Artigo

Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares**Vitoreti, A. B. F.; Vaz, R.; Pena, A. L.; Raphael, E.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A.****Rev. Virtual Quim.*, 2017, 9 (4), 1481-1510. Data de publicação na Web: 3 de julho de 2017<http://rvq.sbg.org.br>**Titanium dioxide application in solar cells**

Abstract: Extensive research has been performed in solar cells field, due the fact that the main current energy sources are derived from finite fossil fuels, and cause environmental problems. In this perspective the sun can be seen as the energy future of the planet, being the most abundant renewable energy source. The solar cell basic operation is based on the semiconductors ability in converting sunlight into electricity when exposed to sun radiation. A semiconductor that has been highlighted in solar cells application is titanium dioxide (TiO_2), due to its intrinsic properties, such as a wide bandgap, transparence to visible light, photostability, a low cost material, and others. Among the main types of solar cells applying TiO_2 are the dye- and the quantum dots-sensitized solar cells, and perovskites cells. In this review the main aspects related to synthesis, textural and morphological properties of TiO_2 of interest for application in solar cells are discussed.

Keywords: Titanium dioxide; semiconductor; solar cells.

Resumo

Extensivas pesquisas têm sido desenvolvidas com células solares (CSs), uma vez que as principais fontes de produção de energia atuais são derivadas de combustíveis fósseis finitos e que causam problemas ambientais. Nesta perspectiva, o sol pode ser visto como o futuro energético do planeta, sendo a fonte de energia renovável mais abundante. O funcionamento básico de uma CS se baseia na habilidade em que os semicondutores apresentam de converter a luz solar em eletricidade, quando expostos à radiação solar. Um dos semicondutores que têm se destacado em CSs é o dióxido de titânio (TiO_2), devido às suas propriedades intrínsecas, como uma larga banda proibida, transparência à luz visível, fotoestabilidade, baixo custo, dentre outras. Dentre os principais tipos de CSs que utilizam TiO_2 , estão as CSs sensibilizadas por corantes, por pontos quânticos e as de perovskitas. Nesta revisão os principais aspectos relacionados à síntese, propriedades texturais e morfológicas do TiO_2 de interesse para aplicação em CSs são discutidos.

Palavras-chave: Dióxido de titânio; semicondutor; células solares.

* Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Ciências Naturais, Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74, CEP 36301-160, São João del-Rei-MG, Brasil.

schiavon@ufsj.edu.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170086](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170086)

Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares

Ana Beatriz F. Vitoreti, Roberto Vaz, Aline de Lima Pena, Ellen Raphael,
Jefferson Luis Ferrari, Marco Antônio Schiavon*

Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Ciências Naturais, Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74, CEP 36301-160, São João del-Rei-MG, Brasil.

* schiavon@ufsj.edu.br

Recebido em 18 de julho de 2016. Aceito para publicação em 29 de junho de 2017

1. Introdução

2. Células Solares

- 2.1. Princípios das células solares convencionais
- 2.2. Células solares sensibilizadas por corantes (CSCCs)
- 2.3. Células solares de pontos quânticos (CSPQs)
- 2.4. Células solares de perovskitas (CSPs)

3. Dióxido de Titânio

- 3.1. Fases cristalinas
- 3.2. Morfologia
- 3.3. Tamanho das partículas
- 3.4. Espessura do filme
- 3.5. Porosidade do filme
- 3.6. Sinterização do filme

4. Métodos de Síntese de TiO_2

- 4.1. Processo sol-gel
- 4.2. Síntese de TiO_2 para uso em células solares

5. Considerações Finais

1. Introdução

Nos dias de hoje, as principais fontes de produção de energia ainda se baseiam na queima de derivados de carvão ou de petróleo e na produção de eletricidade, utilizando usinas hidrelétricas, termoelétricas ou nucleares.¹ Entretanto sabe-se que todas

essas fontes de energia são geradores de grandes problemas ambientais. Dessa forma, a busca por fontes renováveis de energia é de grande importância para o desenvolvimento sustentável de nossa sociedade, que tem por finalidade suprir as necessidades energéticas da população sem afetar o meio ambiente.

Uma das fontes renováveis que tem sido muito explorada nos últimos anos é a energia

solar. Uma fonte energética inesgotável, limpa e que contribui para a sustentabilidade do planeta. Nesta perspectiva, o sol, nessa forma de energia, deverá ser visto como o futuro energético, pois ele propicia ao planeta, em um dia, 10.000 vezes mais energia do que o consumo global diário. As pesquisas relacionadas à conversão da radiação solar em energia elétrica têm se destacado e contribuído significativamente no avanço do desenvolvimento de células solares cada vez mais eficientes.²

A história das células solares iniciou-se por volta de 1839, quando o físico francês Edmond Becquerel, observou que duas placas constituídas por um latão, imersas em um eletrólito líquido, produziam eletricidade quando expostas à luz solar, fenômeno que ficou conhecido como o efeito fotovoltaico.³ Mais tarde, em 1883, Charles Fritts⁴ construiu a primeira bateria solar feita com folhas de selênio. A bateria possuía uma eficiência baixa de conversão elétrica, mas obteve muita repercussão, devido ser o primeiro dispositivo lançado na época que poderia gerar energia sem a queima de combustíveis.⁵ Depois de muitos anos, por volta de 1973, com a crise do petróleo, a procura pela obtenção da eletricidade através de novas fontes energéticas se intensificou e uma alternativa promissora foi desenvolvida pelo grupo de pesquisa do Prof. Michael Gratzel, em 1991,⁶ que deu início ao desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corantes (CSSCs ou DSSCs, do inglês: *Dye-Sensitized Solar Cells*).

Em 1996, Sinton e colaboradores,⁷ conseguiram obter uma eficiência de 25% com uma célula solar com concentrador de silício. A partir disso, depois do ano 2000, pesquisas envolvendo a energia solar tornaram-se acentuadas, principalmente na fabricação das células solares, que vêm aumentando cada vez mais, tanto pela procura de novos materiais para produzi-la, como também em sua eficiência de funcionamento.

As células solares são geralmente classificadas como células de primeira, segunda e terceira geração com base na

natureza dos materiais utilizados, limite eficiência de conversão de energia e custo de fabricação.⁸ As CSs de primeira geração são fundamentadas a partir das células de junção *p-n* utilizando silício cristalino ou multicristalino, tais células dominam cerca de 85 % do mercado. As CSs de segunda geração são baseadas em filmes finos de CdTe, CuInS₂ e CuInGaSe₂ depositadas sobre um substrato condutor e um contraeletrodo, essas células possui cerca de 15% do mercado de CSs.⁹

Entretanto, as CSs de primeira e segunda geração, apesar de atualmente dominarem o mercado, encontram um problema no limite termodinâmico de conversão de energia também conhecido por Limite de Shockley-Queisser, que descreve a máxima eficiência teórica de uma célula solar fotovoltaica, desta forma novas pesquisas têm sido motivadas, visando o desenvolvimento de sistemas que possibilitem ultrapassar esse limite.⁸ Os cálculos foram realizados tomando como base a irradiação de 1000 W/m² (AM 1.5 G) e para as CSs de primeira e segunda geração o rendimento teórico foi de aproximadamente 33%. As principais aproximações realizadas por Shockley-Queisser são baseadas no fato de que os fótons com energia inferiores ao *bandgap* (energia de banda proibida) não são absorvidos no processo, ao passo que os fótons com energia superiores ao *bandgap* liberam a energia em excesso na forma de calor.¹⁰

Os dispositivos fotovoltaicos considerados de terceira geração são aqueles que potencialmente possam superar o limite de Shockley-Queisser (S-Q). O uso de conceitos fotovoltaicos avançados, tais como células multijunções, materiais com efeitos de conversão ascendente ou descendente de energia (*up* e *down conversion*, do inglês), geração de múltiplos éxcitons, entre outros, são utilizados para superar o limite teórico calculado por Shockley-Queisser. Novas tecnologias como células solares sensibilizadas por corante, células solares de pontos quânticos, células de heterojunção orgânica, células com junção de semicondutores e ampliações de junções, e

recentemente as células de perovskitas são classificados como células de terceira geração. Estes dispositivos oferecem tanto a possibilidade de ultrapassar o limite termodinâmico de conversão, quanto menor custo de produção, o que os tornam extremamente atraentes do ponto de vista científico.⁸

O funcionamento das células solares baseia-se no efeito fotovoltaico, que é o surgimento de uma tensão elétrica em um material semiconductor, quando exposto à luz. Se uma junção *p-n* for exposta aos fótons, ocorrerá geração de pares elétron-buraco. Se isto acontecer na região onde o campo elétrico é diferente de zero, as cargas serão aceleradas, gerando assim uma corrente através da junção. Este deslocamento de cargas dá origem a uma diferença de potencial ao qual chamamos de efeito fotovoltaico. Dentre os materiais semicondutores que têm apresentado um grande interesse e que tem sido muito explorado, nas células solares de segunda e terceira gerações, está o semiconductor dióxido de titânio (TiO₂).¹¹

Estudos envolvendo as propriedades fotocatalíticas do TiO₂ foram iniciados em 1972, por Fujishima e colaboradores¹² que envolvia a produção de energia limpa, obtida com o hidrogênio molecular (H₂), a partir da eletrólise da água a um potencial acima de 1,23 V aplicado entre dois eletrodos imersos em um eletrólito aquoso. No entanto, este método não foi muito atrativo, pois o custo da eletricidade utilizada neste processo tornava a produção de H₂ inviável. A fim de melhorar este processo, foi utilizado o semiconductor TiO₂, que quando excitado com luz ultravioleta (UV), favorecia condições para que a decomposição da água acontecesse em potenciais muito abaixo dos 1,23 V, fazendo com que isso reduzisse o gasto energético, tornando viável o método de produção de H₂ a partir da água. Desde então, a aplicação de TiO₂ em dispositivos se espalhou por diversas áreas, tanto por suas propriedades fotocatalíticas, intensificadas no tratamento de poluentes, com também,

principalmente na produção de células solares de terceira geração.^{12,13}

O TiO₂ é um óxido semiconductor, possui uma banda proibida larga (~3,2 eV), não é tóxico, é anfótero, não inflamável, possui fotoestabilidade além de ser um material de baixo custo.^{6,14} Ele é um polimorfo, já que é encontrado na natureza em três formas cristalinas mais frequentes: bruquita (ortorrômbica), anatase (tetragonal) e rutilo (tetragonal). A estrutura dessas fases pode ser descrita em função de octaedros, em cujo centro, estão situados os átomos de titânio e nos vértices os átomos de oxigênio. Dessa forma, cada átomo de titânio é ligado a seis átomos de oxigênio.^{14,15}

As propriedades físicas e químicas são diferentes para cada uma das fases, isto se deve às diferenças nas células unitárias, ou seja, no grau de empacotamento em cada caso. A fase rutilo é a termodinamicamente mais estável, entretanto, os métodos de preparação em solução, principalmente para produção de cristais nanométricos, geralmente favorecem a fase anatase. A fase anatase tem se destacado na aplicação em células solares, pois além de ser dominante nas nanopartículas, possuem um maior tempo de recombinação elétron-buraco em relação à fase rutilo, fatores estes que interferem diretamente na eficiência das células solares assim como uma elevada energia da superfície da fase, sendo que embora a face (101) seja dominante por ser termicamente estável, a face (001) da anatase tem energia de superfície muito maior, porém a produção de cristais com exposição da faces de alta energia ainda é um desafio.^{16,17}

A maioria dos métodos empregados no preparo de TiO₂, produz a fase anatase e rutilo, ou uma mistura delas, desta forma sendo as mais aplicadas e estudadas em processos fotovoltaicos, enquanto a fase bruquita tem sido mais raramente estudada, devido principalmente à dificuldade de sua obtenção na forma pura.¹⁴

Um dos métodos mais utilizados e que

tem se destacado para a fabricação de materiais para aplicações em células solares, é o processo sol-gel, principalmente por ser relativamente simples, de baixo custo e permite produzir materiais com alta pureza e homogeneidade.^{18,19} O processo sol-gel envolve basicamente duas etapas, na primeira ocorre a hidrólise e condensação, formando o sol, e na etapa posterior ocorre a formação do gel. O sol é uma dispersão estável, constituído por partículas coloidais, de dimensão entre 1 e 100 nm. Quando o mesmo é submetido a reações de condensação, ele possibilita a obtenção do que chamamos de “gel”. O gel é definido como um sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, que imobiliza a fase líquida em seus interstícios.²⁰ Se, o sol formado for submetido ao aquecimento para a aceleração do processo, o composto obtido é denominado “xerogel”.^{21,22}

Dentre os principais dispositivos já relatados na literatura que utilizam o TiO_2 como semicondutor, as células solares sensibilizadas por corantes ou células de Gratzel,⁶ células contendo pontos quânticos²³ e ainda aquelas contendo filmes finos de perovskitas têm ganhado destaque.²⁴

As células solares sensibilizadas por corantes se baseiam na utilização de um corante absorvedor e capaz de transferir um elétron no estado excitado para um semicondutor, neste caso, o dióxido de titânio, iniciando o processo que leva à geração de corrente.⁶ Já as células solares de pontos quânticos (CSPQs ou QDSCs, do inglês: *Quantum Dot Solar Cells*), se subdividem em três tipos: metal-semicondutor, que se caracteriza pelo efeito fotovoltaico acontecer entre o metal e os pontos quânticos; as células orgânicas híbridas, em que o efeito fotovoltaico ocorre na interface entre um polímero e os pontos quânticos e finalmente, as células sensibilizadas por pontos quânticos, em que o efeito fotovoltaico ocorre na interface entre um semicondutor e os pontos quânticos. Os pontos quânticos, diferentemente de outros semicondutores,

podem apresentar geração múltipla de éxcitons em diversas arquiteturas de células com multijunções, utilizando diferentes pontos quânticos ou utilizando o mesmo ponto quântico, porém alterando-se apenas o tamanho e assim, alterando-se o *bandgap* do mesmo. Elétrons com uma energia superior a duas vezes o *gap* pode transferir o excesso de energia a um ou mais elétrons de valência e excitá-los em toda a abertura da faixa do ponto quântico, o que leva a vários éxcitons sendo produzidos para cada fóton absorvido. Este processo pode ajudar a aumentar a conversão de energia das células solares além do Limite de Shockley-Queisser.²⁵⁻²⁷

O presente estudo é direcionado para as células que utilizam o semicondutor TiO_2 , como as células sensibilizadas por corantes ou por pontos quânticos,^{9,23} além das células solares contendo filmes de perovskitas, nas quais as perovskitas atuam como corantes e portadores de carga.²⁸ O material de perovskita é revestido sobre um semicondutor de estrutura mesoporosa, como o dióxido de titânio, funcionando assim como um absorvedor de luz. Os elétrons fotogerados são transferidos da camada da perovskita à camada mesoporosa sensibilizada, através do qual são transportadas para o eletrodo, extraíndo-se no circuito.²⁴

Dessa forma, este trabalho tem como finalidade, revisar as principais propriedades e características do dióxido de titânio visando sua aplicação em células solares.

2. Células Solares

2.1. Princípio das Células Solares Convencionais

Células solares apresentam forte dependência das propriedades dos materiais semicondutores, pois seu funcionamento é baseado na habilidade em que esses materiais convertem a radiação em

eletricidade.¹¹ As propriedades de um material semicondutor estão fortemente correlacionadas com os níveis de energia que descreve seu sistema. Em um átomo existem muitos níveis de energia possíveis, mas somente alguns níveis são ocupados. Quando os átomos se combinam formando moléculas, ocorre uma quebra de degenerescência desses níveis de energia. O nível energético mais baixo desocupado é chamado de LUMO (do inglês: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e o nível energético de mais alta energia ocupado é chamado de HOMO (do inglês: *Highest Occupied Molecular Orbital*). Quando as moléculas se combinam formando a estrutura cristalina do semicondutor, os estados energéticos se sobrepõem gerando então bandas de energia, que são chamados de banda de valência (BV) e banda de condução (BC), entre essas duas bandas existe uma banda proibida de energia.^{29,30}

Os elétrons de valência ocupam todos os níveis de energia dessa banda e esses valores são pertencentes às ligações covalentes. A

banda de condução é a banda que é ocupada por elétrons deslocalizados. Esses são transferidos das ligações da camada de valência, geralmente por excitação eletrônica. Dessa forma, a condutividade elétrica desses materiais depende da absorção de energia capaz de promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Essa diferença energética entre a BV e a BC é o que determina a condutividade do material, mais conhecida com como banda proibida do material (BP). Nos semicondutores essa diferença de energia varia entre 2,0 a 4,0 eV, aproximadamente.^{29,30}

Os materiais semicondutores não conseguem conduzir eletricidade facilmente desta forma eles são induzidos a isso através de uma dopagem (impurezas). Essas dopagens causam imperfeições na rede e conseguem alterar as propriedades elétricas dos semicondutores, criando níveis energéticos, que podem ser aceitadores ou receptores de elétrons, como mostra a Figura 1.

Figura 1. Esquema dos níveis de energia para um semicondutor do tipo *n* e pra um semicondutor do tipo *p*

Dessa forma, quando esses níveis energéticos são criados próximos à banda de condução, o semicondutor conduzirá preferencialmente elétrons, de forma que é chamado de semicondutor do tipo *n*. Assim,

os semicondutores do tipo *n* são aqueles que são dopados por um material que aumenta a sua quantidade de elétrons de valência, de modo que haja um excesso, criando assim, uma banda doadora de elétrons mais

próxima da banda de condução. Por outro lado, se os níveis energéticos são criados próximos à banda de valência, o semiconductor conduzirá preferencialmente buracos, de forma que é chamado de semiconductor do tipo *p*. Assim, os semicondutores do tipo *p* são obtidos ao dopá-los com átomos que possuem menos elétrons de valência, formando buracos na

banda de valência, criando assim, uma banda aceitadora de elétrons, e, portanto, diminuindo a banda proibida do material.^{11,29} Para a construção de uma célula solar convencional, como àquelas de silício, são empregados ambos os tipos de semicondutores, formando uma junção *p-n*. A Figura 2 ilustra a estrutura de uma célula solar convencional.

Figura 2. Esquema de uma estrutura de uma célula solar convencional

Dessa forma, os elétrons livres do lado *n* se deslocam para o lado *p*, onde encontram buracos que os anulam, ocorrendo então, um excesso de elétrons no lado *p*, que passa a ficar carregado negativamente. O mesmo processo ocorre com o lado *n*, porém, ele passa a ficar carregado positivamente. Este excesso de cargas que estão contidas na interface de contato cria um campo elétrico que ao acaso, leva a um equilíbrio da passagem de cargas de um lado para o outro. Portanto, quando essa junção *p-n* for exposta à luz, com uma energia maior do que a da banda proibida ocorrerá à formação de pares elétrons-buracos, fazendo com que haja uma aceleração e separação de cargas, em que o campo é diferente de zero, produzindo uma corrente, ou seja, uma diferença de potencial, ocorrendo então o fenômeno do efeito fotovoltaico. Este circuito é fechado, obtendo o que chamamos de célula solar.¹¹

As células solares podem ser feitas a partir de uma grande variedade de materiais semicondutores orgânicos ou inorgânicos. Elas podem se classificar baseando-se no tipo

de material absorvedor ou de acordo com a sua geração. Dessa forma, elas são classificadas até o momento, como células solares de primeira, segunda e terceira geração. Iremos dar ênfase àquelas de terceira geração, que se baseiam na nanotecnologia e apresenta-se como uma excelente alternativa para substituição das células solares convencionais, uma vez que o trabalho tem como finalidade revisar e aprofundar as propriedades do semiconductor TiO_2 aplicado a este tipo de célula solar, que vêm sendo bastante estudado nos dias de hoje.⁹

Dentre as células solares de terceira geração mais conhecidas, que utilizam o semiconductor TiO_2 estão as células solares sensibilizadas por corante ou também conhecidas como células de Grätzel, as células solares de pontos quânticos e também aquelas de filmes finos de perovsquitas.

2.2. Células solares sensibilizadas por corantes (CSCCs)

As células solares sensibilizadas por corante são compostas por dois eletrodos, um eletrodo simples, fotoanodo, que constitui de uma camada de um óxido semiconductor transparente (TCO – do inglês: *Transparent Conducting Oxide*), geralmente óxido de estanho dopado com flúor (FTO), depositada sobre um substrato que pode ser um vidro condutor ou um polímero. Depositam-se então sobre este, uma camada ativa que é composta por um filme mesoporoso nanocristalino de um semiconductor com larga banda proibida, tais como nanopartículas ou nanotubos de TiO_2 , cuja superfície é coberta com um corante sensibilizador.^{9,31}

Essas partículas de TiO_2 desempenham um papel fundamental neste tipo de células solares, garantindo o uso efetivo do fluxo de elétrons resultante da absorção da luz solar pelo corante. A justificativa para se utilizar nanopartículas de TiO_2 em CSCCs, se dá pelo fato delas aumentarem a área superficial do TiO_2 fotoativo que fica em contato com o eletrólito, e assim obter um maior recobrimento de corante, resultando em maior absorção de luz solar pela célula, aumentando a eficiência do dispositivo.³² Já os nanotubos de TiO_2 verticalmente orientados têm se mostrado mais promissores, uma vez que apresentam melhor transportes de cargas em sua superfície e menor taxa de recombinação de elétrons do que as nanopartículas de TiO_2 .³³

O preparo dos eletrodos de TiO_2 nanoparticulado para CSCCs é feito, geralmente, por *screen-printing* de uma pasta de TiO_2 , que contém aglutinantes orgânicos, sobre um substrato de vidro condutor seguido do processo de sinterização a alta temperatura. A espessura adequada da camada de TiO_2 depende da viscosidade dessa pasta, e os aglutinantes orgânicos são usados para ajustar e/ou modificar essa viscosidade. O tratamento térmico a altas

temperaturas ($T > 450\text{ }^\circ\text{C}$) é necessário, principalmente, para remover esses resíduos orgânicos e para sinterização das nanopartículas de TiO_2 .³⁴

Vários métodos foram desenvolvidos permitindo a deposição de TiO_2 mesoporosos a baixa temperatura, permitindo assim usar substratos flexíveis, isto deve-se ao fato de que a temperatura de sinterização máxima para o fotoanodo de TiO_2 é limitada a menos de $150\text{ }^\circ\text{C}$ devido à natureza dos plásticos. O principal desafio associado à fabricação de CSCCs flexíveis é a identificação de técnicas que reduzem as temperaturas de processamento, porque os substratos de eletrodos poliméricos sofrem alterações estruturais ou químicas a temperaturas mais elevadas. Lindstrom e colaboradores desenvolveram uma técnica de compressão, em que o P25 comercial era utilizado, para produzir películas de TiO_2 sem a necessidade de sinterização, alcançando uma eficiência em torno de 3%.^{35,36} Devido ao leve efeito de confinamento das partículas maiores no filme de TiO_2 , Yamaguchi e colaboradores obtiveram 7,4% de eficiência de conversão sobre um substrato polimérico flexível.³⁷ Pichot e colaboradores investigaram filmes de TiO_2 , preparados por centrifugação de uma solução coloidal de TiO_2 , sinterizados a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e alcançaram 1,2% de eficiência.³⁸ Utilizando a técnica de deposição eletroforética, Chiu e colaboradores conseguiram uma conversão de energia de 6,63%, preparando um filme de TiO_2 sobre um substrato polimérico.³⁹ Minoura e colaboradores desenvolveram uma pasta de partículas de TiO_2 com um precursor de Ti, que após aplicação em um substrato FTO e cristalização hidrotermal a $100\text{ }^\circ\text{C}$ produziu filmes mesoporosos estáveis que renderam eficiências de até 4,2%.⁴⁰ Park e colaboradores desenvolveram um método usando uma pasta de TiO_2 altamente viscosa sem aglutinante e obteve eficiências de 2,5% para um eletrodo de $4\text{ }\mu\text{m}$ de espessura seco a $150\text{ }^\circ\text{C}$.⁴¹ Apesar das altas eficiências das CSCCs flexíveis obtidas nesses estudos prévios, os esforços de pesquisa foram confinados a células de tamanho pequeno

que limitam o domínio do aplicativo.

Devido à sua banda proibida de energia de $\sim 3,2$ eV e sua transparência à luz visível, a sensibilização com corante, que absorve luz na sua cor específica, facilita o processo de formação do par elétron-buraco,¹¹ desta forma o corante deve ser capaz de injetar os elétrons na banda de condução do TiO_2 , como também, ser um ótimo absorvedor de luz em uma ampla faixa espectral. Ele deve se mostrar estável, permitindo um eficiente funcionamento das células solares. Os corantes mais utilizados em células solares são os corantes orgânicos, que apresentam elevada absorção de luz na faixa espectral acima de 400 nm (região do visível). Dentre eles englobam os complexos de metais de transição, como N719 à base de rutênio (II),

como também corantes naturais, extraídos de folhas e frutos, como a jabuticaba, mirtilo, amora, entre outros.^{32,42}

O outro eletrodo que é utilizado em células solares sensibilizadas por corantes é o contraeletrodo, que geralmente é composto por outra camada de TCO sobre substrato, e, sobre ela é depositada uma camada de um catalisador, como a platina ou o grafite. Os dois eletrodos são colocados em contato por meio de um eletrólito líquido ou polimérico, normalmente se utiliza um par redox, como iodeto/triiodeto (I^-/I_3^-) em acetonitrila, que é responsável pela regeneração do sensibilizador ao seu estado fundamental. Por fim, a célula é fechada para completar o circuito elétrico. A Figura 3 mostra um esboço do funcionamento de uma CSSC.

Figura 3. Esquema do funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante

Dessa forma, quando a célula solar é exposta à luz solar, o corante absorve os fótons de luz gerados pelo sol, apresentando energia menor que 3,2 eV (~ 380 nm). O dióxido de titânio por ser transparente à luz visível e possuir uma banda proibida de 3,2 eV, ele necessita de luz ultravioleta (UV) para gerar pares de elétrons-buracos, devido ao intervalo da radiação UV ser entre 3,0 a 124 eV, aproximadamente.¹¹ O espectro solar em um dia de verão sem nuvens às 12h é composto por aproximadamente 50% de radiação infravermelha (IV), 45% de luz visível e 5% de UV. Diante disso, para que se tenha

um bom aproveitamento da radiação solar é preciso absorver na região visível do espectro. Para facilitar esse processo, adiciona-se na superfície do semiconductor, o corante, com a finalidade de melhorar suas propriedades fotovoltaicas, processo conhecido como método de sensibilização.⁴³⁻

⁴⁷ No caso das CSSCs adicionam-se um filme de corante apropriado que absorva a luz na sua cor específica depositado sobre a superfície do TiO_2 . Assim, o TiO_2 e o corante conseguem ter o mesmo nível de energia de Fermi, ou seja, os elétrons que estão na banda de valência do corante podem ser

excitados e injetados na banda de condução do TiO_2 . Com isso, ocorre o aparecimento de buracos nas moléculas do corante, que são preenchidas rapidamente, por elétrons do par redox do eletrólito, retornando ao seu estado fundamental. No caso de um eletrólito de iodeto/triiodeto, os elétrons dos íons I^- preenchem os buracos dos corantes, que são regenerados ao seu estado fundamental, enquanto que os íons I^- são convertidos em I_3^- na superfície de TiO_2 , o par redox é por sua vez regenerado pelos elétrons que são capturados no contraeletrodo do circuito externo, completando assim o ciclo.⁴²

Um dos sistemas limitantes na eficiência em uma célula solar sensibilizada por corante é a recombinação dos portadores de cargas, tanto em relação ao TiO_2 com eletrólito, como em relação ao TiO_2 com o corante. O processo de recombinação acontece entre os portadores de carga que estão na superfície nanoporosa do TiO_2 e os íons de triiodeto, antes mesmo dos portadores deixarem o semicondutor. Considera-se também a existência de uma recombinação de cargas entre os elétrons injetados na banda de condução do TiO_2 com as moléculas do corante oxidadas, porém, o tempo que os elétrons do iodo levam para ocupar os níveis nas moléculas de corante oxidadas é muito curto, fazendo com que esse tipo de perda seja insignificante.^{11,42} Devido ao contato constante do eletrólito com o fotoanodo, reações de recombinação entre elétrons fotoinjectados e a espécie I_3^- do eletrólito preferencialmente ocorrem na interface do eletrodo condutor transparente / semicondutor, porém a inserção de uma camada compacta, feita normalmente do mesmo semicondutor da camada mesoporosa, pode bloquear fisicamente esse contato, minimizando as perdas por recombinação.⁴⁸

Outro processo que interfere na recombinação de cargas que deve ser levado em consideração é a rugosidade da superfície nanoporosa do TiO_2 . Como os elétrons são partículas muito pequenas, durante o processo de oxidação podem ficar retidos por

um curto intervalo de tempo indefinido. Sendo assim, há duas possibilidades apresentadas por Agnaldo e colaboradores “o elétron pode sair por um circuito externo ou pode ser recombinado na superfície com íons de I_3^- , havendo neste caso, liberação de calor”.¹¹

Em suma, o dióxido de titânio é utilizado em células solares sensibilizadas por corante, por possuir propriedades como: uma boa fotoestabilidade, um índice de refração adequado ($\sim 2,7$), resistência à corrosão, toxicidade nula, ser transparente à luz visível, ser de baixo custo, dentre outros. Ele também apresenta vantagens em relação ao transporte de carga, por possuir uma alta constante dielétrica ($\epsilon = 80$), respectiva à sua fase anatase. Diante disso, ele consegue fornecer uma boa proteção eletrostática ao elétron injetado em relação ao corante adsorvido na superfície do óxido, impedindo sua recombinação, fazendo com que o elétron injetado se difunde rapidamente através do filme. Assim, a utilização do TiO_2 , além de fornecer suporte para o corante, permite um maior aproveitamento da luz incidente, sendo um bom coletor e condutor de carga.³²

Portanto, as células solares sensibilizadas por corante, quando comparada às células convencionais, elas utilizam um semicondutor de baixo custo de fabricação, aplicação do semicondutor TiO_2 em relação ao silício, e que apresenta propriedades intrínsecas, como já mencionadas. Essas células podem operar em temperaturas maiores do que as células convencionais, sem perder eficiência com o aumento da temperatura.⁴⁹

2.3. Células solares de pontos quânticos (CSPQs)

As células solares baseadas em pontos quânticos se diferenciam das outras células solares de terceira geração, devido à utilização de nanocristais com tamanhos

reduzidos, mais conhecidos, como pontos quânticos (PQs). As células solares de pontos quânticos que vêm sendo mais estudadas são aquelas que são sensibilizadas por eles, em que o efeito fotovoltaico ocorre na interface entre os pontos quânticos e um semicondutor, como o TiO_2 .⁵⁰

Os pontos quânticos são definidos como semicondutores, em que os pares elétrons-buracos ficam confinados em todas as três dimensões espaciais. Eles se comportam como um poço de potencial que confina esses elétrons nessas dimensões em uma região com tamanho da ordem de nanômetros em um semicondutor. Por isso, os pontos quânticos são caracterizados como uma nanoestrutura pontual, também chamado de nanocristais. Devido ao confinamento, os elétrons em um ponto quântico têm sua energia quantizada em valores discretos, como em um átomo, chamado por vezes de "átomos artificiais".

Dessa forma, os níveis de energia podem ser controlados mudando o tamanho e a forma do ponto quântico.^{51,52}

Como os pontos quânticos possuem dimensões nanométricas, há um distanciamento energético da sua banda proibida, fazendo com que exista uma diferença maior entre os seus níveis de energia. Neste caso, mais energia é necessária para excitar o ponto quântico e mais energia é liberada, quando ele retorna ao seu estado inicial. Isso afeta a maneira que os pontos emitem os sinais e podem oferecer grandes aplicações em dispositivos fotovoltaicos.⁵³ No caso das células solares sensibilizadas por pontos quânticos, os elétrons excitados dos pontos quânticos são injetados em um semicondutor, que contém uma banda de zona proibida larga, como o semicondutor TiO_2 ,^{54,55} como pode ser visualizado na Figura 4.

Figura 4. Esquema do funcionamento de uma célula solar sensibilizada por pontos quânticos

O uso dos PQs em células solares se dá por possuírem propriedades intrínsecas que colaboram com o desempenho de uma célula solar, como o elevado coeficiente de absorção óptica, às suas lacunas de bandas adequadas que facilitem a separação de carga e também por conterem uma lacuna de banda estreita de aproximadamente 1,74 eV, que geralmente, coincide com o intervalo do

espectro da radiação solar. Mais importante, que tem um limite de banda de condução superior ao TiO_2 e forma um alinhamento de banda com o mesmo, que por sua vez, permite a injeção eficiente de elétrons fotoexcitados dos PQs para o TiO_2 .⁵⁶ Como um papel importante na CSPQs, os filmes de TiO_2 atuam como suporte para o carregamento dos pontos quânticos e também por meio do

transporte de carga na célula. Dessa forma, muitos estudos têm sido realizados para explorar as nanoestruturas de TiO_2 com pontos quânticos, capaz de produzir uma célula com maior eficiência. Dentre as várias vantagens que o TiO_2 apresenta uma das principais para que ele seja utilizado em células solares baseadas em pontos quânticos, além do baixo custo de produção, estabilidade térmica é de possuir uma banda de energia adequada que propicia um melhor desempenho da absorção dos pontos

quânticos nas células e também no transporte dos mesmos.^{23,57,58}

Células solares com multijunções que utilizam diferentes pontos quânticos ou que utilizam o mesmo PQ, alterando-se apenas o tamanho, e assim, o bandgap do mesmo, como mostrado na Figura 5, são empregadas para se obter uma absorção de luz numa maior região do espectro solar, acarretando em uma eficiência de conversão máxima teórica que pode atingir até 44 %.²⁷

Figura 5. Esquema de uma célula solar multijunção de pontos quânticos

Por fim, as células solares baseadas em pontos quânticos ainda apresentam uma baixa eficiência, que atinge atualmente valores de 13,4%.⁵⁹ Diante disso, o grande desafio nos dias de hoje dessas células, em especial as células solares sensibilizadas por pontos quânticos, para que melhore o desempenho e, portanto, a sua eficiência, é inibir a recombinação de carga na superfície do semicondutor.⁵⁷

2.4. Células solares de perovskitas (CSPs)

Dentre os vários estudos sobre fabricação de células solares com materiais à base de TiO_2 para a, conforme citado ao longo do trabalho, existem também as células solares baseadas em perovskitas. Uma classe de materiais cristalinos minerais, que vem atraindo recentemente muita atenção entre

os pesquisadores em energia fotovoltaica, sendo considerada atualmente a mais promissora dentre os sistemas fotovoltaicos, uma vez que tem apresentado o mais rápido avanço na melhora de eficiência nos últimos seis anos.²⁴ As eficiências de conversão variaram de 3,8% para células sensibilizadas com haleto de chumbo metil amônio em sistema com eletrólito líquido em 2009,⁶⁰ atingindo o recorde de 22,1% para as células de estado sólido no início de 2016,⁵⁹ esta classe de células solares tem se mostrado uma alternativa de baixo custo, com elevada eficiência, porém ainda apresenta a desvantagem de problemas de estabilidade.

As perovskitas são minerais compostos principalmente por titanato de cálcio (CaTiO_3), porém, é também o nome de um grupo de cristais que apresentam a mesma estrutura cristalina, que possui fórmula química básica ABO_3 , em que A e B são cátions de metais de diferentes tamanhos. Existem também as perovskitas híbridas

orgânico-inorgânicas, geralmente um material composto de estanho ou de chumbo á base de halogênios, que são do tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{AX}_3$ em que X podem ser cloro, bromo ou iodo e A podem ser o chumbo ou estanho.⁶¹

O material mais comumente estudado é o composto utilizando chumbo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$), que possui uma banda proibida de 2,3 eV e 1,57 eV, dependendo do haleto. Esta banda proibida fica próxima do ideal para a junção de uma célula solar desse composto e por isso, deve ser capaz de obter eficiências mais elevadas. Porém, uma das preocupações a ser levada em conta, é a introdução de chumbo, elemento tóxico, que já está sendo estudado, pela substituição do estanho.^{61,62}

Esses materiais possuem propriedades semelhantes aos semicondutores inorgânicos e é um material que é substancialmente mais barato de se obter e de se utilizar, quando comparado ao silício, e tem um grande potencial para permitir eficiências de conversão de luz solar em energia elétrica, similares á dos produtos no mercado, que chegam a torno de 15% ou mais. Por eles serem ótimos absorvedores de luz e por ser um material novo na literatura, ele têm sido alvo de muitas pesquisas envolvendo

dispositivos fotovoltaicos, principalmente na fabricação de células solares utilizando o semicondutor dióxido de titânio (TiO_2).^{61,63}

As células solares de perovskitas contendo TiO_2 geralmente se assemelham uma CSSC tradicional, mais chamadas internacionalmente de PSCs (do inglês: *Perovskite Solar Cells*), em que a camada absorvedora compreende o composto de perovskita " $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ". As perovskitas atuam como os corantes e também como portadores de carga.^{61,63} A estrutura dessas células solares são montadas camada por camada, mais conhecida como em forma de "sanduíche". As camadas que são colocadas, por ordem, são um óxido condutor transparente, um filme semicondutor tipo *n*, a camada de perovskita, um condutor de buracos tipo *p* e um cátodo metálico, como melhor visualizado na Figura 6. Dessa forma, a geração de cargas ocorre no interior da perovskita. Os elétrons livres gerados na perovskita são coletados pelo semicondutor do tipo *p*, que os transfere para o circuito externo através do semicondutor transparente. Os buracos são conduzidos pelo condutor de buracos do tipo *p* até ao catodo, onde os mesmos são regenerados.^{61,64}

Figura 6. Esquema de uma célula solar de perovskita

Uma nova abordagem que tem sido introduzida para melhorar a eficiência desses tipos de células solares é tentar controlar o crescimento de nanoestruturas do TiO_2 . Foi relatado na literatura, que nanoestruturas

ultrafinas de TiO_2 colocados sobre o substrato transparente pode fornecer um caminho direto para o transporte de elétrons, e também para o preenchimento dos absorvedores de luz. A justificativa para se

utilizar o dióxido de titânio, chega a ser semelhante às CSSCs, já que as células solares baseadas em perovskitas se assemelham a elas. O TiO_2 possui propriedades de separação de carga e de transporte eficientes, favorável para alcançar um bom desempenho desses dispositivos fotovoltaicos.^{61,63}

Dessa forma, nanopartículas ultrafinas de TiO_2 abaixo de 25 nm são adequadas para a camada ativa sobre o substrato (TCO), devida à sua grande absorção na superfície e pela boa transmitância de luz, o que já foi verificado por várias publicações na literatura. Entretanto, quanto mais espessas forem essas nanopartículas, menor será a recombinação elétron-buraco na célula e, quanto menor for a espessura, mais dispersão de luz elas apresentam, devido às suas propriedades ópticas e estruturais de superfícies, que são utilizadas como camada de dispersão de luz para encurtar o caminho de transporte de elétrons e também como camadas de espalhamento de luz.⁶²

Ainda se têm poucos resultados relatados empregando as nanopartículas ultrafinas e suas agregações como camadas ativas de espalhamento. Assim, a tarefa mais desafiadora é chegar à concepção de estruturas ultrafinas desejadas no atual momento.

As células solares de perovskitas mais eficientes atingiram os 22,1%.⁵⁹ Apesar do seu excelente desempenho, as células de perovskitas degradam em pouco tempo (algumas horas) em condições habituais de funcionamento. Esta é, atualmente, a maior barreira para implementação comercial destas células. Os sais de perovskita, que compõem as células, são parcialmente solúveis em água, tornando as células sensíveis à umidade. A toxicidade do chumbo, um dos metais mais utilizados na composição de perovskitas, é outro desafio ainda maior, pois sua solubilidade em água é maior e sua temperatura de vaporização é menor do que outros tipos de células que

também utilizam componentes tóxicos, tais como células de CdTe e GaAs.⁶⁵

3. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um material com um futuro bastante promissor na área da Ciência de Materiais, como pode ser visto ao longo deste trabalho. Ele é um óxido semiconductor normalmente estudado pelos interesses em suas propriedades físicas e químicas, como a sua abundância, baixa toxicidade, alta fotossensibilidade com irradiação, resistência à corrosão, boa fotoestabilidade, baixo custo, dentre outros. Ele é um semiconductor transparente à luz visível, possui um alto índice de refração ($\sim 2,7$), e possui uma banda proibida larga ($\sim 3,2$ eV) quando comparado aos outros óxidos que também são utilizados para aplicações em células solares, como ZnO e SnO_2 . Ele pode ser encontrado na natureza sob a forma de três diferentes polimorfos: anatase e rutilo que possuem uma estrutura tetragonal e a brookita, com uma estrutura ortorrômbica,⁶⁶ como mostra a Figura 7.

Dentre as fases que podem ser encontradas, a mais estável termodinamicamente é a rutilo, que pode ser obtido a partir da conversão da anatase, em temperaturas altas, que variam entre 600 °C e 1200 °C. Ele se mantém nesta fase mesmo com variações de temperatura maiores e é também a fase onde há mais aglomerados de cristais dentre as três, ou seja, é a mais densa e “empacotada”.^{67,68} Uma de suas principais aplicações é como pigmento branco em tintas, isto por que é quimicamente mais estável e dispersa a luz branca de forma mais eficiente.^{69,70} A rutilo pode ser encontrado em abundância em rochas metamórficas, ocorrendo geralmente em rochas ígneas, sendo associado como “titanita”, um mineral secundário, composto essencialmente por TiO_2 podendo conter até 10% de impurezas.⁷⁰

Figura 7. Estruturas cristalinas do dióxido de titânio.

Em contrapartida, a fase anatase é um mineral bastante conhecido, no que se refere aos estudos acadêmicos. Quando o dióxido de titânio está na fase anatase, fala-se que o material se encontra em uma fase intermediária, ou seja, ela é uma transição de uma fase anterior, que é a fase bruquita e que também pode ser transformada em outra, no caso em rutilo quando exposta a valores de temperaturas maiores do que aquelas que o material já foi exposto.⁶⁹ Ele é conhecido como “octaedrita” e é um produto de alteração do rutilo e da bruquita, em que

se cristaliza no sistema tetragonal, apresentando uma coloração castanha em seu estado natural, que chega a conter de 98,4 a 99,8% de TiO_2 .⁷⁰

Já o polimorfo bruquita é o menos estudado dentre os três, por ser a fase mais difícil de ser sintetizada, apresentando pouca aplicabilidade, alto custo de produção e baixo valor comercial até o momento.⁶⁷

A Figura 8 apresenta imagens de microscopias eletrônicas de varredura dos três polimorfos do TiO_2 .

Figura 8. Polimorfos do dióxido de titânio. Imagem (a) TiO_2 na fase anatase (Reprodução da ref. 67 com autorização. Copyright© 2006 National Academy of Sciences, EUA), (b) TiO_2 na fase rutila (Reprodução da ref. 71 com autorização. Copyright© 2006 National Academy of Sciences, EUA) e (c) TiO_2 na fase bruquita (Reprodução da ref. 67 com autorização. Copyright© 2006 National Academy of Sciences, EUA)

3.1. Fases cristalinas

Muitos estudos têm relatado que as fases cristalinas do TiO_2 têm influenciado

significativamente no rendimento das células solares, devido às estabilidades e condições estruturais de cada fase. Em relação à forma estrutural, a obtenção da fase anatase ocorre basicamente por causa da maior facilidade de organização na sua forma estrutural octaédrica no processo de cristalização do material. Isto é devido à baixa energia de superfície que ela apresenta. Já a fase rutilo possui uma maior energia de superfície, o que resulta em uma maior energia proveniente de um tratamento térmico para a obtenção desta fase. Dessa forma, é de grande importância, entender como ocorre a transformação da fase anatase em rutilo, que está diretamente relacionada com as suas estabilidades, principalmente quando em algumas aplicações o material é exposto a grandes variações de temperatura, o que poderia alterar a fase de interesse. Um dos exemplos na importância do controle das fases se refere aos dispositivos fotovoltaicos, como as células solares.^{69,72} Diante disso, vários trabalhos têm sido reportados na literatura, que comprovam e comparam as propriedades das fases do TiO_2 com o rendimento nesses tipos de dispositivos.

Beltran e colaboradores,⁷³ Daude e colaboradores⁷⁴ e Mardare e colaboradores⁷⁵ relataram os valores obtidos para a energia da banda proibida das fases anatase e rutilo, que estão entre 3,2 e 3,0 eV, respectivamente, e para bruquita, em torno de 3,13 eV. Dessa forma, eles colocam que outra propriedade que o TiO_2 possui, são as diferentes bandas proibidas que cada uma das fases apresenta, isso faz com que ele absorva energia em diferentes comprimentos de onda o que o permite ser utilizado na composição de células fotovoltaicas, onde sua afinidade eletrônica faz dele um bom aceptor de elétrons.

Em seus trabalhos, Ohama e colaboradores⁷⁶ e Diebold e colaboradores⁷², também discutem os valores para a energia da banda proibida das diferentes fases do TiO_2 , em que os valores para fase anatase e rutilo (3,2 e 3,0 eV respectivamente), revela uma absorção na região de 387 nm para a

fase anatase e 414 nm para a rutilo e que, por consequência, a fase anatase possui uma faixa de absorção mais próxima da luz visível do que a rutilo o que daria a mesma um rendimento superior, além da sua alta capacidade de armadilhamento de elétrons, devido à sua elevada área de superfície. Esses apontamentos também foram feitos por Muniz e colaboradores,⁷⁷ que relataram que a estrutura que mais se encaixa para a produção de células solares que utilizam o semicondutor TiO_2 é a fase anatase, isto se deve, por ela apresentar uma maior área de superfície por unidade de volume e maior densidade de agrupamento em relação às outras fases, o que pode servir como um tipo de “armadilha” para os elétrons excitados, aumentando então sua aplicação como um bom aceptor de elétrons. Percebeu-se que em relação à recombinação do par elétron-buraco, ela é maior no caso da fase rutilo, este fato é atribuído ao maior tamanho de grão obtido nessa fase, em relação à fase anatase, devido às maiores temperaturas de tratamento térmico, que resulta em uma maior cristalização do material.⁷⁸

Kay e colaboradores⁷⁹ e Frank e colaboradores,⁸⁰ observam também que devido à maior banda proibida e maior eficiência no transporte de elétrons, que a fase anatase tem sido muito utilizada na produção das células solares, mesmo que o rutilo acabe sendo de baixo custo para produzir e ter superior espalhamento de luz.

Diante disso, o processo de transformar uma fase em outra fase chega a ser irreversível, pois o material não volta à fase anterior novamente após a transformação, sendo que no caso da fase rutilo a mesma também não alcança outra fase se for exposto a maiores temperaturas, o que ocorre é apenas o aumento do grau de cristalização e o aumento no tamanho do cristalito.^{78,79}

Estudos também têm reportado que adição de uma porcentagem de rutilo em filmes finos de anatase têm se tornado interessante para o rendimento das células solares, em especial àquelas sensibilizadas

por corantes.⁷⁷ Com o avanço das pesquisas, percebeu-se que havia uma composição dessas fases “ideal” para se aplicar em células solares. Esta composição de fases ficou conhecida como P25, uma mistura comercial, que contém 75% da fase anatase e 25% da fase rutilo (ou 70% de anatase e 30% de rutilo). Yamamoto e colaboradores mostraram que a mistura comercial já atinge em seus trabalhos um valor expressivo de 10,1%. O P25 vem sendo muito utilizada por ser comercializada em baixo custo e também pela facilidade de prepará-la.^{81,82}

Dessa forma, o TiO_2 têm se tornado um excelente semicondutor por causa de sua estabilidade química, além dos diferentes valores da sua energia de banda proibida que cada fase apresenta, o que potencializa a aplicação em dispositivos fotovoltaicos, como as células solares.^{83,84}

3.2. Morfologia

A necessidade de compreensão de propriedades ópticas e de superfície dos filmes está diretamente relacionada com as potenciais aplicações em células solares. Entender as propriedades texturais do semicondutor TiO_2 é um fator muito importante para aplicações em células solares, principalmente por envolver processos eletroquímicos no funcionamento da célula. Como ele é um material de intercalação, ou seja, a sua rede cristalina possui sítios vazios que são capazes, em determinadas condições de receber e transportar íons de pequeno raio, sua morfologia atua como porta de entrada para esses íons.⁸⁵ Neste processo, a entrada de um íon na superfície do TiO_2 , resulta em variações na estrutura do filme que provocam alterações em suas propriedades ópticas. Dessa forma, a caracterização da superfície, é muito importante quando se estuda filmes ultrafinos, que envolvem o tamanho das partículas, a espessura, a porosidade e a sinterização do filme.^{56,85,86}

3.3. Tamanho das partículas

Como já foi dito, o tamanho das partículas de TiO_2 influenciam consideravelmente no desempenho das células solares e por isso, vários estudos têm sido feitos para aperfeiçoar a eficiência das mesmas. Dessa forma, partículas com tamanho “nano” têm sido o alvo de pesquisas, como a utilização de filmes nanoporosos, nanocristalinos e nanotubos.⁷⁸

Desde então, esses estudos demonstram que a utilização de nanopartículas de TiO_2 aumenta a área superficial específica de até 2000 vezes, garantindo que haja uma maior área disponível para o sensibilizador (corante, pontos quânticos ou perovskitas) se ligar. Outra vantagem de se usar as nanopartículas se deve à melhor ligação e conectividade entre elas, fazendo com que os elétrons fluem melhor nos filmes, diminuindo assim a resistência das células.⁸⁷

Entretanto, como essas partículas são bem pequenas, existe um aumento na densidade de armadilhas que podem funcionar como centros de recombinação. Isto faz com que haja uma redução da diferença do nível de Fermi das nanopartículas e do eletrólito, que por sua vez, provoca uma limitação da voltagem da célula.⁸⁸ Em contrapartida, ao utilizar partículas maiores de TiO_2 , ou seja, que contêm uma menor área superficial, a tendência é diminuir a energia absorvida para baixos comprimentos de onda, compensando o efeito mencionado anteriormente.⁸⁹

Já utilização de nanotubos de TiO_2 verticalmente orientados possuem melhor transporte de cargas em sua superfície e menor taxa de recombinação de elétrons que as nanopartículas de TiO_2 .⁹⁰ Por fim, um filme de TiO_2 ideal tem que conjugar uma elevada área superficial e elevada mobilidade dos elétrons, além de ter que facilitar a penetração do regenerador do sensibilizador.⁸⁸ A Figura 9 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura de nanotubos e nanofios de TiO_2 .

Figura 9. Nanoestruturas de dióxido de titânio. Imagem (a) nanotubos de TiO_2 e (b) nanofios de TiO_2 . (Reprodução da ref. 91 com autorização. Copyright© 2006 National Academy of Sciences, EUA)

3.4. Espessura do filme

Da mesma forma que o tamanho da partícula interfere na eficiência das células solares, a espessura do filme do TiO_2 também influencia. Pela literatura, observa-se que ainda não existe um valor ideal de espessura para os filmes. O que se relata é que para cada tipo de célula, há um valor diferente, por exemplo, no trabalho de Tang e colaboradores⁹² a espessura ideal é de 12 micrômetros enquanto no estudo de Shin e colaboradores⁹³ a eficiência máxima é atingida apenas aos 20 micrômetros. Isto pode ser explicado pelo eletrólito, ou pelo método de preparação do TiO_2 , que regula o comprimento de difusão dos elétrons, ou seja, a homogeneidade da estrutura.

Um exemplo comum que acontece em células solares sensibilizadas por corantes é quando aumentamos a eficiência da célula solar com o aumento da espessura, até chegar a um valor máximo. Isto se deve pela maior corrente produzida devido ao aumento da quantidade de corante adsorvido. Desse jeito, se o corante se liga ao TiO_2 , então, conclui-se que quanto mais TiO_2 estiver presente maior será a quantidade de corante adsorvido, assim como em outros tipos de sensibilizadores utilizados em outros em outros tipos de células solares.⁹²

Hyung-Jun e colaboradores⁹⁴ introduziram nanopartículas de TiO_2 com elevada área superficial em CSSCs, que são capazes de absorver mais fótons, devido à grande quantidade de corante adsorvido. Ele explica que quando a luz interage com as nanopartículas de TiO_2 , a luz dispersa fortemente, o que aumenta o comprimento de onda da luz incidente nos filmes de TiO_2 , aumentando a densidade de corrente e consequentemente a eficiência de conversão da célula solar.

Na medida em que é depositada camada por camada das nanopartículas junto ao substrato transparente, a eficiência de conversão é melhorada. Observa-se que há um aumento da conversão de eficiência em função do aumento da espessura, após a introdução das camadas das nanopartículas.

Entretanto, a eficiência de conversão das células solares pode diminuir com a espessura do filme de TiO_2 . Uma possível explicação de se deve ao fato da maior quantidade do sensibilizador adsorvido aumentar a quantidade de armadilhas existentes, aumentando assim a recombinação, tornando-se mais difícil a mobilidade do eletrólito por ter que percorrer uma distância maior, que, por conseguinte, contribui ainda para a diminuição de corrente, por existir um aumento da resistência interna da célula, já que filmes mais espessos obrigam os elétrons

a percorrer uma maior distância até atingirem o TCO.^{89,95}

3.5. Porosidade do filme

Outro interferente muito importante é o ajuste do tamanho dos poros dos filmes de TiO_2 , que podem levar a um aumento da eficiência das células solares. Uma vez que os poros são bem pequenos, a quantidade do sensibilizador adsorvido diminui, podendo causar uma diminuição da eficiência da célula na ordem dos 50%. Por isso, os poros possuem um tamanho mínimo para permitir a adsorção eficiente do sensibilizador, sendo, este tamanho, portanto, duas vezes o tamanho da molécula deste último.^{96,97}

A influência da porosidade dos filmes de TiO_2 não interfere apenas na quantidade de sensibilizador adsorvido, como também na migração do eletrólito.⁹⁸ Este fato pode ser confirmado pela existência de uma relação linear entre o aumento da radiação incidente e da corrente produzida numa célula solar com baixa porosidade. Dessa forma, sugere-se que a diminuição da porosidade afeta a mobilidade do eletrólito e que porosidades baixas danificam a tensão do circuito aberto, devido ao aumento da recombinação.^{96,99}

Entretanto, deve-se levar em conta, que porosidades muito elevadas também não são interessantes para as células solares, de modo que, filmes mais porosos, possuem maior quantidade de TiO_2 e portanto, diminuem a área superficial do dióxido de titânio, diminuindo o sensibilizador adsorvido.^{98,99}

Ki e colaboradores¹⁰⁰ introduziram partículas nanoporosas de TiO_2 nas CSSCs, sobre o substrato transparente, variando-se o ângulo de deposição, aumentando relativamente a porosidade dos filmes de TiO_2 , e conseqüentemente sua área superficial dos filmes, causando uma maior absorção do corante. Diante da análise feita pela microscopia, observa-se que realmente, a porosidade dos filmes de TiO_2 aumenta

com a variação do ângulo depositado, produzindo um melhor acesso para o eletrólito, satisfazendo uma elevada área superficial, garantindo que o corante tenha uma maior absorção do corante.¹⁰⁰

3.6. Sinterização do filme

Para aplicação em um dispositivo fotovoltaico, nanopartículas de TiO_2 são dispersas em um agente estabilizante (matriz), formando normalmente uma pasta que é espalhada sobre o eletrodo transparente, para obtenção do filme mesoscópico, seguida de sinterização. A sinterização de filmes é um processo muito importante na síntese de filmes semicondutores a partir de partículas. É um processo físico, que faz com que um conjunto de partículas de um determinado material, adquira resistência mecânica, ou seja, a capacidade de suportar “forças” externas sem que estas venham a lhe causar deformações em sua estrutura. Durante este processo, acontece uma formação de agregados, que faz com que aumente o tamanho das partículas, diminuindo sua área superficial do filme.¹⁰¹

Ni e colaboradores⁹⁶ evidenciaram que quando o tempo de sinterização chega em 30 minutos, aumentando-se a temperatura, a formação de agregados aumenta, fazendo com que haja uma diminuição da porosidade dos filmes. Dessa forma, logo após os filmes serem sinterizados, há uma melhor interação entre as partículas, uma conexão entre as nanopartículas é criada, garantindo assim o contato elétrico por toda a estrutura, conduzindo a uma melhoria nas propriedades elétricas da célula. Esta melhoria é observável no aumento do tempo de vida do estado excitado dos elétrons, quando comparado com filmes que não foram sinterizados. Além disso, a sinterização melhora a natureza cristalina do filme, como foi explicado anteriormente isto conduz a um aumento da quantidade de sensibilizador (corante, pontos quânticos e perovskitas) adsorvido nos filmes. Assim, o tempo de

sinterização dos filmes deve ser controlado, como também, a temperatura.

4. Métodos de Síntese de TiO_2

Nos últimos anos se têm atingido avanços na síntese de dióxido de titânio e também na sua modificação. O TiO_2 pode ser obtido por diferentes rotas sintéticas, que podem formar materiais particulados, nanoestruturas, filmes e até mesmo cristais.^{102,103} Essas rotas sintéticas podem ser diferenciadas de acordo com a técnica pela qual geram materiais inorgânicos, e podem ser distinguidas, em uma primeira abordagem, de acordo com a fase em que são executados (fase líquida ou fase gasosa).^{104,105} Os métodos mais empregados em fase gasosa são deposição química de vapor e a oxidação em chama, sendo este o responsável pela produção do TiO_2 P25, comercializado atualmente. Todavia, as sínteses envolvendo fase líquida tem sido as mais abordadas na literatura, e os principais métodos dessa via são: método sol-gel, precipitação homogênea, síntese hidrotérmica, solvotérmicos e Pechini.¹⁰⁶

4.1. Processo sol-gel

Dentre os métodos de preparação mais utilizados para se obter materiais à base de TiO_2 , especialmente para aplicação em células solares e que tem proporcionado grandes vantagens em relação à sua morfologia e microestrutura, está o processo sol-gel. Este processo se baseia no preparo de manipulação controlada de suspensões coloidais, que pode gerar uma ampla variedade de composições e morfologias pela variação de alguns parâmetros simples, como a concentração e a temperatura de preparo.¹⁰⁷

As suspensões coloidais se caracterizam por conter partículas com dimensões que variam entre 1 e 100 nm. Estes sistemas

coloidais apresentam duas ou mais fases em equilíbrio metaestável, sendo uma fase dispersa de partículas coloidais distribuídas em um meio contínuo, a fase dispersante, dominada pelas interações de curto alcance, como a força de atração de van der Waals.^{22,108}

O processo sol-gel se caracteriza pela transição de um sistema sol para o sistema gel. O termo sol geralmente é empregado para definir essa dispersão estável de partículas coloidais, enquanto o que o termo gel, corresponde a um sistema formado por estruturas rígidas de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que consegue imobilizar a fase líquida nos seus interstícios. Dessa forma, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, que ocorrem pela alteração das condições físico-químicas da suspensão, preparados a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização.^{21,109}

O processo sol-gel ocorre por meio de reações de hidrólise, condensação e poli-condensação, exibidas na Figura 10 para um alcóxissilano.

Inicialmente, ocorre a hidrólise de alcóxidos precursores, que neste caso, para obtenção de materiais à base de TiO_2 , o mais comumente usado é o tetraisopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$). A reação ocorre na presença de água, adicionando um ácido, geralmente HCl ou uma base (NH_3), como catalisador da reação. A reação de hidrólise dos grupos alcóxidos (OR) presentes dá origem aos grupos hidroxilas (OH) com a liberação de um respectivo álcool. Dessa forma, reações de condensação entre grupos hidroxilas que levam à formação de um sol, que posteriormente, origina o gel, formando uma estrutura rígida que imobiliza a fase líquida de seus poros. Assim, a transformação de sol para gel é definida como transição sol-gel, que constitui um fenômeno no qual uma dispersão coloidal transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre partículas, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional (poli-condensação).¹⁰⁹

Figura 10. Reações do processo sol-gel

Logo após este processo, ocorre expulsão do líquido presente nos poros com a posterior redução de volume devido à formação de novas ligações por poli-condensação, e consequentemente, a resistência do gel aumenta e os tamanhos dos poros se tornam menores. Esta etapa de secagem leva à formação de um estado do gel que também é chamado de xerogel, o qual apresenta alta porosidade e uma grande área superficial, garantindo resultados interessantes.¹¹⁰

Portanto, dentre as grandes vantagens de se utilizar o processo sol-gel para obtenção de materiais à base de TiO_2 com potencial aplicação em células solares, deve-se a rota química do processo ser relativamente simples e barato, quando comparada com outros métodos com o mesmo propósito, como também pela baixa temperatura de processamento em que se podem sintetizar estes materiais, a pureza e homogeneidade que podem ser obtidas no custo de processo e na emissão de poluentes, mostrando-se um método promissor para obtenção de filmes à base de TiO_2 .^{21,22,110}

4.2. Síntese de TiO_2 para uso em Células Solares

Desde o grande avanço feito por O'Regan e Gratzel,⁶ as células solares sensibilizadas (CSSs) têm atraído muita interesse acadêmico e comercial por causa do seu potencial em ultrapassar o limite teórico de S-Q, além de ser de baixo custo, tornando-as uma alternativa credível para as células de silício. Dentre os conceitos fundamentais para o desenvolvimento das células solares sensibilizadas é a associação de uma película nanocristalina de TiO_2 altamente porosa, proporcionando uma grande área à superfície de absorção. Técnicas de preparação do filme de TiO_2 são um aspecto relevante na produção das CSSs altamente eficientes. Há algum tempo, as CSSs têm obtidos progressos significativos utilizando fotoeletrodos de TiO_2 com várias morfologias, tais como nanopartículas,¹¹¹ microesferas,¹¹² nanobastões/nanofios^{113,114} e nanotubos.¹¹⁵⁻¹²⁰

A aplicação do TiO_2 em células solares, muitas vezes se dá em camadas, principalmente nas células solares

sensibilizadas por corantes ou por pontos quânticos. O fotoeletrodo de TiO_2 , normalmente é feito por duas camadas de TiO_2 , que consiste em uma camada de absorção do sensibilizador, com partículas de 20 nm de tamanho, e a outra camada de dispersão da luz, com partículas de aproximadamente 400 nm de tamanho.¹²¹ Pequenas nanopartículas, entre 10 e 20 nm, tem áreas superficiais maiores para absorver as moléculas do sensibilizador, mas a capacidade de dispersão da luz é ineficiente e, com isso, pode resultar em uma má eficiência da célula. Embora as partículas maiores com superfícies planas possuam excelentes propriedades de dispersão da luz, eles não são adequados como material para fotoanodo, pois tem área superficial reduzida para absorção do sensibilizador.¹²²

Os melhores desempenhos de eletrodos nanocristalinos de TiO_2 foram aqueles obtidos por autoclavagem hidrotermal e deposição por serigrafia (ou *screen-printing*).^{121,123,124} A técnica de *screen-printing* é vastamente utilizada por ser possível obter uma rápida impressão e um controle fino da posição e espessura.¹²⁵ A síntese da pasta do TiO_2 envolve a hidrólise do isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) em água, conversão da água em etanol, troca do etanol por α -terpineol. Esse procedimento leva cerca de 3 dias e é economicamente inadequado para produção industrial. Para objetivo industrial, vários artigos foram publicados, a fim de produzir a pasta de *screen-printing* de TiO_2 a partir de um pó disponível comercialmente.¹²⁶⁻¹²⁹

A maioria das pastas foram baseadas em água e álcoois, que induzem a agregação de TiO_2 e produzindo poucos resultados reprodutíveis em experiências a longo prazo. Por outro lado, pastas a base de α -terpineol são muitos estáveis a longo prazo e dão resultados muito reprodutíveis durante vários anos.^{121,123,124} No entanto, uma pasta a base de P25 e α -terpineol não dão resultados melhores do que uma pasta a base de água.¹²⁹

Em um dos artigos mais citados na área,

Nazeeruddin, Gratzel e colaboradores⁶ prepararam filmes de TiO_2 nanocristalino. Utilizaram-se dois métodos para a preparação das dispersões coloidais de TiO_2 . Em um dos métodos foi utilizada a autoclave, partindo-se de uma solução aquosa de $\text{Ti}(\text{III})$ como precursor de titânio. As camadas foram eletrodepositadas e calcinadas em seguida a 450 °C. O outro método para a preparação dos filmes nanocristalinos emprega o uso de TiO_2 comercial (P25). A fim de diminuir os agregados, esse pó era moído com pouca quantidade de água e acetilacetona para evitar reagregação das partículas. Um surfactante também é utilizado para facilitar a propagação da pasta no substrato. Em outro reporte, de 1993, já havia a discussão sobre o uso de duas camadas de TiO_2 com propriedades distintas para finalidades diferentes na célula solar.¹³⁰

Ito, Gratzel e colaboradores,¹³¹ em um artigo um pouco mais recente, de 2008, relataram a síntese de duas pastas de TiO_2 . Para a síntese de uma das pastas de TiO_2 foram utilizados ácido acético, isopropóxido de titânio, havendo formação de um precipitado imediato de TiO_2 . Após algum tempo de agitação, adicionou-se ácido nítrico e água em uma autoclave, aquecendo-se. As nanopartículas resultantes tiveram em média 20 nm de tamanho. A pasta de TiO_2 dispersiva de luz, utilizou-se uma mistura de acetato de celulose com diferentes viscosidades, TiO_2 precipitado anteriormente, terpineol e etanol, que foram sonicados. As partículas tiveram tamanhos médios de aproximadamente 400 nm.

Em outro reporte, Lei e colaboradores,¹³² relataram o uso do butóxido de titânio e etanol em uma autoclave para síntese de TiO_2 nanocristalino ($\text{TiO}_2\text{-NC}$). Tal precipitado de $\text{TiO}_2\text{-NC}$ foi utilizado como precursor em substituição ao P25 do procedimento relatado em 2010.¹³² Neste trabalho, os autores utilizaram apenas um tipo de pasta de TiO_2 , o que torna a síntese relativamente mais simples.

Em outro método de síntese de TiO_2 coloidal, usa-se n-butóxido de titânio,

acetilacetona, n-butanol, para-tolueno-sulfônico e água, aquecendo-se por 12 h, como já relatado.^{133,134} Já o processo de fabricação da pasta de TiO₂, partindo-se do precursor P25, etanol, ácido acético, terpineol e acetato de celulose, que foram levados à sonicação até a formação de uma pasta branca e viscosa. Tal procedimento foi relatado em 2010.¹³²

Diante disso, muitos autores têm relatado o preparo de pastas de TiO₂ baseadas em procedimentos previamente publicados, realizando modificações em precursores, solventes, tempo ou temperatura de síntese, sendo aqui relatado alguns dos principais procedimentos para o preparo dessas pastas.

5. Considerações Finais

Em geral, o TiO₂ tem atuado tanto como um bom coletor e condutor de carga, garantindo o uso efetivo do fluxo de elétrons resultante da absorção da luz do sol pelos sensibilizadores (corantes, pontos quânticos e perovskitas) como também, no suporte para o carregamento dos mesmos, além de possuir uma larga banda proibida de energia que garante o uso efetivo do fluxo de elétrons resultante da absorção da luz solar pelo sensibilizador. A estrutura que mais têm se destacado para a produção das células solares é a fase anatase, que além de ser dominante no preparo de nanocristais, possui uma faixa de absorção mais próxima da luz visível, além da sua alta capacidade de armadilhamento de elétrons, devido à sua elevada área de superfície. A mistura comercial das fases anatase e rutilo (P25) possui uma afinidade superficial por muitos sensibilizadores orgânicos, maior do que a forma anatase pura, que está diretamente relacionada com a sua alta área superficial e à sua microestrutura cristalina resultante do método de preparação, além de sua alta fotoatividade, uma vez que promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação dentro das células solares. O tamanho das

partículas, a porosidade, a espessura e a sinterização dos filmes de dióxido de titânio afetam diretamente na eficiência das células solares, uma vez que, deve-se conjugar uma elevada área superficial com uma elevada mobilidade dos elétrons, além de melhorar o recobrimento dos sensibilizantes na superfície do TiO₂. Dentre as vantagens de se utilizar o processo sol-gel para a obtenção dos materiais a base de TiO₂ para a produção de células solares, se deve por ser uma metodologia simples, de baixo custo e que proporciona, homogeneidade e pureza dos materiais obtidos, assim como permite controlar suas composições e morfologias através da concentração e temperatura do processo. Por fim, com o aumento pela procura de novas fontes de energia renováveis para a produção de eletricidade, que envolvem desenvolvimento de dispositivos como células solares, é de grande importância aperfeiçoar todos os parâmetros que interferem no desempenho fotovoltaico das mesmas, principalmente no que tange as propriedades físicas e químicas do semicondutor dióxido de titânio.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Rede Mineira de Química, a CAPES, CNPq, FINEP e FAPEMIG pelo apoio recebido.

Referências Bibliográficas

- ¹ Sítio da Câmara de Comercialização de Energia Elétrica. Disponível em: <<http://www.ccee.org.br>> Acesso em: Junho de 2016.
- ² Carvalho, E. F. A.; Calvete, M. J. F.; Energia Solar: Um passado, um presente, um futuro auspicioso. *Revista Virtual de Química* **2010**, 3, 192. [CrossRef]
- ³ Becquerel, A. E. Recherches sur les effects de la radiation chimique de la lumiere solaire

au moyen des courants electriques. *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences* **1839**, 9, 145. [\[Link\]](#)

⁴ Fritts, C. On the Fritts selenium cell and batteries. *Van Nostrands Engineering Magazine* **1888**, 32, 388. [\[CrossRef\]](#)

⁵ Komp, R. J.; *Practical photovoltaics: electricity from solar cells*, 3a. ed., Aatec Publications: Ann Arbor, Michigan, 1995.

⁶ O'regan, B.; Gratzel, M.; A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **1991**, 353, 737. [\[CrossRef\]](#)

⁷ Sinton, R. A.; Sinton, R. A.; Verlinden, P. J.; Crane, R. A.; Swanson, R. N.; *Development of manufacturing capability for high-concentration, high-efficiency silicon solar cells*, Sandia National Labs, Albuquerque, NM (United States), 1996.

⁸ Kalyanasundaram, K. (ed.); *Dye-Sensitized Solar Cells*, EPFL Press, Lausanne, Switzerland, 2010.

⁹ Machado, C. T.; Miranda, F. S.; Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão. *Revista Virtual de Química* **2015**, 7, 126. [\[CrossRef\]](#)

¹⁰ Shockley, W., Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal Applied Physics* **1961**, 32, 510. [\[CrossRef\]](#)

¹¹ Agnaldo, J. S.; Bastos, J. B. V.; Cressoni, J. C.; Viswanathan, G. M. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2006**, 28, 77-84. [\[CrossRef\]](#)

¹² Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, 238, 37. [\[CrossRef\]](#)

¹³ Grätzel, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry* **2004**, 164, 3. [\[CrossRef\]](#)

¹⁴ Reyes, C. D.; Rodriguez, G. M. E.; Espinosa, P. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology* **2008**, 19, 45605. [\[CrossRef\]](#)

¹⁵ Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* **2004**, 32, 33. [\[CrossRef\]](#)

¹⁶ Kandiel, T. A. Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 2050. [\[CrossRef\]](#)

¹⁷ Albuquerque, A. R.; Santos, I. M. G.; Sambrano, J. R. Propriedades estruturais e eletrônicas de nanofilmes de TiO₂ anatase :cálculos B3LYP-D* em sistemas periódicos bidimensionais. *Química Nova* **2014**, 37, 1318. [\[CrossRef\]](#)

¹⁸ Seok, C. C.; Sang, H. S. Synthesis and physical properties of TiO₂ microparticles coated by a sol-gel method and their application to dye-sensitized solar cells. *Powder Technology*. **2012**, 226, 157. [\[CrossRef\]](#)

¹⁹ Tong, H.; Enomoto, N.; Inada, M.; Tanaka, Y.; Hojo, J. Synthesis of mesoporous TiO₂ spheres and aggregates by sol-gel method for dye-sensitized solar cells. *Materials Letters* **2015**, 141, 259. [\[CrossRef\]](#)

²⁰ Alfaya, A. A. S.; Kubota, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova* **2002**, 25, 835. [\[CrossRef\]](#)

²¹ Aegerter, M. A.; Avellaneda, C. O.; Pawlicka, A.; Atik, M. Electrochromism in Materials Prepared by the Sol-Gel Process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1997**, 8, 689. [\[CrossRef\]](#)

²² Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-gel Science: the physics and chemistry of Sol-Gel processing*, Academic Press. Londres, Inglaterra, 1990.

²³ Kamat, P. V. Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2013**, 4, 908. [\[CrossRef\]](#)

²⁴ Dong, Z.; Bing, C.; Xiuli W.; Zhou, Y.; Yedi, X.; Shu, M.; Wen-Hua, Z.; Can, L. Synthesis of oriented TiO₂ nanocones with fast charge transfer for perovskita solar cells. *Nano Energy* **2015**, 11, 409. [\[CrossRef\]](#)

²⁵ Toshima, N.; Nakagawa, T. Couple-channel eikonal approach to electron capture. *Physical Review A* **1999**, 60, 2182. [\[CrossRef\]](#)

²⁶ Smith, C.; Binks, D. Multiple Exciton Generation in Colloidal Nanocrystals. *Nanomaterials* **2014**, 4, 19. [\[CrossRef\]](#)

- ²⁷ Duan, J.; Zhang, H.; Tang, Q.; He, B.; Yu, L. Recent advances in critical materials for quantum dot-sensitized solar cells: a review. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 17497. [CrossRef]
- ²⁸ Chunhung, L.; Lukas, M.; Stiochko, D.; Pabitra, S. T.; Xiaoe, L.; Piers, R. F. B.; James, D.; Brian, C. O. Performance and Stability of Lead Perovskite/TiO₂, Polymer/PCBM, and Dye Sensitized Solar Cells at Light Intensities up to 70 Suns. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 6268. [CrossRef]
- ²⁹ Sze, S. M.; *Physics of semiconductor devices*, 2^a Ed. Wiley-Interscience, 1981.
- ³⁰ Atkins, P. W.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Weller, M. T.; Armstrong, F. A.; *Inorganic Chemistry*, 5^a Ed, Bookman: New York, 2010.
- ³¹ Daibin, K.; Jérémie, B.; Peter, C.; Masakazu, T.; Satoshi, U.; Hidetoshi, M.; Kohichi, S.; Shaik, M. Z.; Michael, G. Application of Highly ordered TiO₂ nanotube arrays in flexible dye sensitized solar cells. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1113. [CrossRef]
- ³² Allan, D. M.; Ana Carolina, S.; Camila, C. S. B.; Carolina, C. F.; Dyeice, A. S.; Guilherme, C. R.; Pollyanna, R. D.; Otávio, G.; Sinthya, G. T. Optimization of organic photovoltaic cells. *Exacta* **2013**, *6*, 79. [Link]
- ³³ Ruhle, S.; Shalom, M.; Zaban, A. Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2290. [CrossRef]
- ³⁴ Lee, H.; Hwang, D.; Jo, S. M.; Kim, D.; Seo, Y.; Kim, D. Y. Low-temperature fabrication of TiO₂ electrodes for flexible dye-sensitized solar cells using an electrospray process. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 3308. [CrossRef]
- ³⁵ Lindstrom, H.; Holmberg, A.; Magnusson, E.; Lindquist, S.-E.; Malmqvist, L.; Hagfeldt, A. A new method for manufacturing nanostructured electrodes on plastic substrates. *Nano Letters* **2001**, *1*, 97. [CrossRef]
- ³⁶ Lindstrom, H.; Magnusson, E.; Holmberg, A.; Sodergren, S.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A. Sol. A new method for manufacturing nanostructured electrodes on glass substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2002**, *73*, 91. [CrossRef]
- ³⁷ Yamaguchi, T.; Tobe, N.; Matsumoto, D.; Arakawa, H.; Highly efficient plastic substrate dye-sensitized solar cells using a compression method for preparation of TiO₂ photoelectrodes. *Chemical Communication* **2007**, 4767. [CrossRef]
- ³⁸ Pichot, F.; Pitts, J. R.; Gregg, B. A. Low-temperature sintering of TiO₂ colloids: Application to flexible dye-sensitized solar cells. *Langmuir* **2000**, *16*, 5626. [CrossRef]
- ³⁹ Chiu, W. H.; Lee, K. M.; Hsieh, W. F.; High efficiency flexible dye-sensitized solar cells by multiple electrophoretic depositions. *Journal Power Sources* **2011**, *196*, 3683. [CrossRef]
- ⁴⁰ Zhang, D.; Yoshida, T.; Minoura, H. Low-temperature fabrication of efficient porous titania photoelectrodes by hydrothermal crystallization at the solid/gas interface. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 814. [CrossRef]
- ⁴¹ Park, N. G.; Kim, K. M.; Kang, M. G.; Ryu, K. S.; Chang, S. H.; Shin, Y. J. Chemical sintering of nanoparticles: A methodology for low-temperature fabrication of dye-sensitized TiO₂ films. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2349. [CrossRef]
- ⁴² Sonai, G. G.; Melo Jr., M. A.; Nunes, J. H. B.; Megiatto Jr., J. D.; Nogueira, A. F. Células solares sensibilizadas por corantes naturais: um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. *Química Nova* **2015**, *38*, 1357. [CrossRef]
- ⁴³ Wang, S.; Xu, J. M.; Ding, H. L.; Pan, S. S.; Zhang Y. X.; Li G. H. Facile synthesis of nitrogen self-doped rutile TiO₂ nanorods. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 7672. [CrossRef]
- ⁴⁴ Zhou, X. L.; Zhou, T. F.; Hu J. C.; Li, J. L. Controlled strategy to synthesize SnO₂ decorated SnS₂ nanosheets with enhanced visible light photocatalytic activity. *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 5627. [CrossRef]
- ⁴⁵ Khan, M. M.; Ansari, S. A.; Pradhan, D.; Ansari, M. O.; Han, D. H.; Lee, J.; Cho, M. H. Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 637. [CrossRef]
- ⁴⁶ Zhang, L.; Li, Y. G.; Zhang, Q. H.; Wang, H. Z. Hierarchical nanostructure of WO₃ nanorods on TiO₂ nanofibers and the enhanced visible light photocatalytic activity for degradation of organic pollutants. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 5986. [CrossRef]

- ⁴⁷ Zhang, M. Y.; Shao, C. L.; Mu, J. B.; Zhang, Z. Y.; Guo, Z. C.; Zhang, P.; Liu, Y. C. One-dimensional Bi₂MoO₆/TiO₂ hierarchical heterostructures with enhanced photocatalytic activity. *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 605. [CrossRef]
- ⁴⁸ Palomares, E.; Clifford, J. N.; Haque, S. A.; Lutz, T.; Durrant, J. R. Control of Charge recombination Dynamics in Dye Sensitized Solar Cells by Use of Conformally Deposited Metal Oxide Blocking Layers. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 475. [CrossRef]
- ⁴⁹ Chander, S.; Purohita, A.; Sharma, A.; Nehra, S. P.; Dhakaa, M. S.; Impact of temperature on performance of series and parallel connected mono-crystalline silicon solar cells. *Energy Reports* **2015**, *1*, 175. [CrossRef]
- ⁵⁰ Kamat, P. V. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *48*, 112. [CrossRef]
- ⁵¹ Rogach, A. L.; *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Application*. Ed. Springer-Verlag, Munich - Germany, 2008.
- ⁵² Nozic, A. J.; Micic, O.I.; Bulletin, M. R. S. Colloidal Quantum Dots of III-V Semiconductors. *Materials Research Bulletin* **1998**, *23*, 24. [CrossRef]
- ⁵³ Santos, B. S.; Donegá, C. M. ;Petrov, D. V.; Pereira, G. A. L. Size and band-gap dependences of the first Hyperpolarizability of Cd_xZn_{1-x}S. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 5325. [CrossRef]
- ⁵⁴ Yuekun, L.; Zequan, L.; Dajiang, Z.; Lifeng, C.; Ronggui, D. C. L. CdSe/CdS quantum dots co-sensitized TiO₂ nanotube array photoelectrode for highly efficient solar cells. *Electrochimica Acta* **2012**, *79*, 175. [CrossRef]
- ⁵⁵ Kwon, C. H.; Kim, J. H.; Jung, I. S.; Shin, H.; Yoon, K. H. Preparation and characterization of TiO₂-SiO₂ nano-composite thin films. *Ceramics International* **2003**, *29*, 851. [CrossRef]
- ⁵⁶ Xiaohui, S.; Minqiang, W.; Hao, Z.; Jianping, D.; Zhi, Y.; Chenxin, R.; Xi, Y. Morphologically controlled electrodeposition of CdSe on mesoporous TiO₂ film for quantum dot-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* **2013**, *108*, 449. [CrossRef]
- ⁵⁷ Chang, C.; Meidan, Y.; Miaoqiang, L.; Cheng, G.; Wenxi, G.; Changjian, L. Ultralong Rutile TiO₂ Nanorod Arrays with Large Surface Area for CdS/CdSe Quantum Dot-sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta* **2014**, *121*, 175. [CrossRef]
- ⁵⁸ Zhen, L.; Libo, Y.; Yingbo, L.; Shuqing, S. CdS/CdSe Quantum dots Co-sensitized TiO₂ Nanowire/Nanotube Solar Cells with Enhanced Efficiency. *Electrochimica Acta* **2014**, *129*, 379. [CrossRef]
- ⁵⁹ Sítio da National Renewable Energy Laboratory. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/>>. Acesso em: Julho de 2016.
- ⁶⁰ Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6050. [CrossRef]
- ⁶¹ Sawanta, S. M.; Chang, S. S.; Pramod, S. P.; Chang, K. H. Once again, organometallic tri-halide perovskites: Efficient light harvester for solid state perovskite solar cells. *Materials Today* **2015**, *18*, 1369. [CrossRef]
- ⁶² Xiangfeng, W.; Jiehua, L.; Xue-Wei, L. Ultrafine dice-like anatase TiO₂ for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2015**, *134*, 133. [CrossRef]
- ⁶³ Hongxia, S.; Peng, R.; Zhongqiu, B.; Lei, C.; Xingfu, Z. Shell-in-Shell TiO₂ hollow microspheres and optimized application in light-trapping perovskite solar cells. *Solid State Sciences* **2015**, *40*, 60. [CrossRef]
- ⁶⁴ Park, N. G. Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology. *Materials Today* **2015**, *18*, 65. [CrossRef]
- ⁶⁵ Polman, A.; Knigh, M.; Garnett, E. C.; Ehrler, B.; Sinke, W. C. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science* **2016**, *352*, 307. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁶ Xiaobo, C.; Samuel, S. M. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2891. [CrossRef]
- ⁶⁷ Kandiel, T. A.; Robben, L.; Alkaim, F. A.; Bahnemann, D. Brookite versus anatase TiO₂

- photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. *Photochemical e Photobiological Sciences* **2013**, *12*, 602. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁸ Yasumori, A.; Shinoda, H.; Kameshima, Y.; Hayashi, S.; Okada, K. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO₂-based multiple layer thin film prepared by sol-gel and reactive-sputtering methods. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *11*, 1253. [CrossRef]
- ⁶⁹ Hanaor, D. A. H.; Sorrell, C. C.; Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science* **2011**, *46*, 855. [CrossRef]
- ⁷⁰ Queiroz Filho, A. A.; Amorim Neto, A. A., Titânio. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/titanio-sumario-mineral-2014>> Acesso em: Junho de 2016.
- ⁷¹ Tsung-Ying, K.; Po-Chin C.; Min-Han, Y.; Hsin-Tien, C.; Chi-Young, L.; Photo-induced nucleation of rutile nanorods an ignored parameter in crystallization. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5292. [CrossRef]
- ⁷² Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* **2003**, *48*, 53. [CrossRef]
- ⁷³ Beltran A.; Gracia L.; Andres J. Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 417. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷⁴ Daude, N.; Gout, C.; Jouanin, C. Electronic band structure of titanium dioxide. *Physical Review B* **1977**, *15*, 3229. [CrossRef]
- ⁷⁵ Mardare, D.; Rusu, G. I. Comparison of the dielectric properties for doped and undoped TiO₂ thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2004**, *6*, 333. [Link]
- ⁷⁶ Ohama, Y.; Van Gemert, D.; *Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials*. New York: Springer. 12, 48, 2011.
- ⁷⁷ Muniz, E. C.; Góes, M. S.; Silva, J. J.; Varela, J. A.; Joanni, E.; Parra, R.; Bueno, P. R. Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells. *Ceramics International* **2011**, *37*, 1017. [CrossRef]
- ⁷⁸ Dadkhah, M.; Salavati-Niasari, M.; Mir, N. Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles by using new shape controllers and its application in dye sensitized solar cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20*, 4039. [CrossRef]
- ⁷⁹ Kay, A.; Gratzel, M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1996**, *44*, 99. [CrossRef]
- ⁸⁰ Frank, A. J.; Kopidakis, N.; Van de Lagemaat, J. Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties. *Chemical Reviews* **2004**, *248*, 1165. [CrossRef]
- ⁸¹ Yamamoto, Y.; Kawayara, M.; Segawa, H.; Uchida, S.; Kano, J.; Saito, F.; Tsujimoto, K.; Saito, T.; Ito, S. 10% efficiency dye-sensitized solar cells using P25 TiO₂ nanocrystalline electrode prepared by a bead-milling method. *Chemistry Letters* **2011**, *40*, 1220. [CrossRef]
- ⁸² Eu, S.; Hayashi, S.; Urneyama, T.; Matano, Y.; Imahori, H. Quinoxaline-fused porphyrins for dye-sensitized solar cells. *Journal Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 4396. [CrossRef]
- ⁸³ Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e a sua aplicação ambiental. *Química Nova* **1998**, *21*, 69. [Link]
- ⁸⁴ Gray, K. A.; Stafford, U.; Kamat, P. V. Radiolytic and TiO₂-assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 6343. [CrossRef]
- ⁸⁵ Dong, S.; Wang, H.; Gu, L.; Zhou, X.; Liu, Z.; Han, P. Rutile TiO₂ nanorod arrays directly grown on Ti foil substrates towards lithium-ion micro-batteries. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 5978. [CrossRef]
- ⁸⁶ Fitra, M.; Daut, I.; Irwanto, M.; Gomes, N.; Irwan, Y. M. Effect of TiO₂ thickness dye solar cell on charge generation. *Energy Procedia* **2013**, *36*, 278. [CrossRef]
- ⁸⁷ Huang, C.; Yi, C.; Hsu, Y. C.; Chen, J. G.; Suryanarayanan, V.; Lee, K. M.; Ho, K. C. The effects of hydrothermal temperature and thickness of TiO₂ film on the performance of a dye-sensitized solar cell. *Solar Energy*

Materials and Solar Cells **2006**, *90*, 2391. [CrossRef]

⁸⁸ Santulli, A. C.; Koenigsmann, C.; Tiano, A. L.; DeRosa, D.; Wong, S. S. Correlating titania morphology and chemical composition with dye-sensitized solar cell performance. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 245402. [CrossRef] [PubMed]

⁸⁹ Wang, Y.; Sheng, Z.; Kawauchi, H.; Kashima, T.; Arakawa, H. Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of n719 dye-sensitized solar cell. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1381. [CrossRef]

⁹⁰ Gopal, K. M.; Oomman, K. V.; Maggie, P.; Karthik, A.; Craig, A. G. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 2011. [CrossRef]

⁹¹ Jun, W.; Lei, Z.; Victor S. Y. L.; Zhiquan, L.; Formation of various TiO₂ nanostructures from electrochemically anodized titanium. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 3682. [CrossRef]

⁹² Tang, X.; Qian, J.; Wang, Z.; Wang, H.; Feng, Q.; Liu, G. Comparison of low crystallinity TiO₂ film with nanocrystalline anatase film for dye-sensitized solar cells. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *330*, 386. [CrossRef] [PubMed]

⁹³ Shin, I.; Seo, H.; Son, M. K.; Kim, J. K.; Prabakar, K.; Kim, H. J. Analysis of TiO₂ thickness effect on characteristic of a dye-sensitized solar cell by using electrochemical impedance spectroscopy. *Current Applied Physics* **2010**, *10*, S422. [CrossRef]

⁹⁴ Hyung-Jun, K.; Park, J.; Yoo, B.; Yoo, K.; Kim, K.; Park, N. G. Size-dependent scattering efficiency in dye-sensitized solar cell. *Inorganic Chemical Acta* **2008**, *361*, 677. [CrossRef]

⁹⁵ Gomez, R.; Salvador, P. Photovoltage dependence on film thickness and type of illumination in nanoporous thin film electrodes according to a simple diffusion model. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *88*, 377. [CrossRef]

⁹⁶ Ni, M.; Michael, K. H.; Dennis L.; Leung, Y. C.; Sumathy, K. An analytical study of the porosity effect on dye-sensitized solar cell performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 1331. [CrossRef]

⁹⁷ Yun, T.; Sung, K. S.; Kim, D.; Hwang, Y. K.; Huh, S.; Bae, J. Y.; Won, Y. S. Pore-size effect on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells composed of mesoporous anatase-titania. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 3678. [CrossRef]

⁹⁸ Pan, K.; Zhou, W.; Tian, G.; Pan, Q.; Tian, C.; Xie, T.; Dong, Y.; Wang, D.; Fu, H. Dye-sensitized solar cells based on large-pore mesoporous TiO₂ with controllable pore diameters. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *30*, 4730. [CrossRef]

⁹⁹ Barbé, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. *Journal of the American Ceramic Society* **2005**, *80*, 3157. [CrossRef]

¹⁰⁰ Kiema, G. K.; Colgan, M. J.; Brett, M. J. Dye sensitized solar cells incorporating obliquely deposited titanium oxide layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, *85*, 321. [CrossRef]

¹⁰¹ Bakardjieva, S.; Šubrt, J.; Štengl, V.; Dianež, M. J.; Sayagues, M. J. Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *58*, 193. [CrossRef]

¹⁰² Cong, Y.; Zhang, J.; Chen, F.; Anpo, M. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity. *Journal physical chemical C* **2007**, *111*, 6976. [CrossRef]

¹⁰³ Yang, L.; Zhu, L.; Liu, C.; Fang, M.; Liu, G.; Yu, X. Synthesis and photocatalytic property of porous TiO₂ microspheres. *Materials Research Bulletin* **2008**, *43*, 806. [CrossRef]

¹⁰⁴ Zhang, X.; Zhou, M.; Lei, L. Preparation of anatase TiO₂ supported on alumina by different metal organic chemical vapor deposition methods. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *282*, 285. [CrossRef]

- ¹⁰⁵ Akurati, K. K.; Vital, A.; Dellemann, J-P.; Michalow, k.; Graule, T.; Ferri, D; Baiker, A. Flame-made WO₃/TiO₂ nanoparticles: relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. *Applied catalysis B: Environmental* **2008**, *79*, 53. [CrossRef]
- ¹⁰⁶ Bagheri, S.; Hir, Z. A; Yousefi, A. T.; Hamid, S. B. A. Progression mesoporous titanium dioxide: Synthesis, modification and applications. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *30*, 1. [CrossRef]
- ¹⁰⁷ Livage, J.; Sanchez, C. Sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, *145*, 11. [CrossRef]
- ¹⁰⁸ Khalil, K. M. S.; Zaki, M. I. Preparation and characterization of sol-gel derived mesoporous titania spheroids. *Power Technology* **2001**, *20*, 256. [CrossRef]
- ¹⁰⁹ Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova* **1995**, *18*, 171. [Link]
- ¹¹⁰ Hench, L. L.; West, J. K. The sol-gel process. *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 33. [CrossRef]
- ¹¹¹ Chou, T. P.; Zhang, Q. F.; Russo, B.; Fryxell, G. E.; Cao, G. Titania particle size effect on the overall performance of dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 6296. [CrossRef]
- ¹¹² Jung, H. G.; Kang, Y. S.; Sun, Y. K. Anatase TiO₂ spheres with high surface area and mesoporous structure via a hydrothermal process for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, **2010**, *55*, 4637. [CrossRef]
- ¹¹³ Lee, J. C.; Kim, T. G.; Lee, W.; Han, S. H.; Sung, Y. M. Growth of cds nanorod-coated TiO₂ nanowires on conductive glass for photovoltaic applications. *Crystal Growth & Design* **2009**, *9*, 4519. [CrossRef]
- ¹¹⁴ Adachi, M.; Murata, Y.; Takao, J.; Jiu, J.; Sakamoto, M.; Wang, F. Highly efficient dye-sensitized solar cells with a titania thin-film electrode composed of a network structure of single-crystal-like TiO₂ nanowire made by the "oriented attachment" mechanism. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14943. [CrossRef]
- ¹¹⁵ Kuang, D.; Brillet, J.; Chen, P.; Takata, M.; Uchida, S.; Miura, H.; Sumioka, K.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. Application of highly ordered TiO₂ nanotube arrays in flexible dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, **2008**, *2*, 1113. [CrossRef]
- ¹¹⁶ Mor, G. K.; Basham, J.; Paulose, M.; Kim, S.; Varghese, O. K.; Vaish, A.; Yoriya, S.; Grimes, C. A. High-efficiency forster resonance energy transfer in solid-state dye sensitized solar cells. *Nano Letters* **2010**, *10*, 2387. [CrossRef]
- ¹¹⁷ Paulose, M.; Shankar, K.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Hardin, B.; Grimes, C. A. Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube array electrodes. *Nanotechnology*, **2010**, *17*, 1446. [CrossRef]
- ¹¹⁸ Varghese, O. K.; Paulose, M.; Grimes, C. A. Long vertically aligned titania nanotubes on transparent conducting oxide for highly efficient solar cells. *Nature Nanotechnology* **2009**, *4*, 592. [CrossRef]
- ¹¹⁹ Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedanerand A.; Frank, A. J. Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays. *NanoLetters* **2007**, *7*, 69. [CrossRef] [PubMed]
- ¹²⁰ Lei, B. X.; Liao, J. Y.; Zhang, R.; Wang, J.; Su, C. Y.; Kuang, D. B. Ordered crystalline TiO₂ nanotube arrays on transparent FTO glass for efficient dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 15228. [CrossRef]
- ¹²¹ Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Gratzel, M. Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16835. [CrossRef] [PubMed]
- ¹²² Liao, J-Y.; Lei, B-X.; Kuang, D-B.; Su, C-Y. Tri-functional hierarchical TiO₂ spheres consisting of anatase nanorods and nanoparticles for high efficiency dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 4079. [CrossRef]
- ¹²³ Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Charvet, R.; Humphry-Baker, R.; Gratzel, M. Enhance the performance of dye-sensitized solar cells by co-grafting amphiphilic sensitizer and hexadecylmalonic acid on TiO₂

- nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 14336. [CrossRef]
- ¹²⁴ Ito, S.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P.; Comte, P.; Charvet, R.; Pechy, P.; Jirousek, M.; Kay, A.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. Photovoltaic characterization of dye-sensitized solar cells: effect of device masking on conversion efficiency. *Progress in Photovoltaics* **2006**, *14*, 589. [CrossRef]
- ¹²⁵ Ito, S.; Chen, P.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P.; Pechy, P.; Gratzel, M.; Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitized solar cells. *Progress in Photovoltaics* **2007**, *15*, 603. [CrossRef]
- ¹²⁶ Tsoukleris, D. S.; Arabatzis, I. M.; Chatzivasiloglou, E.; Kontos, A. I.; Belessi, V.; Bernard M. C.; Falaras, P. 2-Ethyl-1-hexanol based screen-printed titania thin films for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy* **2005**, *79*, 422. [CrossRef]
- ¹²⁷ Zhang, D.; Ito, S.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Yanagida, S.; Nanocrystalline TiO₂ electrodes prepared by water-medium screen printing technique. *Chemistry Letters* **2001**, *30*, 1042. [CrossRef]
- ¹²⁸ Gupta, T. K.; Cirignano, L. J.; Shah, K. S.; Moy, L. P.; Kelly, D. J.; Squillante, M. R.; Entine, G.; Smestad, G. P. Screen-printed dye-sensitized large area nanocrystalline solar cell. *Material Research Society Symposium Proceedings* **2000**, *581*, 653. [CrossRef]
- ¹²⁹ Ma, T.; Kida, T.; Akiyama, M.; Inoue, K.; Tsunematsu, S.; Yao, K.; Noma, H.; Abe, E. Preparation and properties of nanostructured TiO₂ electrode by a polymer organic-medium screen-printing technique. *Electrochemistry Communications* **2003**, *5*, 369. [CrossRef]
- ¹³⁰ Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Gratzel, M. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(ii) charge-transfer sensitizers (X= Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻ and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes. *Journal American Chemical Society* **1993**, *115*, 6382. [CrossRef]
- ¹³¹ Ito, S.; Murakami, T. N.; Comte, P.; Liska, P.; Gratzel, C.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M.; Fabrication of thin film dye sensitized solar to electric power conversion efficiency over 10 %. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4613. [CrossRef]
- ¹³² Lei, B. X.; Fang, W. J.; Hou, Y. F.; Liao, J. Y.; Su, C. Y.; Kuang, D. B. All-solid-state electrolytes consisting of ionic liquid and carbon Black for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2010**, *216*, 8. [CrossRef]
- ¹³³ Wang, Y. F.; Li, J. W.; Hou, Y. F.; Yu, X. Y.; Su, C. Y.; Kuang, D. B. Hierarchical tin oxide octahedra for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Chemistry European Journal* **2010**, *16*, 8620. [CrossRef] [PubMed]
- ¹³⁴ Sclan, E.; Sanchez, C. Synthesis and characterization of surface-protected nanocrystalline titania particles. *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 321. [CrossRef]