm) das amostras em função da temperatura de calcinação. Calculos realizados através da equação de Scherrer. ....	33
TABELA 3: Valores de área Superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ), volume de poro ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ), diâmetro de poro (nm).....	36
TABELA 4: Parametros elétricos dos dispositivos montados. ....	37

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>10</b>
2.1. O EFEITO FOTOVOLTAICO .....	10
2.2. CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE .....	10
2.3. FOTOANODO DE SEMICONDUTOR .....	11
2.4. DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO <sub>2</sub> ).....	12
2.4.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO TiO <sub>2</sub> .....	12
2.4.2. ESTABILIDADE TERMODINÂMICA DO TiO <sub>2</sub> .....	13
2.4.3. TRANSIÇÃO DE FASE .....	13
2.4.4. PROPRIEDADES ÓPTICAS .....	14
2.5. DEFEITOS EM SÓLIDOS.....	17
2.6. PARÂMETROS ELÉTRICOS DE UMA CÉLULA SOLAR.....	18
2.6.1. CURVAS DE CORRENTE VERSUS POTENCIAL.....	18
2.7. FATORES QUE CONTRIBUEM PARA DIMINUIÇÃO NA POTÊNCIA .....	20
<b>3. OBJETIVO</b> .....	<b>22</b>
OBJETIVO GERAL.....	22
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>23</b>
4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO <sub>2</sub> .....	23
4.2. OBTENÇÃO DA PASTA DE TiO <sub>2</sub> .....	23
4.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO.....	23
4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....	24
4.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO POR UV-VISÍVEL.....	24
4.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	24
4.7. MONTAGEM DO DISPOSITIVO.....	24
4.8 CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO .....	25
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>26</b>
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>37</b>
<b>7. REFERENCIAS</b> .....	<b>38</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Após cerca de 25 anos do trabalho publicado por Gratzel e colaboradores, um grande avanço tem sido observado no desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corantes (DSSC). Atualmente várias empresas têm produzido e comercializado DSSC como a SHARP que tem produzido módulos, a *G24 innovations Ltda* que tem produzido mochilas, luminárias e carregadores de *smart-phones* e *tablets*, além de empresas como a TDK. Co, a *Sustainable Technology International* e a *Jintex Corporation*. Entre principais características destas células solares podemos destacar o baixo custo de produção, a possibilidade de montar dispositivos flexíveis e boa transparência para utilização em janelas de edifícios sustentáveis. Com o objetivo de aumentar a eficiência e a estabilidade dos dispositivos, um grande número de materiais tem sido estudado. Devido às altas taxas de transferência de carga, o  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor mais utilizado. A literatura apresenta inúmeros estudos sobre o efeito do formato, da cristalinidade e do grau de dopagem de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Adicionalmente a utilização de materiais híbridos de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  tem resultado em uma menor taxa de recombinação dos portadores de carga.

Devido a propriedades como alta condutividade iônica, condutividade e capacidade térmica, alta polaridade, alta estabilidade térmica e baixa pressão de vapor os líquidos iônicos tem sido amplamente aplicados em síntese de materiais inorgânicos e em dispositivos eletroquímicos e fotoeletroquímicos. A maioria destas aplicações requer quantidades consideráveis de líquido iônico para se obter os efeitos desejados e normalmente as sínteses são realizados a baixas temperaturas (60-100°C). Após revisão da literatura, não foram encontrados estudos mostrando a aplicação de líquidos iônicos no processo sol-gel assistido por autoclave proposto por Graetzel, tampouco sobre as diferentes propriedades ópticas, elétricas e estruturais (defeitos, tamanho de cristalitos) dos materiais obtidos com uma presença de líquido iônico e de seu uso em DSSCs.

Neste trabalho mostra-se à síntese e caracterização de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  utilizando o líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> e posteriormente sua aplicação na montagem de células solares. As nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram caracterizadas por espectroscopia do UV-Vis, MET, BET e difração de raios X. Os dispositivos montados foram caracterizados por curvas de corrente *versus* potencial.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

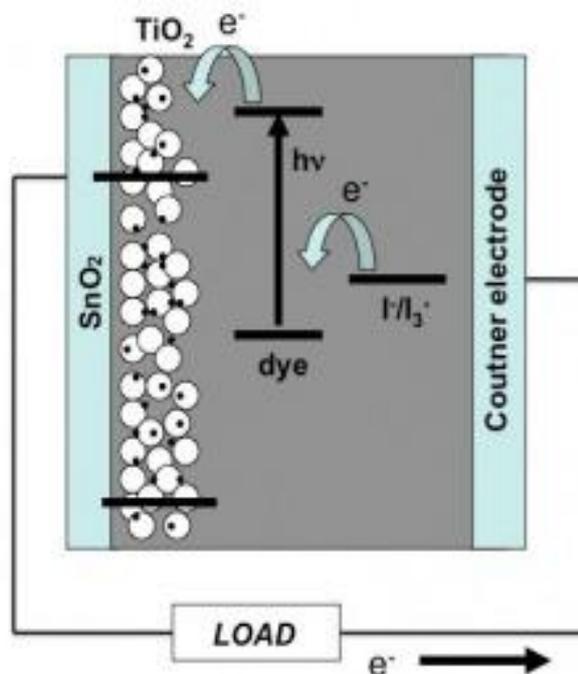
### 2.1. O Efeito Fotovoltaico

A operação das células solares é baseada na habilidade de materiais semicondutores em converter luz incidente diretamente em eletricidade, através do efeito fotovoltaico. Neste processo a luz incidente que atinge a superfície do semicondutor com energia maior ou igual a diferença de energia entre o top da banda de valência e o fundo da banda de condução, resulta na geração de portadores de cargas que são transportados e separados pela estrutura do dispositivo, produzindo corrente elétrica.

### 2.2. Células Solares Sensibilizadas por Corante

As células solares sensibilizadas por corantes têm chamado a atenção desde o trabalho publicado Grätzel em 1991.<sup>1</sup> Até a publicação deste trabalho o processo de sensibilização de semicondutores era conhecido, contudo não resultava em geração eficiente de fotocorrentes, uma vez que a interface sensibilizador/semicondutor era muito pequena, resultando em uma pequena densidade de elétrons fotogerados.<sup>2-5</sup> A grande contribuição de Grätzel foi a utilização de TiO<sub>2</sub> nanoparticulado para obtenção de um filme mesoporoso, que resultou em grandes áreas superfícies (ca. 60 m<sup>2</sup>/g) e permitiu a sensibilização por grandes quantidades de corantes. O aumento no caminho óptico da camada de sensibilizador resultou em uma grande densidade de portadores de carga e portanto, em células solares que alta eficiência de geração de fotocorrente.<sup>6-8</sup> O dispositivo apresenta um arranjo relativamente simples, onde o fotoanodo é constituído por semicondutor transparente (Óxido de estanho dopado com flúor) coberto por um filme mesoporoso de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, com espessura de cerca de 10 micrometros. O Contra eletrodo é constituído por um eletrodo semicondutor transparente coberto com uma camada de nanopartículas de platina, que tem a função de catalisador. Os eletrodos são montados em um arranjo do tipo sanduíche separados por um espaçador de cerca de 15 micrometros. O mecanismo de funcionamento dessas células (Figura 1) é baseado em princípios químicos. Ao absorver luz com energia suficiente para fotoexcitar um elétron do HOMO para LUMO de um sensibilizador (corante), os mesmos são injetados na banda de condução do óxido metálico.

FIGURA 1: Representação dos níveis energéticos e o funcionamento de uma DSSC<sup>6</sup>



Este processo envolve portanto, a oxidação do HOMO e a redução do LUMO, em alguns casos chamado de fotocorrosão. Para evitar a degradação do corante é necessário que um mediador (par redox) promova sua regeneração, doando um elétron para o HOMO do corante. A espécie então oxidada do par redox migra até o catodo onde é reduzida, formando um ciclo.<sup>9</sup> Todo este processo de migração de cargas é dirigido por um campo elétrico dentro do dispositivo.<sup>10-14</sup>

### 2.3. Fotoanodo de Semicondutor

O fotoanodo é constituído por semicondutores nanoestruturados podendo ser nanoesferas, nanobastões, nanotubos entre outros, de óxidos metálicos como TiO<sub>2</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Na última década a busca por dispositivos que apresentam ótimas propriedades elétricas como zero resistência em série e resistência paralela infinita, tem resultado no estudo sistemático de nanoestruturas apresentando vários formatos, contudo a melhor relação entre geração de fotocorrente e condutividade tem sido obtida pela combinação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> de 20 nm aproximadamente esféricas e nanopartículas de TiO<sub>2</sub> de 400 nm que tem a função de aumentar o espalhamento de luz. Nestes filmes mesoporosos as nanopartículas são interconectadas em uma rede tridimensional que permite a condução eletrônica e ao mesmo tempo permite a permeação do par redox.<sup>15-17</sup>

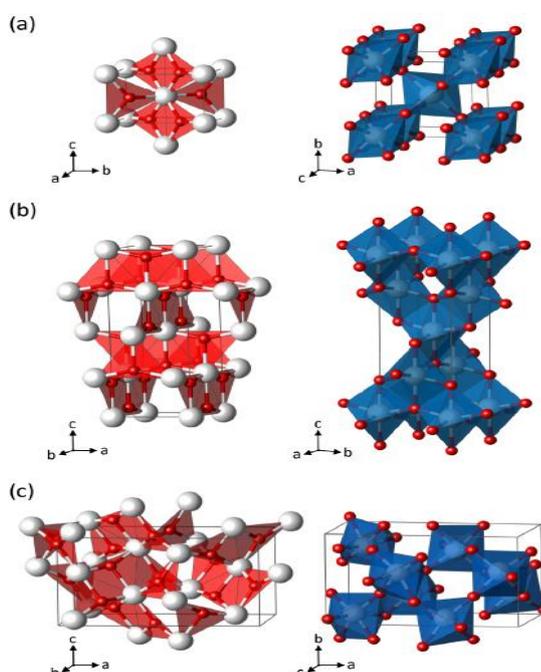
## 2.4. Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)

Entre os óxidos nanocristalinos o TiO<sub>2</sub> tem sido mais estudado devido a propriedades como a posição da banda de condução, que propicia para a injeção de elétrons de complexos de rutênio. A fase rutilo é a preferida na indústria de pigmentos, pois espalha a luz de maneira mais eficiente e é mais estável e durável que os pigmentos à base da fase anatase. De acordo com a literatura a fase rutilo é a termodinamicamente mais estável, contudo a fase anatase apresenta maior condutividade e menor recombinação dos portadores de carga, sendo portanto mais utilizada para aplicação em células solares.<sup>18-21</sup>

### 2.4.1. Propriedades Estruturais do TiO<sub>2</sub>

O TiO<sub>2</sub> apresenta 3 fases polimórficas principais denominadas brookita, anatase e rutilo, onde podemos observar na Figura 2 as células unitárias características destas três fases. Podemos observar que tais fases são formadas por sítios octaédricos ligeiramente distorcidos de Ti e O com pequenas diferenças no empacotamento dos átomos. Sendo essas diferenças cruciais para as propriedades distintas apresentadas. Dentre estas, podemos destacar as fases anatase e rutilo como as mais estudadas, uma vez que são as mais comumente sintetizadas em laboratório e com maior aplicação fotocatalítica.<sup>22,23</sup>

FIGURA 2: Células unitárias das fases rutilo (a) anatase (b) e brookita (c).<sup>24</sup>



#### 2.4.2. Estabilidade termodinâmica do $\text{TiO}_2$

Normalmente a fase anatase é a fase mais produzida através de rotas hidrotérmicas, contudo em alguns processos é observada a formação de pequenas quantidades de brookita e/ou rutilo. De acordo com a literatura, a fase rutilo é a termodinamicamente mais estável e as fases brookita e anatase podem ser transformadas irreversivelmente em rutilo.<sup>25,26</sup> Trabalhos experimentais descritos na literatura mostram que essa estabilidade apresenta dependência com o tamanho da nanopartícula. É observado que em partículas menores que 10 nm a fase mais estável é a anatase, para tamanhos entre 11-35 nm a fase mais estável é a brookita e acima de 35 nm é a fase rutilo. Devido a esta relação entre a estabilidade da fase polimórfica com o tamanho de cristalito, nanopartículas na fase anatase são raramente obtidas com tamanhos maiores que 35 nm enquanto nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na fase rutilo são raramente observadas com dimensões menores que 35 nm. A explicação para essa dependência vem da relação entre a contribuição da energia de superfície e a energia do bulk do material, para a estabilidade do sistema. A diminuição do tamanho resulta em um aumento da razão superfície/volume tornando a energia superficial um fator mais importante para a energia termodinâmica total da partícula.<sup>27-30</sup>

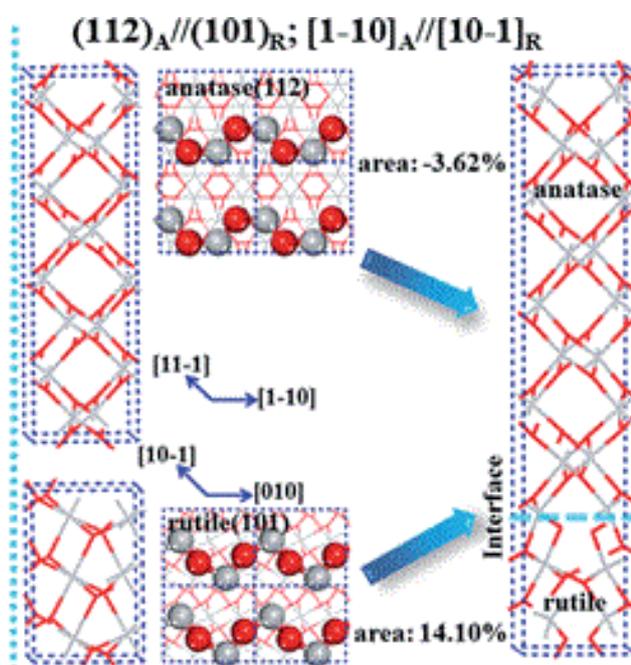
#### 2.4.3. Transição de fase

A explicação para o mecanismo envolvido na transição entre as fases anatase-rutilo não é trivial, sendo pouco abordado ou discutido na literatura. Esta transição de fase não ocorre em uma temperatura específica, sendo observada em uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 400 e 1200 °C. De um modo geral, se encontra uma série de fatores que são discutidos como fatores que favorecem ou inibem a transição. Este processo é considerado reconstrutivo; primeiro ocorre a ruptura das ligações Ti-O na fase anatase, seguido pelo rearranjo dos átomos e a formação de novas ligações Ti-O na fase rutilo.<sup>31</sup> Este processo tem como início de nucleação do rutilo no plano (112) da anatase formando o plano (100) da rutilo.<sup>32</sup> Vários estudos teóricos e experimentais mostram que a presença de defeitos na fase anatase favorece esta transição de fase.<sup>33-35</sup>

Em geral a transformação de fase anatase-rutilo é influenciada pelo método de preparação da amostra, presença de impurezas ou dopantes, defeitos no retículo cristalino e pela atmosfera presente durante a transformação.<sup>36</sup> A energia necessária

para promover a quebra das ligações Ti-O tem forte dependência com a dopagem e quantidade de defeitos no TiO<sub>2</sub>. Alguns dopantes aumentam a estabilidade das ligações Ti-O da fase anatase, sendo necessária uma maior energia para promover a quebra das ligações, iniciando o processo de transição.<sup>37-40</sup>

FIGURA 3: Representação da interface anatase-rutilo onde inicia a nucleação da fase rutilo<sup>32</sup>



Analogamente, outros dopantes desestabilizam o retículo cristalino, favorecendo a etapa inicial da transição.<sup>41</sup> Quanto aos defeitos no retículo cristalino, como defeitos de vacância e defeitos intersticiais, a literatura descreve apenas que sistemas com maior concentração de defeitos nos retículos cristalinos, resultam em menor energia necessária para a transição, ou seja, defeitos favorecem a formação da fase rutilo.<sup>33,42,43</sup>

#### 2.4.4. Propriedades ópticas

O TiO<sub>2</sub> apresenta uma transição eletrônica de banda proibida direta para a fase rutilo e um indireta para a fase anatase. A transição direta é característica do alinhamento do máximo da banda de valência com o mínimo da banda de condução. Dessa forma o elétron é excitado do topo da banda de valência efetuando uma

transição direta para a banda de condução. Quando as posições entre o máximo da banda valência e o mínimo da banda de condução não estão alinhados, ocorre uma transição indireta. Para completar a transição indireta o elétron precisa da contribuição de um fônon, na forma de absorção ou a emissão desse fônon.<sup>44-46</sup>

Na Figura 4 são representados os processos de recombinação de carga para processos de transição direta e indireta. Quando os elétrons fotoexcitados retornam para a banda de valência do semicondutor, recombinando com os orbitais vazios (buracos) o excesso de energia é emitido na forma de fótons. Adicionalmente os elétrons excitados precisam obedecer as regras de seleção para transição conservando seu momento, de acordo com a Equação 1:

$$E_{gap} = \frac{h}{2\pi} \omega_{\text{foton}} \quad \text{Equação 1}$$

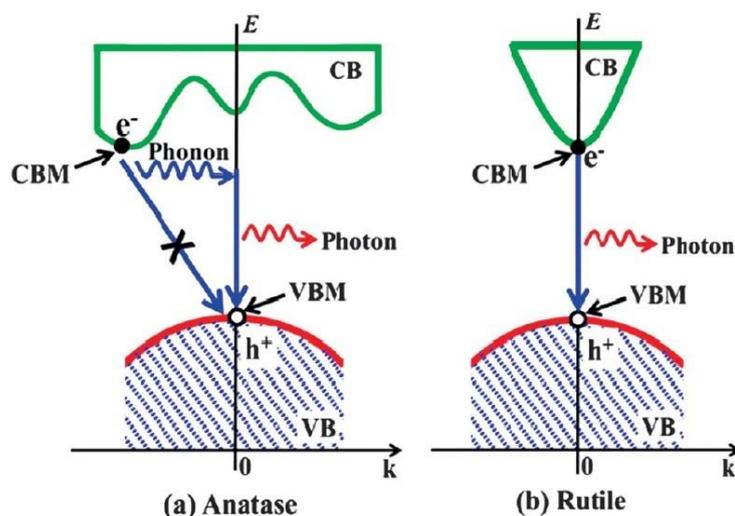
Esta equação pode ser rescrita em termos dos vetores de onda dos elétrons na banda de condução e na banda de valência Equação 2.

$$\frac{h}{2\pi} k'_e - \frac{h}{2\pi} k_e = \frac{+}{-} \frac{h}{2\pi} q_{\text{foton}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde o termo  $h/2\pi$  é a constante de Planck reduzida ou também chamada de constante de Dirac,  $E_{gap}$  é a energia de *gap* do semicondutor e  $\omega_{\text{foton}}$  é a frequência angular do fóton,  $k'_e$  e  $k_e$  são os vetores de onda dos elétrons na banda de valência e na banda de condução e  $q_{\text{foton}}$  é o vetor de onda do fóton.

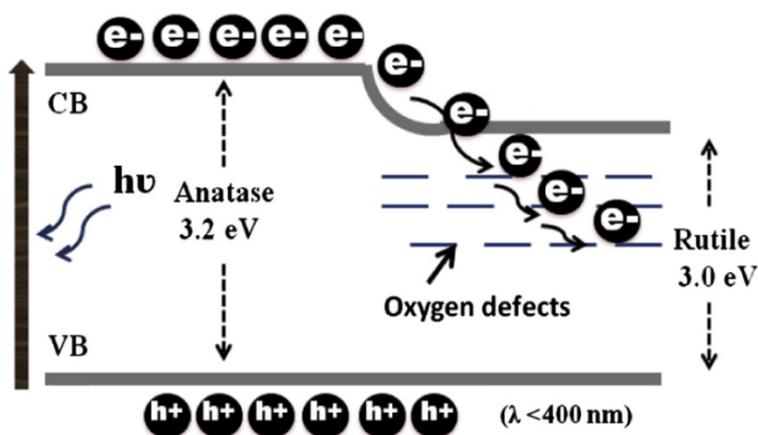
Nas fases rutilo e brookita um elétron fotoexcitado só emite um fóton ao se recombinar por transição direta com a banda de valência porque os vetores de onda dos elétrons na banda de valência e na banda de condução são iguais. Contudo na fase anatase os vetores de onda dos elétrons na banda de valência e na banda de condução não são iguais, portanto a recombinação direta só ocorre se for assistida por um fóton, ou seja deve ocorrer a absorção de um fóton para levar o elétron da banda de condução da forma anatase para um estado onde a recombinação direta seria possível, tornando esta recombinação impossível/improvável.<sup>46</sup>

FIGURA 4: Comparação dos processos de recombinação da fotogeração de elétrons e buracos para gap indireto da anatase (a) e direto para rutilo (b).<sup>46</sup>



Como observado na Figura 5, a fase rutilo está 0,2 eV abaixo da posição da banda de condução da fase anatase, dessa forma, o elétron tem um degrau a mais para se recombinar. Após a sua injeção o elétron idealmente deveria ser conduzido até o eletrodo, porém ele pode recombinar com a fase rutilo, e sequencialmente para o HOMO do corante, diminuindo assim também a eficiência de fotoconversão. Estas características somadas ao menor tempo de elétron no estado excitado e a posição energética da banda de condução da fase rutilo, tornam a fase anatase mais interessante para aplicação em DSSCs que a fase rutilo.<sup>47</sup>

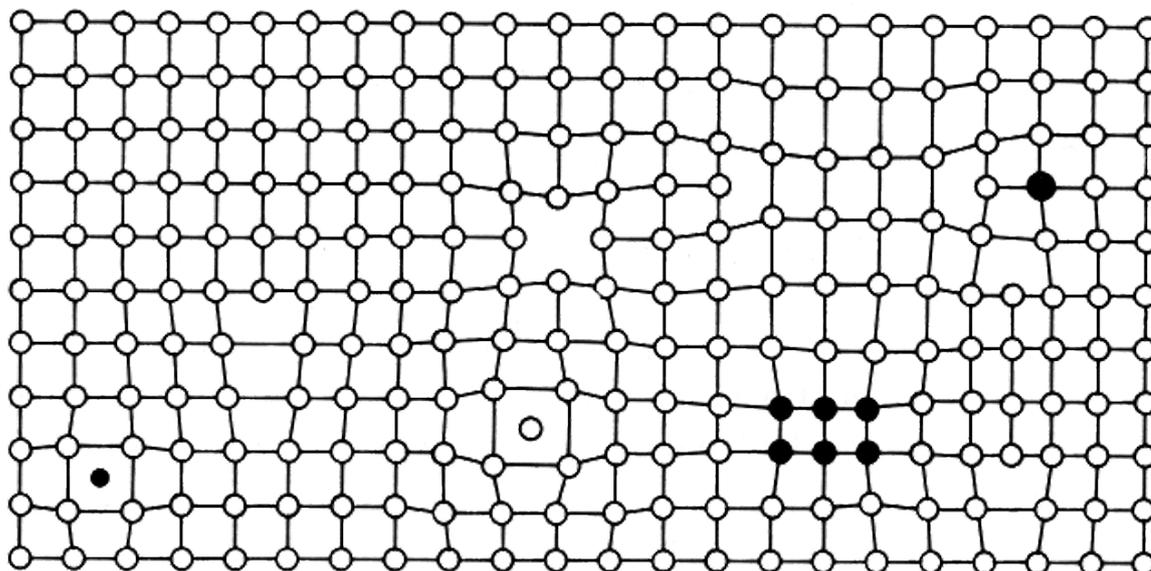
FIGURA 5: Processo de recombinação dos elétrons excitados da fase anatase para a fase rutilo.<sup>47</sup>



## 2.5. Defeitos em Sólidos

Devido a espontaneidade da entropia, sólidos apresentam a tendência termodinâmica em apresentar defeitos, uma vez que até certa concentração a presença de defeitos reduz a energia livre de Gibbs. Se considerarmos um sistema cristalino perfeito e introduzirmos um único defeito na rede, por exemplo uma vacância de oxigênio em um cristal perfeito de  $\text{TiO}_2$ , a formação deste defeito requer uma certa quantidade de energia, contudo ocorre um aumento da variação de entropia devido ao grande número de posições que o defeito pode ocupar. Contudo se considerarmos agora um sistema que apresenta uma concentração significativa de defeitos, vamos dizer 10 %, e aumentarmos ainda mais a quantidade de defeitos, a variação na entropia será mínima porque o novo defeito não tem tantos sítios disponíveis. Neste caso, a energia necessária para criar mais defeitos pode ser maior que o ganho em entropia, portanto altas concentrações de defeitos podem não ser estáveis. A Figura 6 mostra exemplos de defeitos em sólido.

FIGURA 6: Esquema representando defeitos em um sólido.<sup>48</sup>



A vacância em um retículo perfeito é chamado de defeito de Schottky, um exemplo deste tipo de defeito é a ausência de átomo ou íon. A estequiometria total do sólido não é afetada pela presença destes defeitos, pois eles ocorrem de igual maneira entre os cátions e ânions, preservando assim o seu balanço de carga. Defeitos pontuais no qual um átomo ou íon é deslocado para dentro de um sítio

intersticiais são chamados de defeitos de Frenkel. Por exemplo, no  $\text{TiO}_2$ , os átomos de oxigênio ocupam sítios octaédricos contido em algumas condições o octaedro fica distorcido. Estes defeitos também não afetam a estequiometria da amostra. Os defeitos de Frenkel são geralmente mais encontrados em estruturas mais abertas onde os números de coordenação são baixos e a estrutura aberta possibilita sítios que acomodam átomos intersticiais.

Outro exemplo de defeito é resultante da troca de átomos, onde um átomo ocupa a posição de outro no retículo ou um átomo não pertencente a estrutura cristalina ocupam sítios cristalinos na estrutura e são chamados de defeitos substitucionais. Este tipo de defeito é encontrado em processos de dopagem, como a substituição de átomos de oxigênio por átomos de nitrogênio em nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

## 2.6. Parâmetros elétricos de uma célula solar

### 2.6.1. Curvas de Corrente versus Potencial

Os parâmetros elétricos de uma célula solar podem ser obtidos através de curvas de corrente *versus* potencial. Para entender a medida de corrente versus potencial podemos considerar o comportamento de um diodo no escuro: Quando aplicamos potencial a um diodo no escuro, a barreira de potencial pode ser vencida e elétrons vão fluir através do diodo, para gerar a corrente os elétrons devem se recombinar em algum ponto da célula. A curva de corrente versus potencial é descrita através da equação de Shockley para um diodo. Sob iluminação a geração de energia ocorre dentro da célula e a direção da corrente é invertida em comparação a um diodo no escuro. Como a densidade de portadores de carga aumentam exponencialmente do potencial aplicado, observamos o comportamento retificador da célula. A diferença de potencial entre os dois contatos (eletrodos) é igual a separação das energias dos níveis de quasi-fermi (energia dos elétrons e buracos moveis). A célula solar produz o máximo de fotocorrente quando não houver uma diferença de potencial no circuito, ou seja, em condição de curto-circuito ( $I_{sc}$ ). Seguindo o mesmo raciocínio a voltagem máxima é obtida quando a corrente é zero, sendo chamado de potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ). O controle da eficiência da célula solar pode ser obtido através de outros parâmetros que também são extraídos

da curva  $I/V$ , como a potência máxima ( $P_{\max}$ ), potência teórica ( $P_{\text{th}}$ ), fator de preenchimento (FF) e eficiência ( $\eta$ ) que é calculada através da Equação 3.

$$\eta = P_{\max}/\text{Irradiância (mW.cm}^{-2}\text{)} \quad \text{Equação 3}$$

A corrente gerada pela célula solar ( $I$ ) é determinada pela subtração da corrente gerada pela luz ( $I_L$ ) da corrente do diodo no escuro ( $I_E$ ) Equação 4.  $R_s$  é a resistência em série,  $R_l$  é a resistência da carga externa. A corrente que passa pela carga é dada pela Equação 5.

$$I = I_L - I_E \quad \text{Equação 4}$$

$$I = I_L - I_o \left[ \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad \text{Equação 5}$$

O potencial de circuito aberto é definido pela Equação 6.

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left[ \left( \frac{I_L}{I_o} \right) + 1 \right] \quad \text{Equação 6}$$

A potência máxima,  $P_{\max}$ , produzida pelo dispositivo é alcançada quando a resistência externa se iguala à resistência interna da célula solar, ou seja, o produto de corrente *versus* potencial é máximo. Este ponto corresponde à corrente máxima ( $I_m$ ) e o potencial máximo ( $V_m$ ). Definimos o fator de preenchimento, FF, Equação 7, como a razão entre a potência produzida pela célula solar e a potência teórica,  $P_{\text{th}}$ , quanto mais a curva  $I/V$  se aproxima da forma retangular, maior é a potência máxima e a eficiência.

$$\text{FF} = \frac{P_{\max}}{P_{\text{th}}} = \frac{I_m \times V_m}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Equação 7}$$

A eficiência de conversão de energia solar em eletricidade para uma célula solar,  $\eta$ , é definida como potência gerada no ponto máximo,  $P_{\max}$ , em condições padrão bem

definidas, dividida pela potência da radiação incidente, Equação 8. As condições mais frequentes são de irradiância  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , espectro de referência AM 1.5 e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

$$\eta = \left( \frac{P_{\max}}{\text{Irradiância} \times \text{Área}} \right) \times 100\% \quad \text{Equação 8}$$

## 2.7. Fatores que contribuem para diminuição na potência

A recombinação de pares elétron-buraco foto gerados resulta em uma significativa fração da perda de eficiência de células solares. A recombinação ocorre em sítios ocupados por impurezas, em defeitos da própria estrutura cristalina e na superfície do semicondutor. As impurezas assim como os defeitos originam níveis de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, agindo como armadilhas para o elétron foto gerado aumentando a recombinação. Esta recombinação reduz tanto a voltagem como a corrente de saída em uma célula. A deposição de camadas de passivação de óxidos com grandes energias de *gap* tem resultado na diminuição das taxas de recombinação. Outra fonte de perda está na razão entre o número de portadores foto gerados e o número de portadores que atingem a junção e são coletados para o circuito externo. Em materiais cristalinos as propriedades de transporte são boas e o transporte dos portadores é muito efetivo. Em filmes policristalinos e amorfos, entretanto, a perda no transporte é muito grande devido à presença de contornos de grãos e uma estrutura não organizada, respectivamente. Uma forma de otimizar a absorção de luz é encontrada nas células solares tipo “*tandem*”. Estas apresentam maior eficiência ( $\sim 30 \%$ ) pois são constituídas de várias células empilhadas, cada uma operando de acordo com os princípios já descritos. A primeira célula deve apresentar um SC com alto  $E_g$  e converter a radiação mais energética (menor comprimento de onda). A luz transmitida é então convertida pela célula imediatamente abaixo.

O aumento da temperatura aumenta a corrente de saturação ou corrente de escuro,  $I_0$  e, de acordo com a Equação 6, reduz o valor de  $V_{oc}$ .

A transmissão da corrente elétrica produzida por uma célula solar também envolve perdas ôhmicas. A resistência em série afeta o desempenho da célula, principalmente

pela redução do fator de preenchimento. Deste modo as Equações 5 e 6 podem ser modificadas pela adição de  $R_s$ , resultando nas Equações 9 e 10.

$$I = I_L - I_o \left[ \exp \left( \frac{e(V + I_L R_s)}{mk_B T} \right) - 1 \right] \quad \text{Equação 9}$$

$$V_{oc} = \frac{mk_B T}{e} \ln \left[ \frac{I_L}{I_o} + 1 \right] \quad \text{Equação 10}$$

### 3. OBJETIVO

#### Objetivo Geral

Obter nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que apresentem pequena densidade de defeitos, resultando na diminuição de recombinação dos portadores de carga e portanto em dispositivos com maior eficiência de geração de fotocorrente.

#### Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  utilizando diferentes concentrações do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub>.
- ✓ Estudar o efeito do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> na morfologia das nanopartículas;
- ✓ Estudar o efeito do líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> nas propriedades óticas, elétricas e estruturais das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ;
- ✓ Montar e caracterizar células solares sensibilizadas por corante e avaliar o efeito do líquido iônico na eficiência do dispositivo.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Síntese das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram preparadas seguindo-se a metodologia descrita em literatura,<sup>49</sup> em 15,64 mL de isopropóxido de titânio 97% foi adicionado gota à gota 5,72 mL de uma solução de ácido acético glacial à temperatura ambiente, sob vigorosa agitação por 15 minutos. Esta solução é vertida em 72,5 mL de água, sob agitação, resultando na formação de um precipitado branco. Após 1 hora de agitação, adiciona-se, por gotejamento, 1 mL de ácido nítrico 63% (HNO<sub>3</sub> 63%) à solução que é aquecida a 78°C por 8 horas, sob forte agitação para que ocorra a peptização.

O crescimento das nanopartículas com cerca de 15 nm de diâmetro é obtido em um sistema de autoclave à 230°C por 12 horas. A dispersão de nanopartículas é obtida é centrifugada e lavada com etanol anidro para remover o excesso de ácido e água. Após estes ciclos de centrifugação, obtém-se um precipitado de 40% de TiO<sub>2</sub> em etanol. As amostras obtidas neste procedimento serão nomeadas de TiO<sub>2</sub> padrão. As amostras que foram obtidas com líquido iônico, adicionado durante a etapa que envolve a reação entre o isopropóxido de titânio e o ácido acético, foram nomeadas TiO<sub>2</sub>/IL 1% e TiO<sub>2</sub>/IL 10% respectivamente.

### 4.2. Obtenção da pasta de TiO<sub>2</sub>

Para cada grama de TiO<sub>2</sub>, prepara-se uma solução com 0,22 g de etil-celulose 5-15 mPAS, 0,18 g de etil-celulose 30-60 mPAS, solubilizados em 3 mL de etanol anidro. Após a total solubilização das etil-celulose, adiciona-se 3,3 mL de tolueno a esta solução. A solução de etil-celulose é adicionada no TiO<sub>2</sub> concentrado obtido anteriormente e homogeneizado, adiciona-se 2,8 mL de Terpeneol. A pasta então é agitada em ultrassom à 70°C até resultar em 25% de TiO<sub>2</sub> em massa.

### 4.3. Isotermas de adsorção-desorção de N<sub>2</sub>

Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio foram obtidas em um equipamento Micromeritics 2010 *Instrument Corporation*. Antes das análises as amostras foram degaseadas a 130°C durante 12 horas. Áreas de superfície foram

determinadas através do método de BET e a distribuição de tamanho de poro foi obtida usando o método de BJH.

#### 4.4. Microscopia eletrônica de transmissão

O tamanho e a morfologia das nanopartículas antes de tratamento térmico foram observados por microscopia eletrônica de transmissão, em um equipamento Libra Zeiss 120 e um Philips CM300.

#### 4.5. Espectroscopia de absorção por UV-Visível

Foram obtidos espectros de absorção das amostras pelo modo de refletância difusa em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450PC com esfera integradora ISR-2200, a temperatura de ambiente. As energias de *gap* para as transições direta e indireta foram determinadas através de espectros de  $(\alpha h\nu)^{1/m}$  em função da energia da radiação incidente ( $h\nu$ ), obtidos aplicando-se a equação de Tauc.<sup>19-21</sup> Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $m = 1/2$  para transição direta e  $m=2$  para transição indireta.

#### 4.6. Difração de raios X

Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Siemens D-500. Os dados foram obtidos com radiação  $K\alpha$  de Cu, com comprimento de onda de 0,15418 nm, com varredura angular de 20° para 90° ( $2\theta$ ).

#### 4.7. Montagem do dispositivo

O substrato de FTO limpo, foi imerso em uma solução aquosa de  $TiCl_4$  40 mM, à 70°C por 30 minutos para a formação de uma fina camada de bloqueio. Esta camada foi sinterizada à 400°C em um forno tubular por 30 minutos. A pasta de nanopartículas de  $TiO_2$  depositada por serigrafia, foi aquecida em chapa de aquecimento a 125°C por 10 minutos, seguido de aquecimento em forno tubular a temperatura máxima de 525 °C. Após sinterização, o filme mesoporoso de  $TiO_2$  foi imerso em solução de  $TiCl_4$  40 mM, a 70 °C por 30 minutos. O eletrodo foi lavado com etanol anidro para a remoção de excesso de  $TiCl_4$ , e aquecido a 400°C por 30 minutos. O filme mesoporoso foi imerso em uma solução 5 mM do corante N719,

corante comercial de rutênio amplamente empregado nessa linha de pesquisa, do por 24 horas.

O contra-eletrodo foi obtido através da deposição de ácido cloroplático sobre a superfície do FTO, levado ao forno à 400°C por 30 minutos para formação de nanopartículas de platina e para a ativação da atividade catalítica.

O dispositivo foi selado, utilizando-se um espaçador com espessura de 25 µm (Meltonix). Após a selagem, 30 µL do eletrólito contendo 0,03 M de I<sub>2</sub>, 0,6 M de BMI.I, 0,1 M de tiocianato de guanidina, 0,5 M de 4-tertbutilpiridina, em acetonitrila/valeronitrila 85:15 V/V, foi injetada no dispositivo.

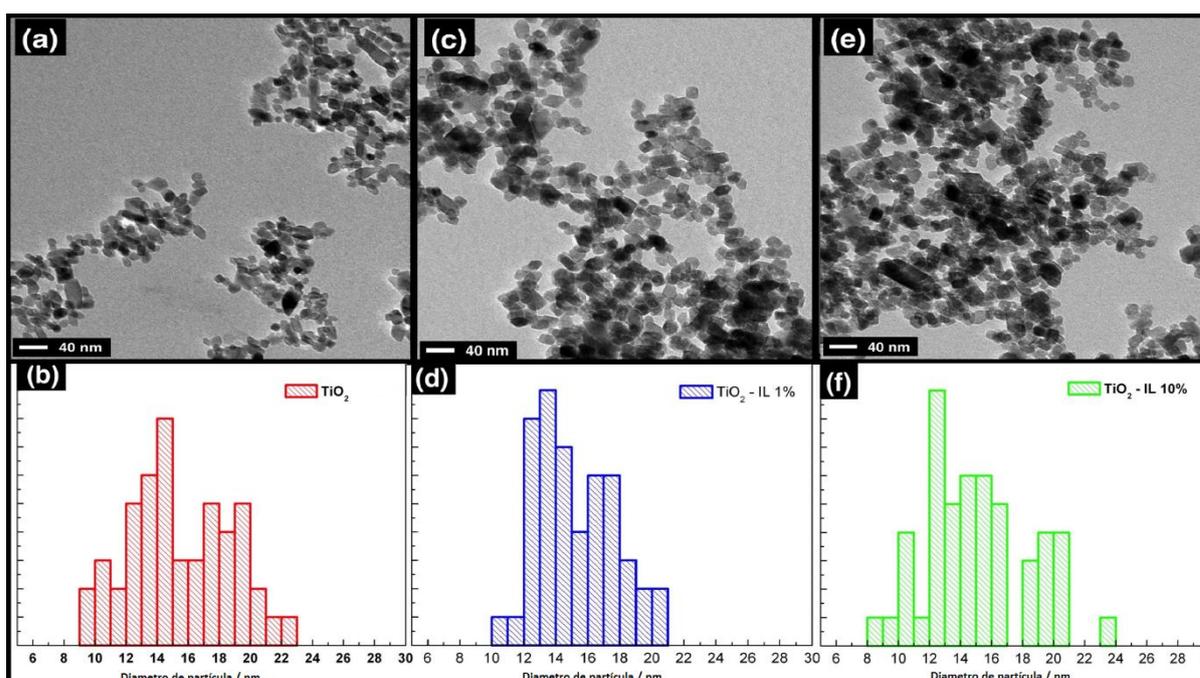
#### 4.8 Caracterização do dispositivo

O desempenho das células solares foi avaliado através de medidas de corrente *versus* potencial. As medidas foram realizadas em sistema da Oriel constituído por uma lâmpada de xenônio de 300 W, com uma intensidade de luz incidente de 100 mW/cm<sup>2</sup>, alimentada por uma fonte modelo 66485. As medidas de intensidade luminosa foram obtidas através de um fotodiodo, modelo 71648-71608. Os valores de corrente e voltagem foram registrados por um picoamperímetro Keithley modelo 2410-c.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 7 mostra as imagens obtidas pela análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Nas Figuras 7(a), (c) e (e) são mostrados as imagens obtidas em baixa-resolução para as amostras de  $\text{TiO}_2$  padrão,  $\text{TiO}_2/\text{IL}$  1% e  $\text{TiO}_2/\text{IL}$  10%, respectivamente. Pode-se observar que todas as amostras apresentam formato similar, que não depende da presença do líquido iônico durante a síntese. Os histogramas das respectivas amostras (Figuras 7(b), (d) e (f)) apresentam a distribuição média de tamanho de 16,3 nm, 15,2 nm e 15,1 nm para as amostras de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  IL 1% e  $\text{TiO}_2$  IL10%.

FIGURA 7: Imagens de MET e distribuição de diâmetro de partículas para as amostras de  $\text{TiO}_2$  (a,b),  $\text{TiO}_2/\text{IL}$  1% (c,d) e  $\text{TiO}_2/\text{IL}$  10% (e,f).

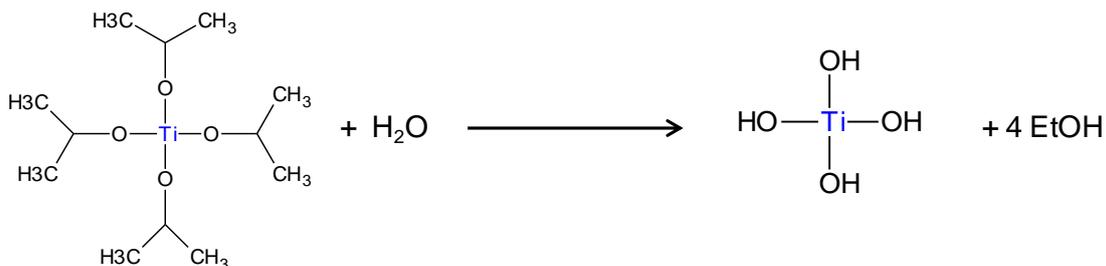


Com o objetivo de avaliar a contribuição do líquido iônico para formação das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram analisadas amostras coletadas durante o processo de síntese, logo ao final da etapa de peptização. Utilizando rotas hidrotérmicas convencionais para síntese de  $\text{TiO}_2$  através da utilização de isopropóxido de titânio, o processo de síntese se inicia pela hidrólise do isopropóxido formando  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , posteriormente esta base metálica se condensa formando grandes aglomerados que são peptizados com auxílio de  $\text{HNO}_3$  (Figura 8). As nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  são

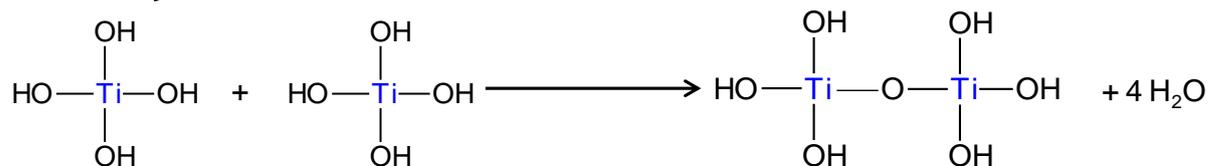
formadas somente quando dispersão dos policondensados é aquecida em autoclave a temperatura de cerca de 200 °C.

FIGURA 8: Mecanismo de hidrólise do isopropóxido de titânio seguido por condensação.

#### Hidrólise

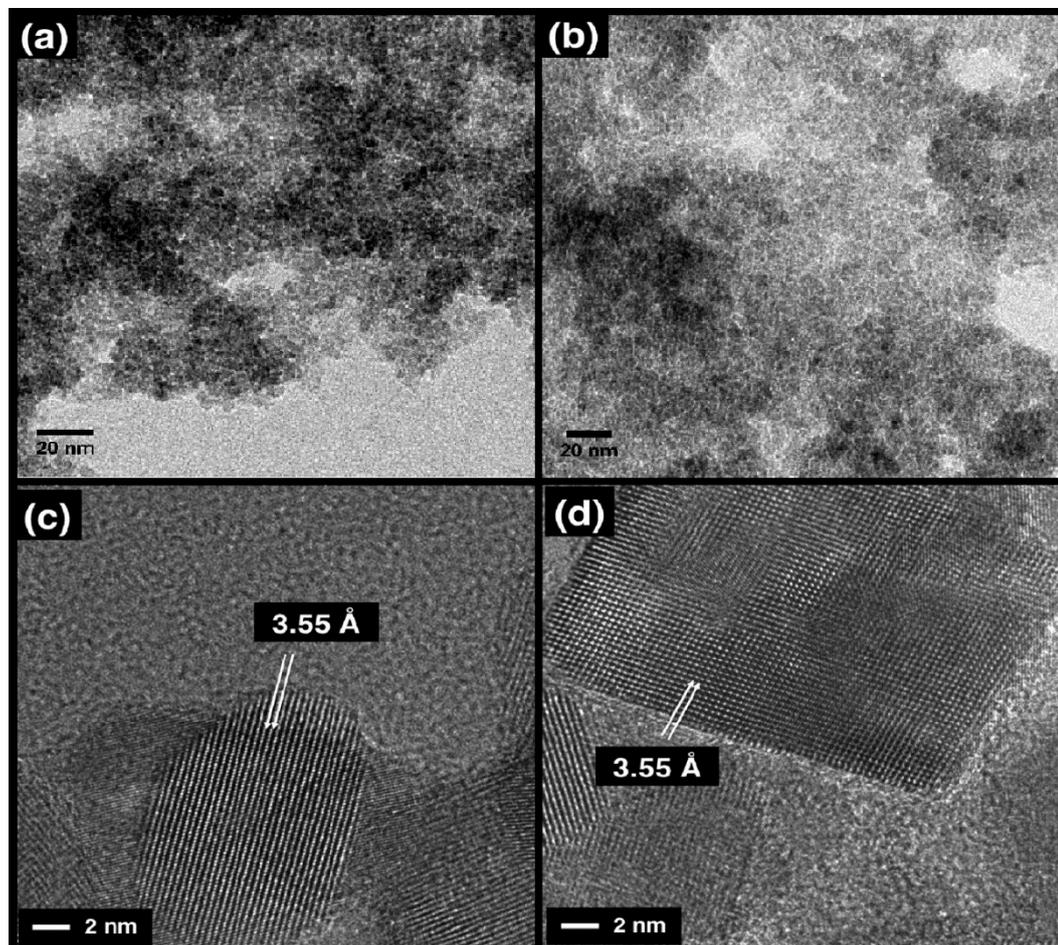


#### Condensação



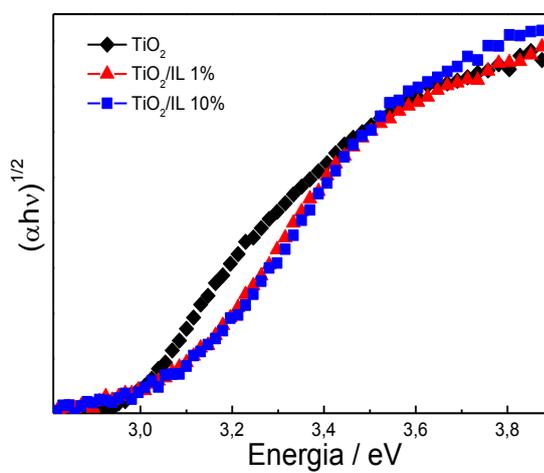
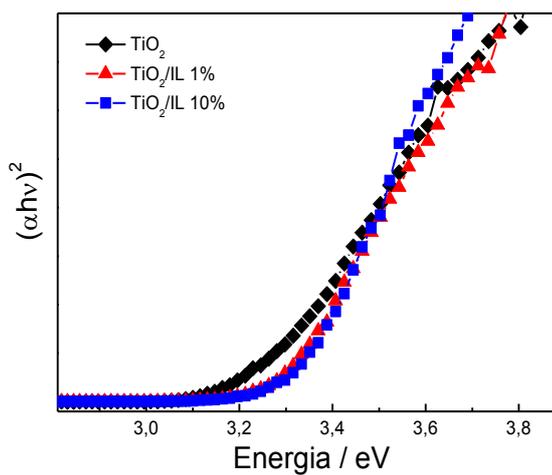
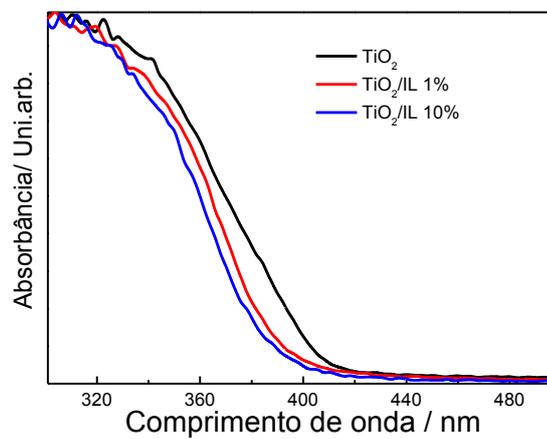
Um resultado interessante observado nas Figuras 9a e 9b foi a formação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com cerca de 5 nm quando se adicionou líquido iônico na síntese ( $\text{TiO}_2/\text{IL}$  1% e  $\text{TiO}_2/\text{IL}$  10%). Este resultado mostra que a presença do líquido iônico promove a formação das nanopartículas em uma menor temperatura, cerca de 80 °C. Nas Figuras 9c e 9d são apresentadas as imagens de MET de alta resolução das amostras de  $\text{TiO}_2/\text{IL}$  1% (c) e  $\text{TiO}_2/\text{IL}$  10% (d), obtidas após a etapa de autoclave. Podem ser observados os planos interplanares nas nanopartículas com distância de  $3.55 \text{ \AA} \pm 1\%$  característico do plano [101] da fase anatase (JCPDS # 84-1286; CIF # 20-2243).

FIGURA 9: Imagens de TEM para as amostras de TiO<sub>2</sub>/IL 1%(a) e TiO<sub>2</sub>/IL 10% (b) obtidas na etapa de peptização e imagens de alta resolução das amostras de TiO<sub>2</sub>/IL 1%(c) e TiO<sub>2</sub>/IL 10% (d) após a etapa de autoclave.



A Figura 10 mostra os espectros de absorção das amostras de TiO<sub>2</sub> padrão, TiO<sub>2</sub>/IL1% e TiO<sub>2</sub>/IL10% calcinadas em rampa de sinterização a uma temperatura de 525°C. Pode se observar que a utilização do líquido iônico resulta em um pequeno deslocamento da banda de absorção para regiões de maior energia, observadas em cerca de 400 nm, 395 nm e 390 nm para as amostras de TiO<sub>2</sub> padrão, TiO<sub>2</sub>/IL1% e TiO<sub>2</sub>/IL10% respectivamente. Adicionalmente, é observado que este deslocamento depende da concentração do líquido iônico utilizado na síntese. Considerando as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, onde a pequena variação de tamanho não é suficiente para resultar neste deslocamento da borda de absorção, sugerimos que este resultado está relacionado com a diferente concentração de defeitos na estrutura cristalina das amostras.

FIGURA 10: Espectros de absorbância (a) e transição indireta (b) e indireta (c) das amostras calcinadas a 525°C, temperatura de montagem do dispositivo, aplicando a equação de Tauc.



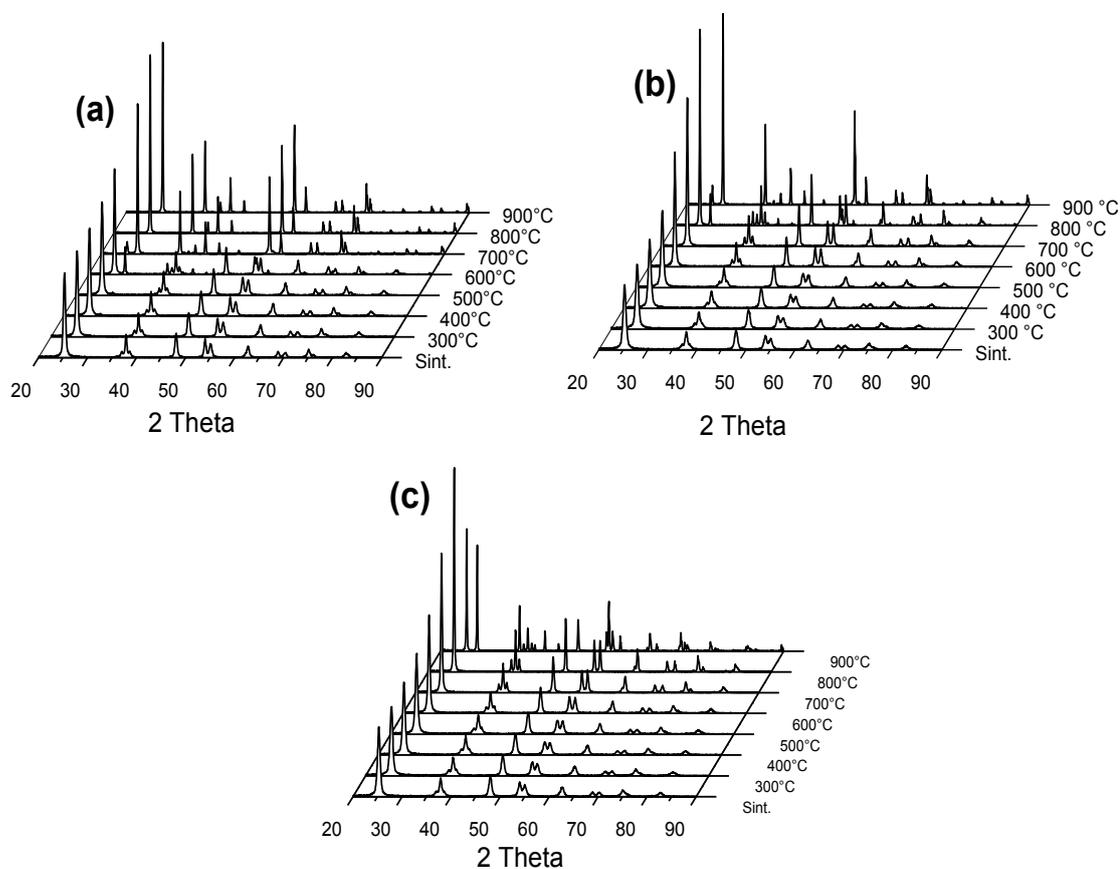
A Tabela 1 apresenta os valores de  $E_{\text{gap}}$  para transição direta e indireta.<sup>46</sup> Como discutido na seção *Revisão Bibliográfica* processos de dopagem tipo Schottky, Frenkel ou substitucionais resultam na geração de defeitos na estrutura cristalina dos sólidos. Considerando materiais semicondutores, estes defeitos resultam na formação de estados intermediários de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, deslocando assim a banda de absorção para menores energias. Como observado a utilização do líquido iônico resultou em um deslocamento para regiões de maior energia, portanto, sugere-se que este deslocamento é consequência da diminuição na densidade de defeitos.<sup>23,24,51,52</sup>

TABELA 1: Valores para bandgap direto e indireto.

Amostras	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /IL 1%	TiO <sub>2</sub> /IL 10%
Transição direta	3,2	3,3	3,3
Transição indireta	3,0	3,0	3,0

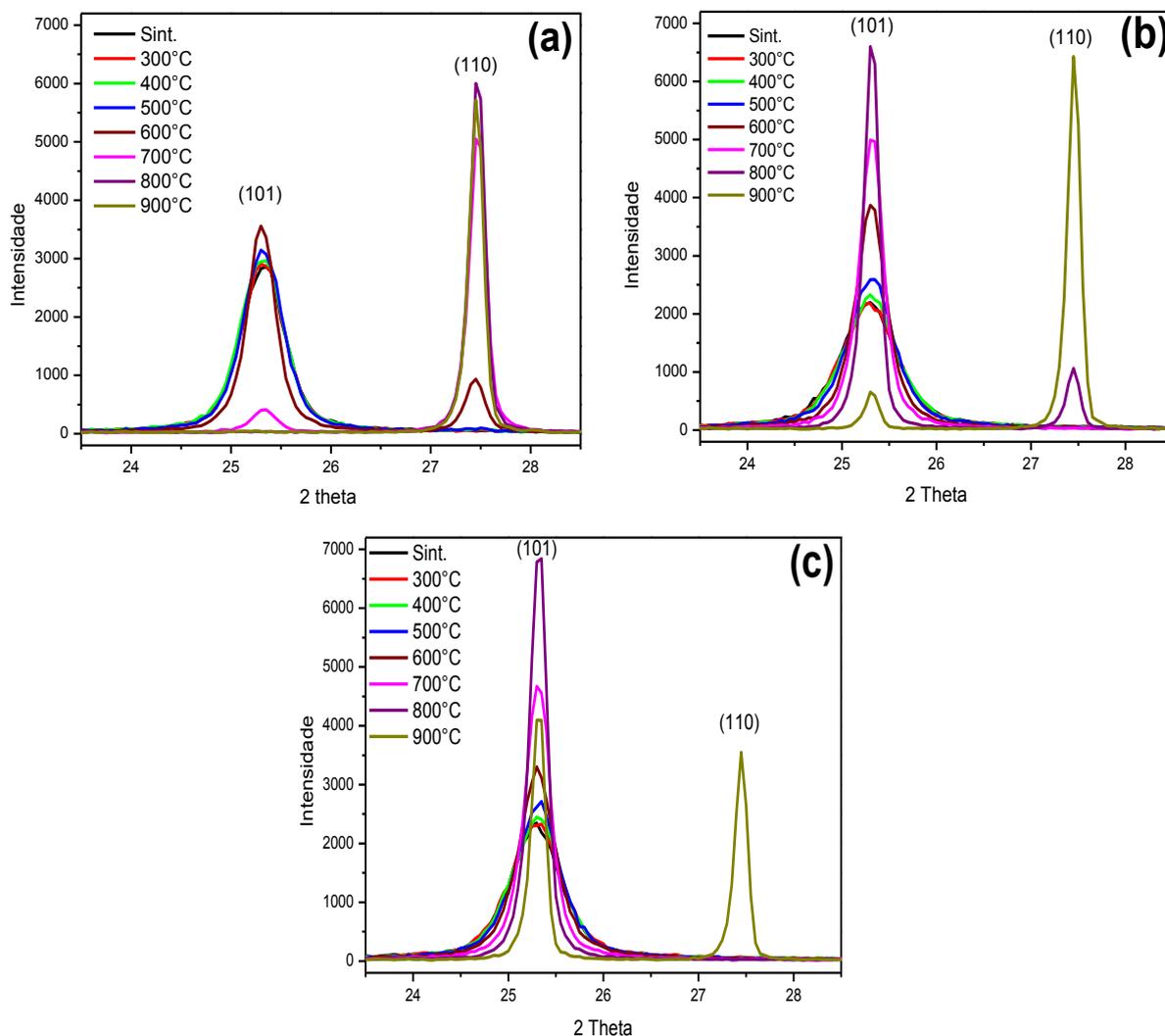
Analisando os difratogramas das amostras sem tratamento térmico e calcinadas por 3 horas de 300°C a 900°C (Figura 11), podemos observar os picos correspondentes às fases anatase (JCPDS # 84-1286; CIF # 20-2243) e rutilo (JCPDS # 76-0649; CIF # 34-372). Pode se observar que a temperatura da transição da fase anatase para rutilo acompanha a quantidade de líquido iônico utilizada na síntese. Para a amostra de TiO<sub>2</sub> o início da transição ocorre entre 500 e 600 °C sendo completa a temperaturas maiores que 700 °C. Para as amostra TiO<sub>2</sub>/IL 1% a transição é observada entre 700 e 800 °C e para TiO<sub>2</sub>/IL 10% a 800 °C. A transição completa não foi observada para as amostras TiO<sub>2</sub>/IL 1% e TiO<sub>2</sub>/IL 10% no intervalo de temperatura estudado.

FIGURA 11: Difratogramas das amostras de  $\text{TiO}_2$  (A),  $\text{TiO}_2/\text{IL}$  1% (B) e  $\text{TiO}_2/\text{IL}$  10% (C) conforme sintetizadas e calcinadas de  $300^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$ .



Analisando somente os dois picos principais correspondentes aos planos (101) da fase anatase em  $25,35^\circ$  e (110) da fase rutilo em  $27,49^\circ$  (Figura 12); antes do início da transição de fase, a medida que aumentamos a temperatura observamos um aumento da intensidade do pico referente a fase anatase que é acompanhado pela diminuição de sua largura. Este comportamento indica um aumento da cristalinidade e do tamanho do cristalito e é mais evidente para as amostras contendo líquido iônico, apresentando ainda uma dependência com a sua concentração. Após o início da transição de fase, podemos observar comportamento similar em relação ao pico referente à fase rutilo.

FIGURA 12: Difratogramas entre 23°-29° para TiO<sub>2</sub> (a), TiO<sub>2</sub>/IL 1% (b) e TiO<sub>2</sub>/IL 10% (c)



Os dados apresentados na Tabela 2 mostram a evolução do tamanho de cristalito que acompanha o aumento da temperatura de calcinação. Analisando o difratograma da amostra de TiO<sub>2</sub> calcinada a 700 °C (temperatura anterior a completa conversão desta amostra para fase rutilo), o tamanho do cristalito referente ao pico (101) da fase anatase é ca. 28 nm. É interessante observar que para as amostras de TiO<sub>2</sub>/IL 1% e TiO<sub>2</sub>/IL 10%, calcinadas a 900 °C (temperatura anterior a completa conversão destas amostras, para fase rutilo), o tamanho dos cristalitos referente ao pico (101) é ca. 47 nm.

Conforme já discutido anteriormente a fase rutilo é a termodinamicamente mais estável, devido a razão entre os átomos presentes na superfície e os átomos presentes no bulk. Contudo, em cristalitos pequenos que apresentam diâmetros

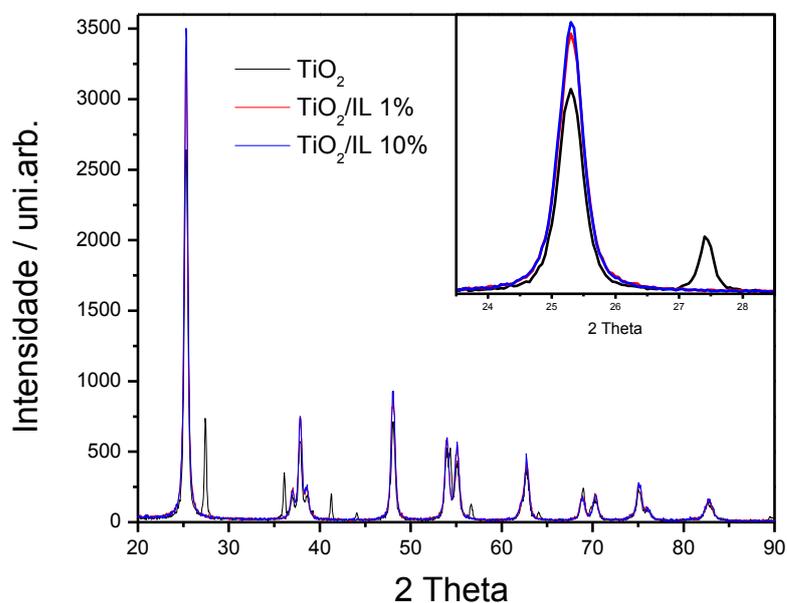
geralmente menores que 35 nm a fase anatase é termodinamicamente mais estável, devido a maior contribuição da energia superficial para a energia total do sistema. Os resultados obtidos neste trabalho corroboram esta tendência: para a amostra de TiO<sub>2</sub> padrão tratada termicamente a 700°C o tamanho do cristalito foi calculado com ca. de 28,2 nm. Contudo para as amostras contendo líquido iônico a presença de cristalinos na fase anatase com diâmetros de aproximadamente 47 nm, demonstra que a fase anatase nestas amostras é termodinamicamente mais estável que no TiO<sub>2</sub> padrão. Considerando que o processo de transição da fase anatase para rutilo é considerado reconstrutivo; ocorrendo a ruptura das ligações Ti-O na fase anatase seguido pelo rearranjo dos átomos e a formação de novas ligações Ti-O na fase rutilo<sup>25,26</sup> e que resultados experimentais e teóricos mostram que este processo é favorecido pela presença de defeitos na estrutura cristalina da fase anatase.<sup>27-29</sup> Os resultados obtidos neste trabalho sugerem fortemente a formação de cristalinos com menor concentração de defeitos devido a presença dos líquidos iônicos.

TABELA 2: Diâmetro de cristalito (nm) das amostras em função da temperatura de calcinação. Calculos realizados através da equação de Scherrer. \*fase rutilo

<b>Temperatura</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub>/IL 1%</b>	<b>TiO<sub>2</sub>/IL 10%</b>
<b>Pós síntese</b>	15,7	11,7	12,8
<b>300°C</b>	16,2	11,7	12,5
<b>400°C</b>	15,7	12,2	13,0
<b>500°C</b>	17,0	14,1	14,4
<b>600°C</b>	24,4 / 36,2*	20,8	17,6
<b>700°C</b>	28,2 / 43,0*	27,4	25,2
<b>800°C</b>	--- / 45,9*	42,8 / 49,5*	37,6
<b>900°C</b>	--- / 46,0*	47,6 / 49,9*	47,5 / 51,5*

Esta sugestão é também suportada pela contribuição da entropia para a energia livre de Gibbs, onde cristais que se formam a temperaturas menores apresentam menor concentração de defeitos, e como observado através das análises de MET, devido a presença dos líquidos iônicos a formação da fase anatase teve início a 80 °C, contudo na amostra de TiO<sub>2</sub> padrão foi necessário o aquecimento em autoclave a cerca de 230 °C.<sup>53</sup>

FIGURA 13: Difratogramas das amostras obtidas nas condições normalmente utilizadas na montagem das células solares (525°C). Inset intervalo de 23,5-28,5 mostrando os picos principais de anatase (25,35°) e rutilo (27,49°).

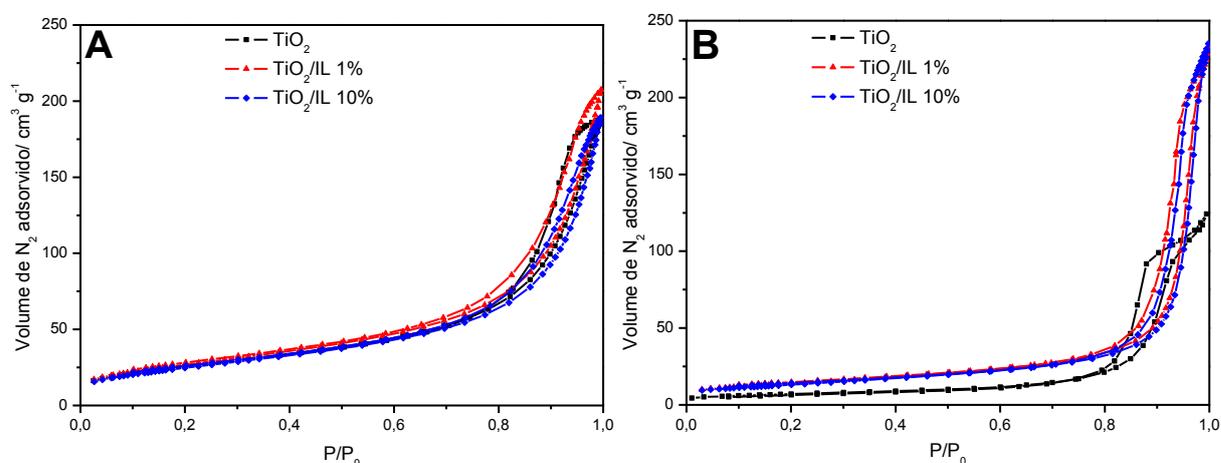


Ao analisar-se os difratogramas apresentados na Figura 13, verifica-se a presença dos picos da anatase e rutilo. Assim como observado no estudo sistemático de temperaturas de tratamento térmico de 300 a 900 °C, é observado a presença da fase rutilo somente na amostra de TiO<sub>2</sub> padrão. Essa maior porcentagem de fase rutilo comparativamente as amostras obtidas com o tratamento térmico de 500 e 600°C (Figura 11) está relacionada ao maior tempo de permanência da amostra na temperatura de 525 °C durante a rampa de calcinação utilizada durante a montagem do dispositivo.<sup>35</sup>

Medidas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (Figura 14) foram realizadas para se obter informações sobre o efeito do líquido iônico na área superficial e no tamanho de poros das partículas. Estes parâmetros são muito importantes para montagem de células solares, uma vez que grandes áreas superficiais permitem a adsorção de maiores quantidades de sensibilizador e portanto um aumento da geração de pares elétron-buraco. As isotermas são do tipo IV com histereses tipo H2, característica de um material mesoporoso, de acordo com classificação Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT). As isotermas das amostras antes e depois da calcinação tratamento mostram semelhança, mas após tratamento diminuindo em quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido pela diminuição da área da superfície. São observadas duas regiões

distintas: a faixa de baixa pressão relativa de 0-0,6 p/p<sup>o</sup>, as isotermas de adsorção indicam uma pequena quantidade de microporos na superfície do TiO<sub>2</sub>. Além disso, a elevada pressão relativa, entre 0,7-1,0 p/p<sup>o</sup> para as amostras antes e de 0,85-1,0 p/p<sup>o</sup> para amostras após tratamento térmico, a curva exibiu um ciclo de histerese, indicando a presença de mesoporos que correspondem aos poros intersticiais entre as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.<sup>54</sup>

FIGURA 14: Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio das amostras antes (A) e depois (B) do tratamento térmico.



A diminuição da área superficial após a calcinação do filme mesoporoso (Tabela 3) é uma desvantagem inerente ao processo de montagem dos dispositivos. O filme precisa ser aquecido a uma temperatura alta o suficiente para promover a sinterização das nanopartículas, formando uma estrutura tridimensional que irá permitir o transporte eletrônico e ao mesmo tempo a permeação das espécies que devem regenerar o sensibilizador. O inconveniente deste processo é o colapso dos poros durante a sinterização, formando aglomerados e resultando em diminuição da área superficial. A Tabela 3 apresenta os dados obtidos a partir dos métodos de BET e BJH. Após calcinação, os resultados indicam claramente que embora todas as amostras apresentem uma diminuição da área de superfície, esta diminuição foi menor nas amostras contendo líquido iônico. Outro resultado interessante foi o aumento do volume de poros e da distribuição de tamanho dos poros nas amostras obtidas com líquidos iônicos.

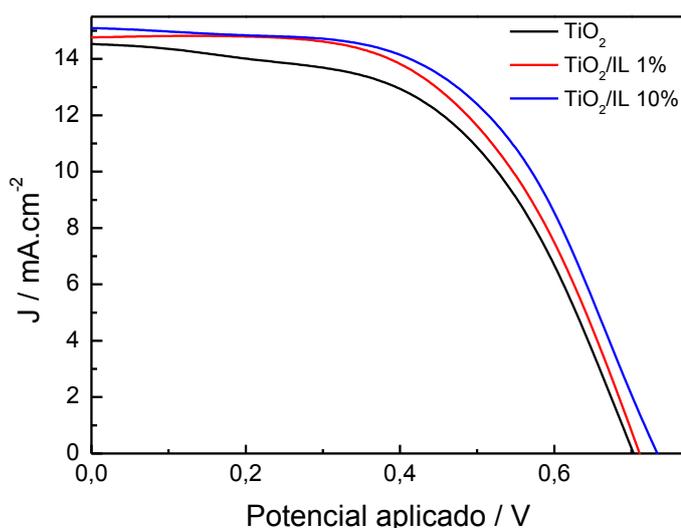
TABELA 3: Valores de área Superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ), volume de poro ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ), diâmetro de poro (nm).

Amostra	Área Superficial	Área Superficial*	Volume de poro	Volume de poro*	Diâmetro de poro	Diâmetro de poro*
TiO <sub>2</sub>	93	25	0,30	0,19	11,7	15,3
TiO <sub>2</sub> /IL 1%	98	49	0,33	0,35	11,4	23,9
TiO <sub>2</sub> /IL 10%	91	47	0,30	0,36	11,5	26,1

\*após tratamento térmico a 525°C.

Este resultado sugere que o líquido iônico forma uma camada protetora nos poros (durante aquecimento em temperaturas menores que sua temperatura de decomposição), impedindo o colapso dos poros. Após sua decomposição os poros ficam livres para adsorver o nitrogênio. A Figura 15 mostra as curvas de corrente versus potencial dos dispositivos montados com o TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/IL1% e TiO<sub>2</sub>/IL10%. Pode-se observar que as amostras apresentam aproximadamente os mesmos valores de fotocorrente, contudo os dispositivos TiO<sub>2</sub>/IL1% e TiO<sub>2</sub>/IL10% apresentam maior potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ).

FIGURA 15: Curvas de corrente versus potencial para TiO<sub>2</sub> padrão, TiO<sub>2</sub>/IL 1% e TiO<sub>2</sub>/IL 10%.



Na Tabela 4 estão apresentados os valores de corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ), potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) obtidos através

das curvas I x V. É possível observar que os dispositivos montados com TiO<sub>2</sub>/IL 1% e TiO<sub>2</sub>/IL 10% apresentam um pequeno aumento no fator de forma, devido a diminuição da resistência em série.

TABELA 4: Parametros elétricos dos dispositivos montados.

<b>Dispositivos</b>	<b>I<sub>sc</sub> (mA)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>I<sub>max</sub> · V<sub>max</sub></b>	<b>FF</b>	<b>η</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	14,50	0,71	5,50	53%	5,50%
<b>TiO<sub>2</sub>/IL 1%</b>	14,75	0,71	5,96	57%	5,96%
<b>TiO<sub>2</sub>/IL 10%</b>	15,12	0,73	6,35	58%	6,35%

A eficiência de fotoconversão (AM 1,5G) dos dispositivos montados com TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/IL 1% e TiO<sub>2</sub>/IL 10% foram de 5,50%, 5,96% e 6,35% respectivamente. De acordo com estes resultados é possível observar um claro aumento da eficiência devido a utilização do líquido iônico, resultando em um aumento de cerca de 15 % para o dispositivo montando com TiO<sub>2</sub>/IL 10%, em relação ao TiO<sub>2</sub> padrão. Este resultado pode ser relacionado a maior área superfície e a menor concentração de defeitos que resulta em maior adsorção de corante e menor taxa de recombinação de cargas.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho mostramos que a presença de líquidos iônicos na síntese de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> resulta na obtenção de um material que apresenta menor concentração de defeitos, maior estabilidade da fase anatase, maior resistência dos poros ao colapso durante o processo de sinterização do filme mesoporoso e finalmente em dispositivos com maior eficiência. A maior estabilidade da fase anatase é de fato um resultado muito interessante, uma vez que estudos experimentais e teóricos mostram que a fase anatase apresenta maior taxa de transporte de carga e menor taxa de recombinação de carga que a fase rutilo. O efeito do líquido iônico no mecanismo de formação das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> precisa ser melhor compreendido através dos fatores que afetam a termodinâmica de sólidos cristalinos, contudo as análises preliminares sugerem que a presença do líquido iônico está mais relacionada com o fator entrópico da reação.

## 7. REFERENCIAS

1. O'Regan, B. & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature* **353**, 737–740 (1991).
2. Funaki, T. *et al.* Cyclometalated Ruthenium(II) Complexes as Near-IR Sensitizers for High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew Chem Int Ed Engl* (2012). doi:10.1002/anie.201108738
3. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510–519 (1961).
4. Schaller, R. D., Sykora, M., Pietryga, J. M. & Klimov, V. I. Seven excitons at a cost of one: Redefining the limits for conversion efficiency of photons into charge carriers. *Nano Lett.* **6**, 424–429 (2006).
5. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* **110**, 6595–6663 (2010).
6. Wu, J. *et al.* Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* (2015). doi:10.1021/cr400675m
7. Mathew, S. *et al.* Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat. Chem.* **6**, 242–7 (2014).
8. Xin, X., He, M., Han, W., Jung, J. & Lin, Z. Cover picture: low-cost copper zinc tin sulfide counter electrodes for high-efficiency dye-sensitized solar cells (angew. Chem. Int. Ed. 49/2011). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **50**, 11541 (2011).
9. Hagfeldt, A. & Grätzel, M. Molecular photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **33**, 269–277 (2000).
10. Wang, P. *et al.* A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte. *Nat. Mater.* **2**, 402–407 (2003).
11. Wang, P. *et al.* Stable new sensitizer with improved light harvesting for nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Adv. Mater.* **16**, 1806–1811 (2004).
12. Wang SM Comte, P Charvet, R Humphry-Baker, R Gratzel, M, P. Z. Enhance the performance of dye-sensitized solar cells by Co-grafting amphiphilic sensitizer and hexadecylmalonic acid on TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **107**, 14341 (2003).
13. La, P. À. & Sciences, F. Alternative Redox Systems for the Dye-Sensitized Solar Cell. **2955**, (2004).

14. Papageorgiou, N. *et al.* The Performance and Stability of Ambient Temperature Molten Salts for Solar Cell Applications. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3099–3108 (1996).
15. Laranjo, M. T. *et al.* TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained by sol-gel method and applied on dye sensitized solar cells. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 273–281 (2014). doi:10.1007/s10971-014-3341-5
16. Anta, J. a., Guillén, E. & Tena-Zaera, R. ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **116**, 11413–11425 (2012).
17. Chetri, P., Basyach, P. & Choudhury, A. Structural, optical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core-shell nanocomposites: An experimental and DFT investigation. *Chem. Phys.* **434**, 1–10 (2014).
18. Fattakhova-Rohlfing, D., Zaleska, A. & Bein, T. Three-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chem. Rev.* (2014). doi:10.1021/cr500201c
19. Karvinen, S. The effects of trace elements on the crystal properties of TiO<sub>2</sub>. *Solid State Sci.* **5**, 811–819 (2003).
20. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews* **107**, 2891–2959 (2007).
21. Mao, Y. & Wong, S. S. Size- and shape-dependent transformation of nanosized titanate into analogous anatase titania nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 8217–8226 (2006).
22. Liu, Y. *et al.* Preparation and properties of nanostructure anatase TiO<sub>2</sub> monoliths using 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate room-temperature ionic liquids as template solvents. *Cryst. Growth Des.* **5**, 1643–1649 (2005).
23. Singh, M. P., Singh, R. K. & Chandra, S. Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications. *Prog. Mater. Sci.* **64**, 73–120 (2014).
24. Landmann, M., Rauls, E. & Schmidt, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 195503 (2012).
25. Grzmil, B., Gle, M., Kic, B. & Lubkowski, K. Study of the anatase to rutile transformation kinetics of the modified TiO<sub>2</sub>. **15**, (2013).
26. Zhang, H. & Banfield, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *Journal of Materials Chemistry* **8**, 2073–2076 (1998).
27. Gibb, A. a. & Banfield, J. F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *J. Mineral. Soc. Am.* **82**, 717–728 (1997).

28. Zhang, H., Huang, F., Gilbert, B. & Banfield, J. F. Molecular Dynamics Simulations, Thermodynamic Analysis, and Experimental Study of Phase Stability of Zinc Sulfide Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **107**, 13051–13060 (2003).
29. Huang, F., Zhang, H. & Banfield, J. F. The Role of Oriented Attachment Crystal Growth in Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS. *J. Phys. Chem. B* **107**, 10470–10475 (2003).
30. Zhang, H., Chen, B. & Banfield, J. F. The size dependence of the surface free energy of titania nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 2553–2558 (2009).
31. Yoganarasimhan, S. R. & Rao, N. R. Mechanism of Crystal Structure Transformations. *Trans. Faraday Soc.* 1579–1589 (1962).
32. Penn, R. L. & Banfield, J. F. Formation of rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania. *Am. Mineral.* **84**, 871–876 (1999).
33. Shannon, R. D. Phase transformation studies in TiO<sub>2</sub> supporting different defect mechanisms in vacuum-reduced and hydrogen-reduced rutile. *J. Appl. Phys.* **35**, 3414–3416 (1964).
34. Sang, L. *et al.* Phase transformation and charge transfer in heavily iron ion doped titanium oxide and oxynitride nanocolloids. *J. Phys. Chem. C* **117**, 15287–15294 (2013).
35. Zhang, H. & Banfield, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3481–3487 (2000).
36. Hanaor, D. a H. & Sorrell, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science* **46**, 855–874 (2011).
37. Kim, J., Song, K. C., Foncillas, S. & Pratsinis, S. E. Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 2863–2872 (2001).
38. Francisco, M. S. P. & Mastelaro, V. R. Inhibition of the anatase-rutile phase transformation with addition of CeO<sub>2</sub> to CuO-TiO<sub>2</sub> system: Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and textural studies. *Chem. Mater.* **14**, 2514–2518 (2002).
39. Akhtar, M. K., Pratsinis, S. E. & Mastrangelo, S. V. R. Dopants in Vapor-Phase Synthesis of Titania Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 3408–3416 (1992).
40. Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A. & MacKenzie, K. J. D. Effect of Silica Additive on the Anatase-to-Rutile Phase Transition. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 1591–1596 (2004).

41. Kumar, K. N. P., Fray, D. J., Nair, J., Mizukami, F. & Okubo, T. Enhanced anatase-to-rutile phase transformation without exaggerated particle growth in nanostructured titania-tin oxide composites. *Scr. Mater.* **57**, 771–774 (2007).
42. Yan, J. *et al.* Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>: anatase versus rutile. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 10978–88 (2013).
43. Meagher, E. & Lager, G. Polyhedral thermal expansion in the TiO<sub>2</sub> polymorphs: refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. *Can. Mineral.* **17**, 77–85 (1979).
44. Darzi, S. J., Mahjoub, A. R. & Hosseinian, A. Structural, optical and photocatalytic properties of sol-gel synthesized mesoporous TiO<sub>2</sub> film. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 6099–6103 (2010).
45. Reddy, K. M., Manorama, S. V. & Reddy, A. R. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **78**, 239–245 (2003).
46. Zhang, J., Zhou, P., Liu, J. & Yu, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 20382–20386 (2014).
47. Verma, R. & Samdarshi, S. K. Correlating oxygen vacancies and phase ratio/interface with efficient photocatalytic activity in mixed phase TiO<sub>2</sub>. *J. Alloys Compd.* **629**, 105–112 (2015).
48. [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\\_en/](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/) Junho de 2015.
49. Ito, S. *et al.* Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films* **516**, 4613–4619 (2008).
50. Boschloo, G. K. Photoelectrochemical Study of Thin Anatase TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Metallorganic Chemical Vapor Deposition. *Journal of The Electrochemical Society* **144**, 1311 (1997).
51. Gu, T. Role of oxygen vacancies in TiO<sub>2</sub>-based resistive switches. *J. Appl. Phys.* **113**, (2013).
52. Portillo-Vélez, N. S., Olvera-Neria, O., Hernández-Pérez, I. & Rubio-Ponce, A. Localized electronic states induced by oxygen vacancies on anatase TiO<sub>2</sub> (101) surface. *Surf. Sci.* **616**, 115–119 (2013).
53. Reidy, D. J., Holmes, J. D. & Morris, M. a. The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO<sub>2</sub> and doped-TiO<sub>2</sub>. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 1527–1534 (2006).
54. Gregg, S. J., Sing, K. S. W. & Salzberg, H. W. Adsorption Surface Area and Porosity. *Journal of The Electrochemical Society* **114**, 279C (1967).