

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – CAMPUS ARARANGUÁ

EDUAR FRANCIS ANDRIGHETTI

**DESENVOLVIMENTO DE PLATAFORMAS NANOESTRUTURADAS DE TiO₂
PARA CÉLULAS SOLARES DE TERCEIRA GERAÇÃO**

ARARANGUÁ

2015

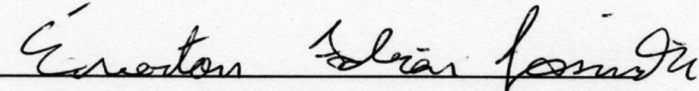
EDUAR FRANCIS ANDRIGHETTI

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA**

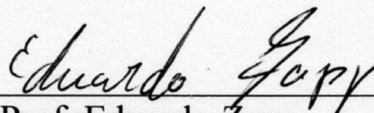
Trabalho de conclusão de curso na modalidade de artigo científico para a aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II do curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal de Santa Catarina-Campus Araranguá

Aprovado em: 02/12/2015

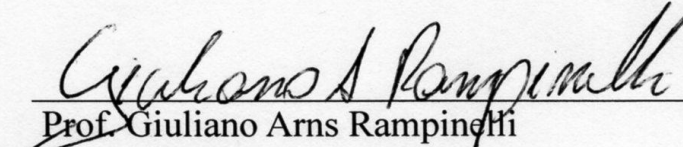
Banca examinadora:



Prof. Éverton Fabian Jasinski (Orientador)



Prof. Eduardo Zapp



Prof. Giuliano Arns Rampinelli

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, à minha família por todo suporte que sempre me deram. Aos meus pais, pelo apoio incondicional, exemplo de índole e construção de tudo que sou hoje. Aos meus irmãos pela constante companhia e capacidade única de me distrair e me alegrar até nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador e professor de longa data Éverton Fabian Jasinski pelo auxílio, conhecimento e por deixar ao meu alcance todas as fontes para tornar esse trabalho possível. Pelo ensinamento que um professor pode ser mais que isso e tornar-se um grande amigo para a vida toda.

Ao meu avô João Pedro Meireles por me dar o bem mais precioso que tenho até hoje: a sede pelo conhecimento, a vontade de aprender e não se contentar em apenas passar por esse mundo para existir somente.

A todos os meus professores desde o princípio, que exerceram a profissão com extrema competência e sempre me ensinaram e construíram a possibilidade de chegar ao final da graduação. Um agradecimento especial a dois professores do ensino médio, Altemir Lima Subtil e Rosângela Verza Subtil por me mostrarem a maravilha nas ciências químicas e físicas e o amor pela leitura e escrita, respectivamente.

Ao Laboratório de Sistemas Nanoestruturados da UFSC, o LabSiN, em especial à professora Dra. Maria Luísa Sartorelli pela ajuda em elucidar dúvidas e pelos comentários e colocações sempre precisos. Um agradecimento especial a todos os “LabSinianos”, como o Rafael Serpa que ajudou em todas as dúvidas e ignorâncias de minha parte, mostrando os passos de cada processo e dando ideias do que mudar. Também o Maurício Marquevicz, Cristiano Enke, Rodrigo Monico, Nicolle Ruppenthal e Laura Rodrigues por sempre estarem a disposição para rir, brincar e principalmente ensinar tudo que eu precisei aprender em tão pouco tempo.

À Microsoft, Blizzard e Valve pelas intensas horas de descontração em meio ao caos e tensão. À Riot Games pelas intensas horas de caos e tensão em meio à descontração e alegria.

Aos meus grandes amigos que fizeram da graduação um punhado de bons momentos e aprendizado: meu irmão da vida Erechim, Dresch, Paulista, Mineiro, Lina, Lantejola, Mano

Gueibrel, Thaís Migué e Robson. À Liz, uma grande amiga e força ajudante absurda nesse trabalho. Esse trabalho é seu também Srta. Kormann.

À Coordenadoria de Graduação da Universidade Federal de Santa Catarina e todas as suas instâncias e pessoas envolvidas por fazerem possível que mais um engenheiro esteja apto ao mercado de trabalho.

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

Ω - Ohm, unidade de resistência

Au - Ouro

BC – Banda de condução

BV – Banda de Valência

cm – centímetro, unidade de comprimento

cm² - centímetro quadrado, unidade de área

CH₃NH₃PbI₃ - Perovskita

DD – Destilada e Deionizada

ddp – Diferença de potencial

DSSC – Célula solar sensibilizada por corante, do inglês *Dye sensitized solar cell*

SSDSSC – Célula solar sensibilizada por corante do estado sólido, do inglês *Solid State Dye sensitized solar cell*

E_f – Energia de Fermi

exp - Exponencial

f(E) – Fator de Fermi

ITO – Óxido de índio dopado com estanho

k – Constante de Boltzman

LabSiN – Laboratório de Sistemas Nanoestruturados

MEV – Microscópio de Varredura Eletrônica

mC – mili-Coulomb (10⁻³ coulombs), unidade de carga

mL - mili-litros, (10⁻³ litros), unidade de volume

nm - nanometro (10^{-9} metros), unidade de comprimento

pH – potencial hidrogeniônico

PS - poliestireno

rpm – rotações por minuto

SHE – Eletrodo padrão de hidrogênio, do inglês *Standard Hydrogen Electrode*

SCE – Eletrodo padrão de calomelano, do inglês *Standard Calomel Electrode*

T – Temperatura

TCO – Óxidos condutores transparentes, do inglês *Transparent Conductor Oxide*

TiO₂ - Dióxido de Titânio ou titânia

TiO(OH)₂ – Oxi-hidróxido de Titânio ou titânia amorfa

TiOSO₄ – Oxisulfato de Titânio

V - Volt

DESENVOLVIMENTO DE PLATAFORMAS NANOESTRUTURADAS DE TiO₂ PARA CÉLULAS SOLARES DE TERCEIRA GERAÇÃO

Eduar Francis Andrighetti

RESUMO

A energia solar é uma das mais promissoras fontes de energia dentre todo o grupo de energias renováveis. A pesquisa em células solares, que convertem a energia solar em energia elétrica, vem sendo amplamente estudada e atualmente estes dispositivos já estão em sua terceira geração de tecnologia e fabricação. Entre as células de terceira geração, a com maiores pesquisa e visibilidade, chegando recentemente a eficiência de 20%, é a célula solar sensibilizada por corante, ou DSSC. Este trabalho tem como objetivo desenvolver um tipo diferenciado de plataforma de TiO₂, que é uma das principais interfaces das DSSC, que prioriza o aumento de área superficial de contato com a interface absorvedora de fótons, perovskita geralmente. Para viabilidade desse objetivo desenvolveu-se uma metodologia original baseada na síntese de nanoesferas de poliestireno, fabricação de máscaras coloidais em óxido de índio-estanho (ITO), através do processo de *spin-coating*, e deposição potencioestática de TiO₂ sobre as nanoesferas com a utilização de eletrossíntese catódica. Demonstrou-se que a densidade de carga ótima de deposição está na faixa entre 40 e 50 mC/cm² e que a ordenação correta das esferas, alcançada apenas com o uso de sínteses onde as esferas são monodispersas, é necessária para que a nanoestruturação alcance os resultados desejados de padronização. Máscaras coloidais de ordenamento compacto são a garantia de obtenção do padrão nanoestruturado de TiO₂ e, portanto, são o primeiro objetivo em trabalhos futuros na mesma área.

Palavras-chave: DSSC, Dióxido de Titânio, Litografia de Nanoesferas, Eletrossíntese, ITO.

DEVELOPMENT OF NANOSTRUCTURED PLATFORMS OF TiO₂ TO THIRD GENERATION OF SOLAR CELLS

Eduar Francis Andrighetti

ABSTRACT

Solar energy is one of the most promising renewable energy sources. Research regarding photovoltaic cells, which convert solar energy into electricity, are in a fast road to development, reaching now their third generation of research and manufacturing. Amongst the third generation cells, dye sensitized solar cell (DSSC) is the one which presents the higher efficiencies, reaching up to 20%. The aim of this work is to develop a different type of TiO₂ platform, which is one of the main interfaces of the DSSC. This platform prioritizes the increase in superficial area of contact with the interface of absorbing photons, usually perovskite. To enable the development of this work, an original method based on the synthesis of polystyrene nanospheres, manufacturing of colloidal masks Indium tin oxide (ITO) through the *spin-coating* process, and potentiostatic deposition of TiO₂ on nanospheres using cathodic electrosynthesis, was developed. It has been demonstrated that the optimal charges of deposition are in the charge range between 40 and 50 mC / cm² and that the correct ordering of the spheres, which can only be achieved with the use of a synthesis process where the size of the spheres are homogeneous, is necessary for the nanostructuring to achieve the aimed results. Compact ordered structures of colloidal masks are crucial for the obtainment of the nanostructural pattern of TiO₂ and should, therefore, be the first objective of future work in this field.

Key-words: DSSC, Titanium Dioxide, Nanospheres Lithography, Electrosynthesis, ITO

1. INTRODUÇÃO.....	5
1.2 Estrutura do trabalho	7
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	8
2.1 Células Fotovoltaicas.....	8
2.1.1 Células de Primeira e Segunda Geração.....	8
2.1.2 Células de Terceira Geração.....	9
2.2 Semicondutores	11
2.2.1 Óxidos Condutores Transparentes (TCO's)	13
2.2.2 Óxido de Índio dopado com Estanho (ITO).....	14
2.2.3 Dióxido de Titânio.....	14
2.3 Sistemas Coloidais.....	15
2.3.1 Poliestireno (PS).....	16
2.3.2 Máscaras Coloidais.....	17
2.3.3 Métodos de Fabricação de Máscaras Coloidais.....	17
2.4 Conceitos de Eletroquímica.....	19
2.4.1 Síntese Eletroquímica	19
2.4.2 Voltametria	21
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	23
3.1 Síntese de Esferas de Poliestireno	23
3.2 Fabricação de Máscaras Coloidais	25
3.3 Eletrossíntese de filmes de TiO ₂	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 Síntese e Centrifugação das Esferas de OS	32
4.2 Fabricação de Máscaras Monocamadas	33
4.3 Eletrossíntese	35
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	46

5.1 Conclusão46

5.2 Perspectivas48

REFERÊNCIAS49

1. INTRODUÇÃO

Com o advento da revolução industrial a geração elétrica acabou tornando-se uma das maiores preocupações da humanidade. E, desde então, buscou-se formas eficientes e baratas de se gerar eletricidade sem levar em consideração a agressão ao meio ambiente ou a longevidade e renovação das fontes de recursos. Entretanto, depois de décadas de total descaso, levantou-se a importância da conservação do ambiente e uso consciente e planejado das fontes de energia não-renováveis. Essa nova mentalidade originou a pesquisa e investimento em novas fontes de energia que levassem à uma diversificação da matriz energética.

Atualmente as chamadas “fontes limpas de energia” são ponto de pauta nas discussões de todo o planeta. Cada vez mais as energias com baixo impacto e danos ao meio ambiente são usadas a fim de se obter eletricidade e um desenvolvimento sustentável e inteligente. São tentativas de se reverter o estrago causado pelo avanço tecnológico desenfreado dos últimos séculos.

Nesse contexto de novas energias e pesquisa constante nesse campo aparecem as já bastante conhecidas células solares, que vêm sendo estudadas e pesquisadas e baseiam-se no efeito fotovoltaico, que foi observado pela primeira vez em 1839 pelo físico francês Edmund Becquerel, numa solução de selênio. Becquerel notou o aparecimento de uma tensão elétrica entre os eletrodos de solução condutora, quando a luz solar incidia sobre ela. Mais tarde, por volta do ano de 1870, o mesmo efeito foi estudado em sólidos e, por volta de 1880, a primeira célula fotovoltaica foi construída utilizando-se o selênio e apresentava uma eficiência de 2%. Com a crise mundial de energia na década de 70 a utilização das células fotovoltaicas passou a não se restringir mais apenas a aplicações espaciais, como vinha sendo feito, e passou a ser pesquisadas para o suprimento da demanda de energia. [1] Hoje diversos tipos de células são estudados e a eficiência das melhores já passa dos 46% como pode-se ver na *Figura 1*.

De forma simplificada, o funcionamento de uma célula fotovoltaica ocorre de acordo com os seguintes processos: fotogeração de portadores de carga em um material fotoativo, dissociação do par elétron-buraco gerado, condução de elétrons e buracos até os contatos metálicos do dispositivo [2]. Os dispositivos fotovoltaicos de primeira geração baseiam-se em junções semicondutoras do tipo p-n em silício de alta cristalinidade, o que torna o custo de produção destas células muito alto. Os dispositivos de segunda geração empregam novos materiais inorgânicos com o objetivo de baratear os custos de produção; principalmente filmes finos de silício amorfo ou policristalinos. A terceira geração de células solares utiliza

uma combinação de materiais orgânicos e inorgânicos numa grande variedade de arquiteturas. Dentre estas, sobressaem-se as células sensibilizadas por corante (DSSC, do inglês, dye-sensitized solar cell) [3].

Nos últimos anos têm-se pesquisado uma nova classe de materiais, substituta aos corantes orgânicos das DSSC que atuam como absorvedores ópticos, que são os filmes finos de perovskita que são utilizados na interface entre a camada transportadora de elétrons da célula e a camada transportadora de buracos. Intensas pesquisas foram feitas com a utilização da perovskita até o ponto em que o eletrólito líquido foi trocado por materiais sólidos, como o spiro-OMeOTAD, dando origem às SSDSSC (*solid state dye-sensitized solar cell*) [2]. Melhorando a cristalinidade da perovskita e aumentando sua área de contato com a camada transportadora de elétrons, eficiências superiores a 15% foram alcançadas em 2013 [4], e início de 2014 [5]. No final de 2014 a equipe da Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT) superou a barreira de 20% [6], fato também alcançado pela empresa australiana Dyesol Limited [7].

Nas SSDDSC's um filme fino de perovskita é depositado sobre uma camada de material aceitador de elétrons. O dióxido de titânio (TiO_2) é um material bastante utilizado como camada aceitadora de elétrons, especialmente interessante por ser transparente na região do visível e infravermelho do espectro eletromagnético (tem banda de energia proibida grande), e por ser bloqueador de buracos, devido à sua alta energia de ionização. Como mencionado por Gratzel [8], uma maior área de contato do material absorvedor com o material transportador de elétrons gera eficiências maiores de conversão de energia. Normalmente os filmes de TiO_2 utilizados nas células, como as desenvolvidas no Laboratório de Sistemas Nanoestruturados – LabSiN, são compactos e cristalinos, sendo assim não há muitas alternativas de aumento superficial de contato. A ideia desse trabalho é desenvolver filmes de TiO_2 nanoestruturado para uso nas células desenvolvidas pelo laboratório, para assim aumentar a área de contato com a perovskita e promover o alcance de maiores eficiências.

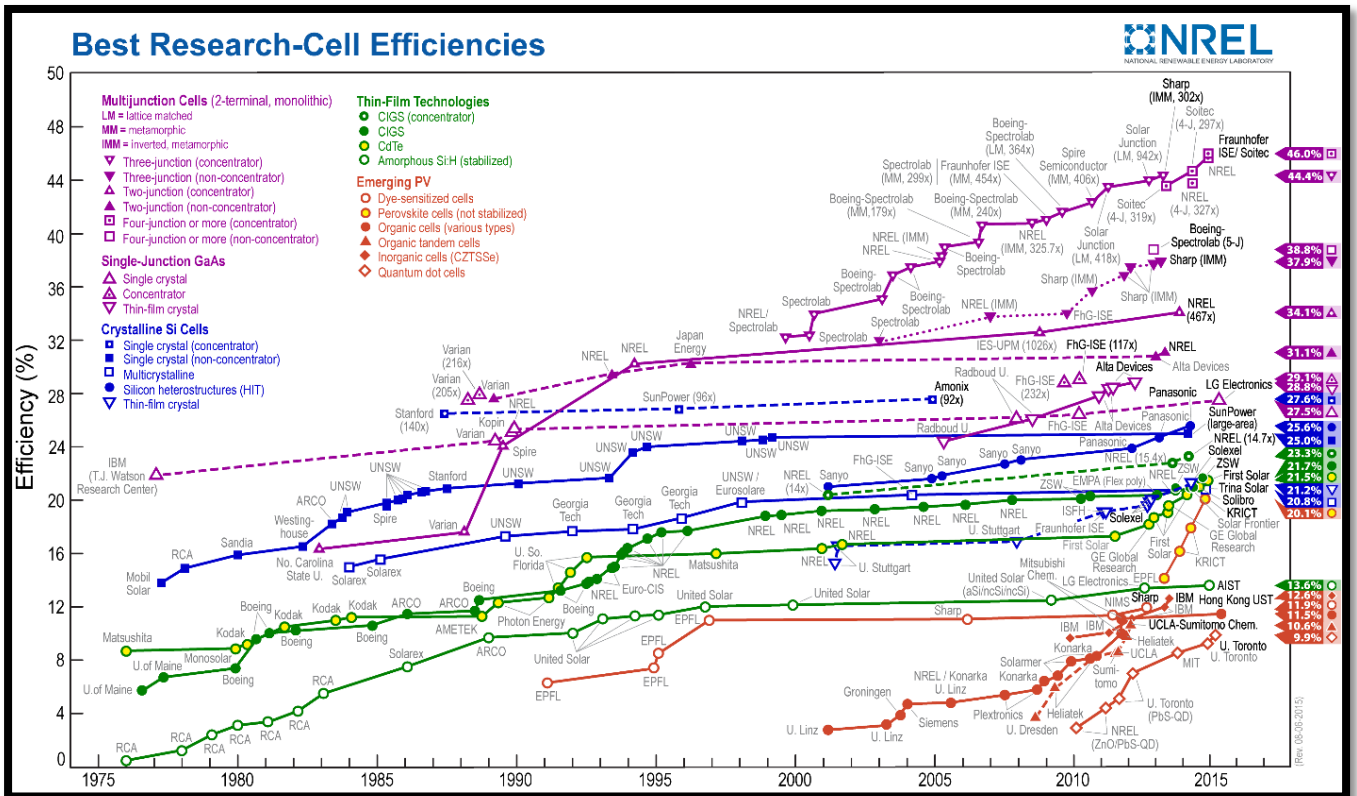


Figura 1: Curvas de Eficiência das Células Solares já divulgadas. Fonte: [6]

1.2 Estrutura do trabalho

Este trabalho consiste em desenvolver plataformas de TiO_2 nanoestruturadas, diferentes das já obtidas em trabalhos realizados do LabSiN (filmes compactos) [2] [9] [10], para uso nas células híbridas de terceira geração. No Capítulo 1 uma introdução sobre o tema, escopo do trabalho e explicação breve das células solares. O Capítulo 2 consistirá em uma revisão bibliográfica sobre os principais conceitos presentes no trabalho para que uma base de conhecimento seja montada, tornando a leitura dos capítulos posteriores melhor compreendida. O Capítulo 3 descreverá todo processo experimental que foi feito além das metodologias utilizadas em cada um dos passos do experimento. A seguir temos o Capítulo 4 em que serão mostrados e discutidos todos os resultados obtidos pelo trabalho para então no Capítulo 5 discutir as conclusões alcançadas.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Nas seções desse capítulo serão explicados os principais conceitos utilizados na parte experimental do trabalho para que haja um melhor entendimento tanto dos processos envolvidos, quanto dos resultados obtidos.

2.1 Células Fotovoltaicas

As células fotovoltaicas são dispositivos projetados para produzir energia elétrica a partir da energia dos fótons provenientes da luz solar e existem diversas arquiteturas possíveis, no entanto, todas são baseadas em semicondutores. No efeito fotovoltaico, fótons incidentes na superfície do semicondutor são absorvidos e geram na banda de condução e banda de valência pares elétron/buraco, os chamados fotoportadores. Com a presença de um campo elétrico intrínseco estes fotoportadores são dissociados, transportados e coletados pelos eletrodos. Os fenômenos que envolvem o funcionamento das células solares incluem a absorção de luz, criação de pares elétron/buraco, injeção e transporte de fotoportadores, recombinação radiativa e não radiativa dos pares criados, tudo em uma dinâmica complexa. [10] As células solares estão divididas em 3 categorias, sendo chamadas de primeira, segunda e terceira geração.

2.1.1 Células de Primeira e Segunda Geração

Células de primeira geração são baseadas em silício cristalino e como o nome indica, foram as primeiras a serem desenvolvidas. Apresentam alta qualidade, porém ocupam uma grande área. O tipo de tecnologia usada nestas células solares requer a utilização de uma grande quantidade de energia para transformação da energia solar em elétrica, implicando custos elevados, impedindo assim qualquer progresso na tentativa de redução de custos. Células de segunda geração são as de cádmio telúrio (CdTe), cobre índio- gálio-selênio ou silício amorfo produzidas por técnicas alternativas como a de deposição de vapor ou eletrodeposição. A vantagem em utilizar filmes finos é a redução da quantidade de material necessário para a produção, e conseqüentemente, dos custos. Apesar disto, as eficiências das células de segunda geração são mais baixas que as de células de primeira geração. Uma exceção são as células de *GaAs* (arseneto de Gálio), que são muito eficientes, porém

apresentam altíssimo custo de produção e, por isso, são utilizadas principalmente em satélites e outras aplicações espaciais. [10]

2.1.2 Células de Terceira Geração

As células de terceira geração surgiram com o objetivo de melhorar o pobre desempenho elétrico das células de segunda geração mantendo, ainda assim, o baixo custo de fabricação. Essas células são totalmente orgânicas ou híbridas (compostas de componentes orgânicos e inorgânicos). As células solares puramente orgânicas são baseadas em pequenas moléculas semicondutoras ou polímeros conjugados, de caráter doador ou aceitador de elétrons. Já as células híbridas com maior eficiência atualmente são as DSSC (*dye sensitized solar cell*), seu sistema de funcionamento é formado por um anodo foto-sensibilizado, baseado em um material semicondutor, um eletrólito e um catodo foto-eletróquímico. Esse tipo de CS foi primeiramente proposto por Michael Grätzel e Brian O'Regan na *École Polytechnique Fédérale* de Lausanne em 1991, e por isso são também conhecidas como células solares de Grätzel. Estes dispositivos são atrativos devido ao fato de combinarem a vantagem dos materiais orgânicos e inorgânicos, ou seja, são mecanicamente resistentes, fabricados com material de baixo custo e possuem grande facilidade de processamento. [8]

A DSSC original desenvolvida por Grätzel consiste em três partes principais: o anodo, o filme fino de TiO_2 e o catodo. Sobre o anodo, constituído por um substrato de vidro recoberto com um filme fino de um óxido semicondutor transparente (como o ITO) é depositado o filme de titânia (TiO_2). Este anodo (eletrodo) então é imerso numa solução saturada de corante até que as moléculas do corante fiquem covalentemente ligadas na superfície do TiO_2 . O outro eletrodo, o catodo, é constituído pelo mesmo substrato de vidro recoberto com ITO recoberto com uma camada de platina que tem o papel de catalisador na célula. Os eletrodos devem ser unidos (sanduichados), e entre eles é depositado um eletrólito, que geralmente é constituído por uma solução de iodo. A célula deve ser selada para que não haja vazamentos e o eletrólito não seja drenado. [8]

No LabSiN desenvolve-se um tipo específico de DSSC, as chamadas SSDSSC, que nada mais são que DSSC's de estado sólido onde o eletrólito não é líquido. Essa célula baseia-se na perovskita, a qual é responsável por absorver fótons e gerar pares elétron-buraco. A perovskita é então colocada entre duas interfaces diferentes: uma composta por um material transportador de buracos. A outra de um material transportador de elétrons. Geralmente essas

interfaces são Spiro-MeOTAD e TiO_2 , respectivamente. Dessa forma as células mencionadas nesse trabalho, para as quais as plataformas de TiO_2 fabricadas são destinadas, são células baseadas nas junções ITO/ TiO_2 /CH₃NH₃PbI₃/Spiro-MeOTAD/Au.

Um exemplo dessa célula pode ser visto na *Figura 2*, com a diferença que no LabSiN não há adição de PEIE no ITO. Nela os fótons são absorvidos pela camada de perovskita, de forma que excitam elétrons de sua banda de valência para sua banda de condução. A camada de TiO_2 captura esses elétrons foto gerados e injeta-os na banda de condução do ITO, que podem, assim, realizar trabalho em uma carga externa e, em seguida, retornar ao eletrodo de ouro. Os buracos deixados na banda de valência da perovskita são transferidos para a banda de valência do spiro-OMeOTAD, de forma que são recombinados com os elétrons vindos do eletrodo de ouro. É interessante notar que, o fato da banda de valência do TiO_2 ser muito negativa, evita que os buracos foto gerados na banda de valência da perovskita sigam este caminho, causando, assim, um efeito retificador. A ausência deste efeito resultaria no curto circuito da célula impedindo-a de realizar trabalho.

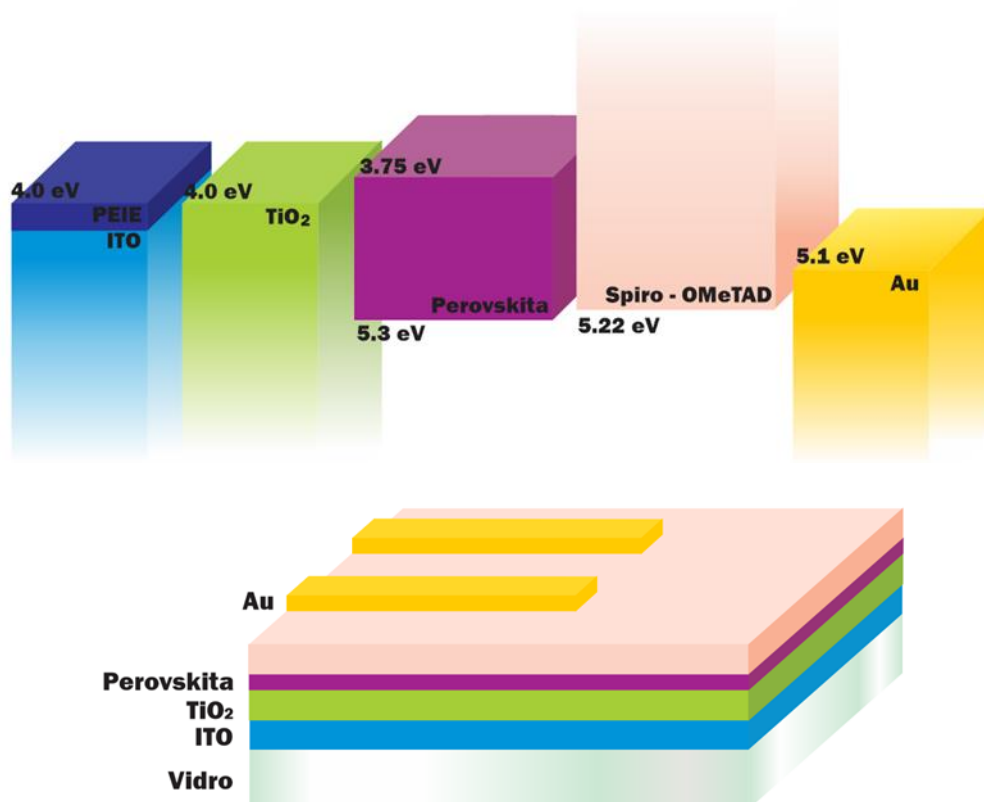


Figura 2: Níveis de energia dos componentes de uma SSDSSC. Fonte Adaptado de [11]

2.2 Semicondutores

As propriedades elétricas de um dado material dependem principalmente da configuração de suas bandas de energia e do tamanho da banda proibida (*band gap*), que consiste na diferença de energia entre as bandas de valência e condução. A banda de valência (BV) é a última banda de energia ocupada por elétrons ligados. A banda de condução (BC) é o próximo nível energético permitido, acima da BV. Na BC os elétrons são livres e podem se movimentar no material dando origem à corrente elétrica. Para compreender o comportamento elétrico de um dado material necessita-se conhecer o posicionamento dessas duas bandas e dessa forma, a banda proibida ou também chamada de *gap*. [10]

Quando a diferença de energia de um material, entre a BV e BC, é infinitesimal ou inexistente havendo uma superposição das duas bandas, ele é considerado um metal e bom condutor de eletricidade. Se o material apresenta um *gap* pequeno, menor ou na ordem de 3 eV, ele é considerado um semicondutor, um caso especial de material isolante diferindo apenas na magnitude do *gap*. Materiais com *gap* superior a 3 eV são classificados como isolantes. Na temperatura do zero absoluto, ou 0 K, todos os materiais possuem propriedades isolantes, pois os elétrons não possuem mais energia suficiente para passarem à BC.

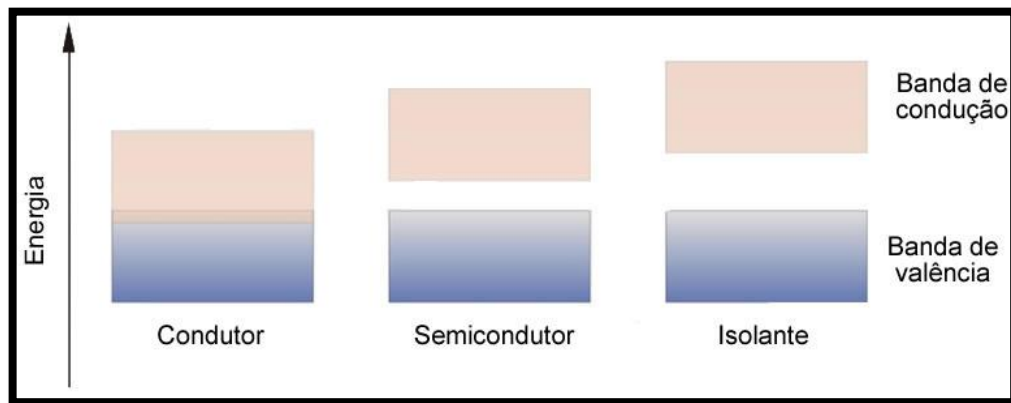


Figura 3: Exemplo de BC, BV e *gap* em materiais. Fonte: Adaptado de [10]

Os semicondutores puros recebem o nome de intrínsecos. Semicondutores dopados, pela adição de impurezas que alteram a concentração de portadores, são chamados de semicondutores extrínsecos. Os portadores de carga são partículas que transportam a carga elétrica de um ponto a outro. O portador de carga negativa é o elétron, partícula muito conhecida e estudada por todos. O portador de carga positiva é a lacuna ou buraco que na realidade é a posição deixada pelo elétron na estrutura cristalina. Ou seja, é um "vazio" que se

comporta como uma carga positiva. As impurezas dos semicondutores extrínsecos podem ser doadoras ou aceitadoras. [12]

As impurezas doadoras possuem mais elétrons de valência do que o átomo da matriz do semicondutor, fornecendo, desta forma, um ou mais elétrons para a rede. Geralmente os átomos das impurezas doadoras são pentavalentes. Essas impurezas criam níveis de energia no *gap*, próximos da BC. Os elétrons nesses níveis de energia podem ser facilmente excitados para a BC. Dessa forma esses semicondutores são chamados de tipo-n (n de negativo) já que os elétrons são os portadores de carga majoritários. As impurezas aceitadoras têm a características de aceitarem os elétrons da rede. Isso acontece, pois, a impureza possui elétrons a menos na camada de valência quando comparado aos átomos da matriz do semicondutor. Geralmente os átomos da impureza são trivalentes. Nesse caso é criado um nível de energia com buracos no fundo do *gap*, próximo à BV. Os elétrons da valência são facilmente excitados para esse nível de buracos, deixando por sua vez mais buracos na BV. Dessa forma esses semicondutores são chamados de tipo p (p de positivo) onde os portadores de carga majoritário são os buracos. Tanto os elétrons na BC quanto os buracos na BV podem se mover livremente. [10]

A probabilidade de um estado de energia estar ocupado é chamada de fator de Fermi, que é um conceito importante a ser mencionado. O fator de Fermi ($f(E)$) obedece a função estatística de Fermi-Dirac, dada por:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-E_f}{kT}\right)}}$$

A função de Fermi-Dirac mostra que a probabilidade de encontrar um elétron com uma energia elevada é baixa, ao passo que para valores baixos de energia a probabilidade aproxima-se de 1. Além disso, a probabilidade que um elétron tenha a energia $E = E_f$ é exatamente 1/2. A temperatura indica a inclinação do gráfico nesse ponto. A função de distribuição de Fermi-Dirac indica que, quando o número de estados disponíveis na BC e BV em um semicondutor são iguais, o nível de Fermi estará no centro do *gap*. No semicondutor do tipo n o número de elétrons na BC é maior fazendo com que a função de distribuição e o nível de Fermi sejam deslocados para cima. No semicondutor de tipo p o deslocamento será para baixo, se aproximando da BV. [10]

Sendo assim, o nível de Fermi aproxima-se da BC à medida que a concentração de elétrons cresce em relação à concentração de buracos. Caso contrário, ele se aproxima da BV.

Quando o nível de Fermi fica muito próximo da BC ou da BV dizemos que o semicondutor é degenerado.

2.2.1 Óxidos Condutores Transparentes (TCO's)

Óxidos condutores transparentes, como o próprio nome sugere, são óxidos que quando depositados na forma de filme finos, tornam-se transparentes à faixa visível do espectro solar e têm a capacidade de conduzir corrente elétrica, ao contrário da maioria dos materiais transparentes que se comportam como isolantes. Para um material ser considerado um bom TCO é necessário possuir uma elevada transmitância ótica (superior a 80%) na região visível do espectro, além de uma baixa resistividade elétrica (na ordem de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ou menor). [13]

TCO's são semicondutores degenerados. Eles apresentam na BC uma quantidade de elétrons semelhante a um metal devido ao grande número de portadores de carga livres.

A primeira referência aos TCO's aconteceu em 1907 quando Badeker relatou que um filme de cádmio metálico se manteve eletricamente condutor mesmo depois de tornar-se transparente ao ser oxidado. Atualmente o óxido de cádmio (CdO) já não é utilizado devido a sua alta toxicidade e potencialidade cancerígena. No lugar dele outros filmes vêm sendo estudados e a lista de materiais com as mesmas características já aumentou bastante nos últimos anos. [13]

Dentre os TCO's mais utilizados, tanto industrialmente quanto academicamente destacam-se o Óxido de Zinco dopado (ZnO), o Óxido de Estanho dopado (SnO_2) e o Óxido de Índio dopado (In_2O_3).

O óxido de estanho foi o primeiro TCO a ter uma significativa comercialização. Ele normalmente é encontrado com dopagem de flúor (chamado de FTO) ou dopagem de antimônio (ATO). Já o óxido de zinco costuma ser dopado com alumínio (AZO), gálio (GZO) ou índio (IZO). Por fim, temos o óxido de índio que costuma ser dopado com estanho (ITO) e será melhor discutido na seção seguinte. Todos esses materiais possuem condutividade do tipo n. [13]

2.2.2 Óxido de Índio dopado com Estanho (ITO)

O ITO é um semicondutor degenerado de tipo n, transparente ao espectro visível e é o material mais utilizado atualmente como TCO. Possui valores baixos de resistividade (ordem de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) e pode chegar a uma resistividade da ordem de $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ quando aplicado em substrato de Zircônia estabilizada com Ítrio (YSZ), além disso, os filmes possuem elevada transmitância ótica. Outros dopantes foram testados no óxido de índio como o titânio, antimônio, chumbo e flúor, entretanto, nenhum deles apresentou características melhores que o ITO. [13]

O óxido de índio sem dopagem é um material que exibe propriedades isolantes. No caso do ITO, o dopante é considerado do tipo doador por se tratar de um elemento tetravalente (estanho) dopando um elemento trivalente (índio) e dessa forma o ITO possui dois mecanismos de geração de elétrons condutores. O primeiro deve-se às lacunas de oxigênio na estrutura do óxido de índio que fornecem até dois elétrons livres formando estruturas do tipo $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, já o segundo acontece com a substituição de íons In^{3+} por íons Sn^{4+} , promovendo um elétron para a BC. Existe um limite para a quantidade de estanho que é possível dopar no óxido de índio uma vez que ele não só provê novos elétrons como também debilita a mobilidade dos mesmos. O nível adequado de dopagem é de aproximadamente 5-10%. O limite de vacâncias de oxigênio também deve ser controlado, pois a deficiência de oxigênio no filme, além de prover elétrons livres, diminui a transmitância óptica do mesmo. [13]

2.2.3 Dióxido de Titânio

O óxido de titânio cristalino (titânia) é um óxido semicondutor de *gap* grande conhecido por sua excelente atividade fotocatalítica. Possui alta dureza e resistência a corrosão. É um material de intercalação já que sua rede cristalina possui lacunas, que são capazes de receber e transportar íons de pequeno raio. [14]

A titânia se apresenta na natureza em três formas cristalinas recorrentes: bruquita, anatase e rutilo. As duas últimas possuem estrutura tetragonal enquanto a bruquita tem estrutura romboédrica. A estrutura dessas formas pode ser descrita em função de octaedros, onde o átomo de titânio é rodeado por seis átomos de oxigênio. A forma como os octaedros

são empacotadas diferenciam cada uma das três fases cristalinas da titânia. A fase rutilo é a termodinamicamente mais estável, no entanto os métodos de preparação em solução geralmente favorecem a fase anatase. [14]

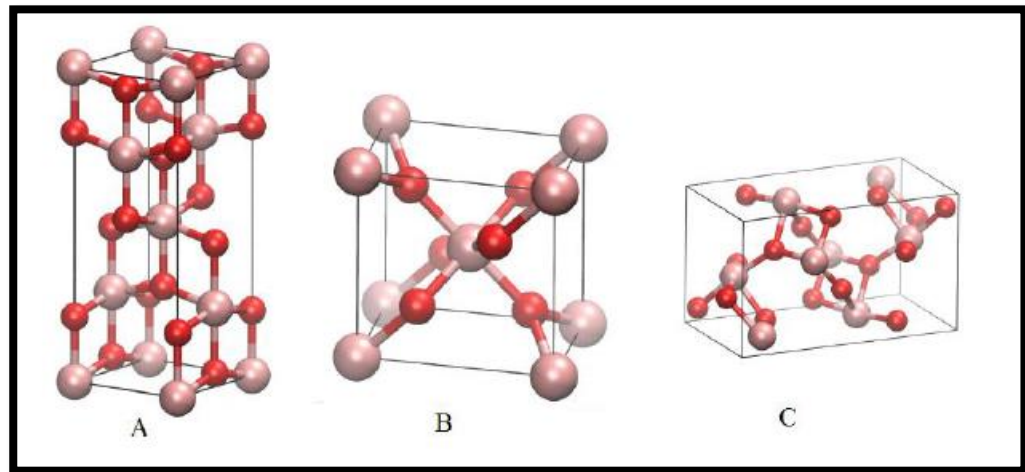


Figura 4: Estruturas de TiO₂ para (A) Anatase, (B) Rutilo e (C) Bruquita. Fonte: [14]

Para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, a fase anatase é geralmente a mais desejada do que a fase rutilo, porque apresenta mobilidade eletrônica maior, constante dielétrica mais baixa, menor densidade volumétrica e temperatura de cristalização menor. [10]

2.3 Sistemas Coloidais

Sistemas Coloidais são misturas em que as partículas dispersas apresentam um diâmetro na faixa de 1 e 1000 nanômetros, podendo se apresentar sob a forma de moléculas (coloides moleculares), átomos (coloides micelares) ou íons (coloides iônicos). Podem ser divididos em dois grupos principais: o primeiro inclui as dispersões coloidais, no qual as partículas encontram-se em uma fase contínua, o meio de dispersão. O segundo tipo inclui as soluções verdadeiras de macromoléculas (macromolécula define-se como uma molécula orgânica de massa molecular relativamente elevada podendo ou não apresentar unidades de repetição; aquelas que apresentam unidades de repetição são denominadas polímeros). [15]

2.3.1 Poliestireno (PS)

O poliestireno (PS) é um polímero sintético de adição, que é formado pela adição sucessiva de monômeros do estireno, também chamado de vinil-benzeno, que é um líquido oleoso cujas moléculas são formadas por benzeno e etileno:

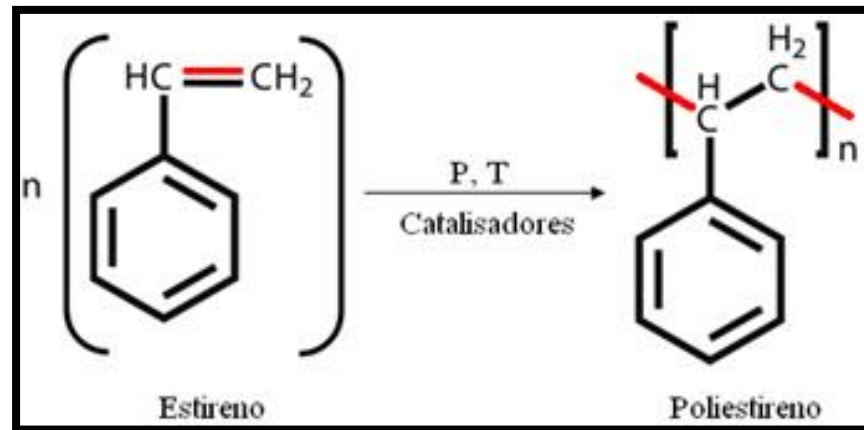


Figura 5 Formação do Poliestireno. Fonte: [15]

Esse polímero foi descoberto em 1839 e passou a ser produzido comercialmente em 1930 e, possui muitas propriedades interessantes como o fato de ser de baixo custo, possuir resistência a ácidos, álcalis (bases) e sais, além de ser um ótimo isolante térmico, elétrico e acústico. [15]

As partículas de poliestireno tendem a um formato esférico, e é possível a fabricação variando-se o diâmetro de 1nm a 1 μ m. O PS, assim como outros látex sintéticos, possui cor branca devido ao espalhamento da luz e podem ser monodispersos, ou seja, as esferas podem apresentar um alto grau de uniformidade no diâmetro. Devido a essa uniformidade morfológica que as esferas de poliestireno apresentam, elas são usadas como sistemas modelo no estudo das propriedades físico-químicas de dispersões coloidais e para construção de cristais coloidais que servem como molde para diversas aplicações em filmes finos. [15]

2.3.2 Máscaras Coloidais

Máscara coloidal é uma estrutura formada por esferas nanométricas, auto organizadas sobre um suporte no qual se pretende crescer o material nanoestruturado. A máscara é formada pelo auto ordenamento das esferas a partir da evaporação de uma solução coloidal, em geral, aquosa, com concentrações de nanoesferas em torno de 1% a 10% em peso. Para obter-se uma boa máscara deve-se buscar um auto ordenamento eficiente, ou seja, ela deve ser compacta, uniforme e fechada. A estrutura formada nesse caso será semelhante a uma rede cristalina e, por esse motivo, o processo de fabricação de máscaras coloidais também é chamado de processo de cristalização ou formação de cristais coloidais. [16]

2.3.3 Métodos de Fabricação de Máscaras Coloidais

Existem diversas maneiras de se obter cristais a partir de soluções coloidais. Citaremos algumas bem difundidas, enfatizando a que foi utilizada no trabalho.

A sedimentação gravitométrica é o método mais simples e disseminado na literatura. Um volume de solução coloidal é confinado em uma área e deixado em repouso, à medida que o líquido evapora, as esferas se auto ordenam, formando desde cristais com monocamadas de esferas até cristais com centenas de camadas. A quantidade de camadas é controlada pelo volume e diluição do coloide confinado. Veremos adiante que para o presente trabalho o objetivo é buscar sempre máscaras monocamadas para facilitar os passos posteriores. [16]

Já na sedimentação inclinada, com o substrato disposto de forma angulada com a horizontal, pipeta-se sobre o mesmo uma quantidade de solução coloidal de maneira que esta escoe, espalhando-se vagarosamente sobre o substrato. Para que a técnica se torne possível, primeiramente é necessário tornar o substrato hidrofílico, aumentando assim a interação solvente-substrato. A cristalização inicia-se a partir do topo do substrato, onde a espessura do filme de água é menor e a taxa de evaporação maior. A espessura do cristal é controlada pelo volume e diluição do coloide e também pela inclinação em que a amostra é disposta. As máscaras produzidas por esse método possuem um gradiente de espessura, tendo em seu centro uma maior homogeneidade. Esse método de cristalização dura cerca de 5 dias e carece de reprodutibilidade. [16]

Por fim temos a técnica *spin-coating* que consiste na deposição de uma solução sobre o substrato sólido (silício ou vidro no nosso caso) através do movimento de rotação. O processo de formação de cristais coloidais por *spin-coating* é um processo hidrodinâmico muito complexo, que envolve perda de solução (solvente + soluto) coloidal pelas bordas do substrato, por centrifugação (fluxo convectivo), e perda de solvente por evaporação. Parâmetros como concentração da solução, aceleração angular, velocidade angular, tempo, propriedades do solvente (viscosidade, por exemplo), temperatura e umidade ambiente são importantes para permitir maior controle da espessura já que influenciam diretamente na evaporação. [16]

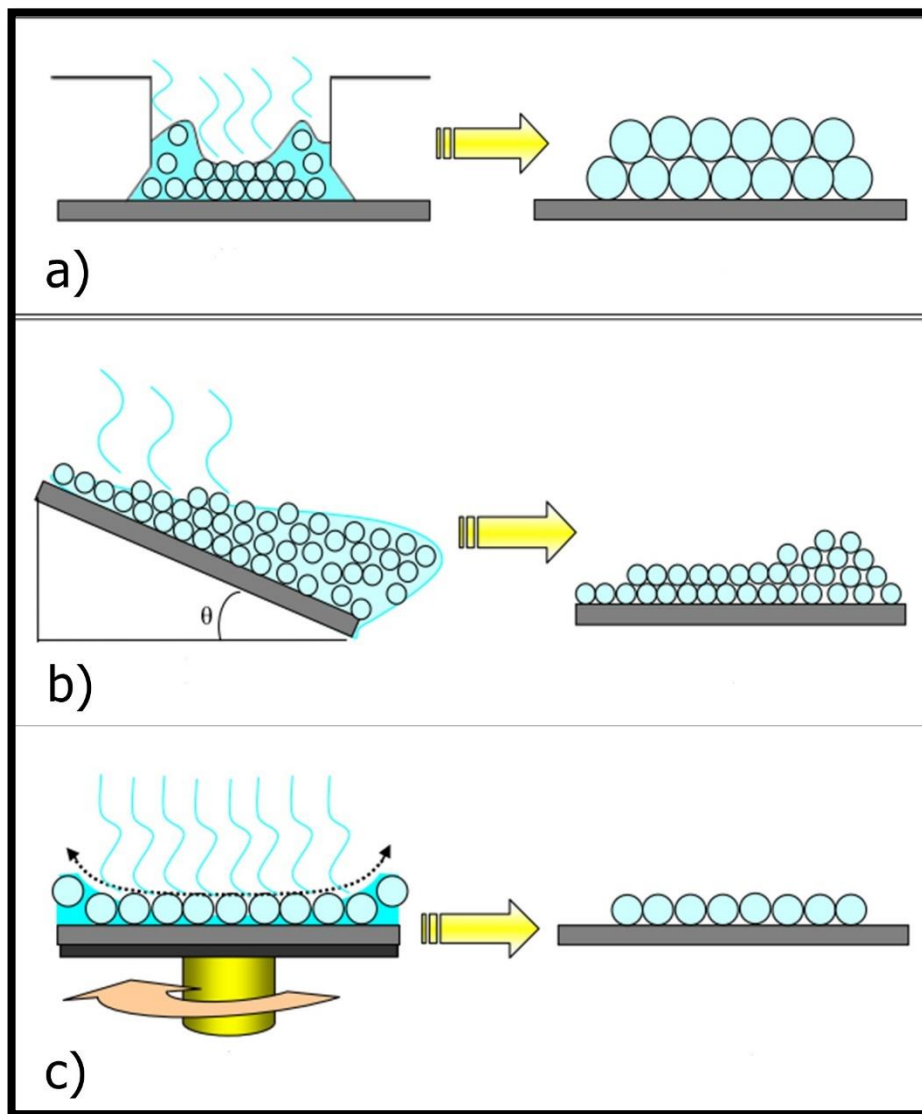


Figura 6: a) Sedimentação gravimétrica, b) Sedimentação inclinada, c) Spin-coating. Fonte: [16]

Comparando com os filmes obtidos por evaporação, a técnica *spin-coating* permite a fabricação de filmes mais finos, com maior controle da espessura (camadas), maior reprodutibilidade e menor tempo de fabricação. Também é necessário, como na sedimentação inclinada, tornar a superfície do substrato hidrofílica para que se forme um filme aderente de solução no substrato, impedindo que o coloide seja todo jogado para fora deste. [16]

A grande vantagem desse método é a capacidade de se obter cristais altamente compactos, de uma ou mais camadas, de maneira rápida, eficiente e altamente reprodutível. Por esse motivo a técnica de *spin-coating* foi a utilizada para fabricação das máscaras coloidais.

2.4 Conceitos de Eletroquímica

A eletroquímica estuda as reações químicas heterogêneas, isto é, que ocorrem numa interface, induzidas por correntes elétricas e na produção de energia elétrica por meio de reações químicas. É uma área muito ampla que envolve, por exemplo, o estudo de fenômenos de interface (por exemplo, eletrodeposição e corrosão).

Quando uma dada substância perde elétrons dizemos que ela está oxidando, por sua vez, quando tal substância ganha elétrons, dizemos que ela está reduzindo. Em vista disso, chamaremos o eletrodo onde ocorre o processo de oxidação de ânodo e o eletrodo onde ocorre o processo de redução de cátodo.

2.4.1 Síntese Eletroquímica

A síntese eletroquímica envolve a passagem de uma corrente elétrica entre dois eletrodos separados por um eletrólito. Por definição, a síntese ocorre na interface eletrodo/eletrólito e o material de interesse é depositado no eletrodo. A síntese eletroquímica é um processo que pode ocorrer em temperatura ambiente e pode ser controlado cineticamente, alterando-se a corrente, ou termodinamicamente, alterando-se o potencial de síntese. O processo de oxirredução é heterogêneo, isto é, envolve duas semi-reações, uma de oxidação e outra de redução, ocorrendo em interfaces distintas eletrodo/eletrólito [9].

Os modos mais utilizados na eletrossíntese são o galvanostático e o potenciostático. No modo galvanostático a corrente é mantida constante durante o tempo de deposição. Já no método potenciostático a diferença de potencial é mantida constante no período desejado. O sistema utilizado nesse trabalho foi o potenciostático, que deve ser conduzido numa configuração de três eletrodos, o potencial medido em relação a um eletrodo de referência é mantido constante. Nesse caso, observa-se um rápido decaimento da corrente à medida que a reação prossegue, causado por baixas taxas de difusão dos reagentes e também pela diminuição da atividade dos reagentes. [10]

Geralmente se usa no método de eletrossíntese potenciostática uma configuração de três eletrodos. Um eletrodo de trabalho (*working electrode* – WE), um eletrodo de referência (*reference electrode* – RE) e um contra-eletrodo (*counter-electrode* – CE). A vantagem de se usar o RE juntamente com os outros dois eletrodos vem do fato de poder medir-se a diferença de potencial na interface eletrodo/eletrólito. O eletrodo de trabalho (WE) é onde ocorre a reação de interesse, ou seja, o substrato de interesse será o próprio eletrodo. Com o objetivo de depositar um determinado material, uma diferença de potencial é estabelecida entre o eletrodo de trabalho e o contra- eletrodo (CE). Para o contra-eletrodo utiliza-se um material que seja inerte na faixa de potencial utilizada e que possua uma área relativamente grande não se tornando um fator limitante na taxa de oxirredução. Por isso geralmente é utilizado um metal nobre (*Au, Pt*). O eletrodo de referência (RE) fornece um valor constante e estável de *ddp*, em relação ao qual se mede a voltagem do WE. Geralmente utiliza-se como referência o eletrodo de calomelano saturado, que possui o potencial igual a 242 mV vs *SHE* [16]. Todos os potenciais presentes neste trabalho são referenciados ao *SCE*.

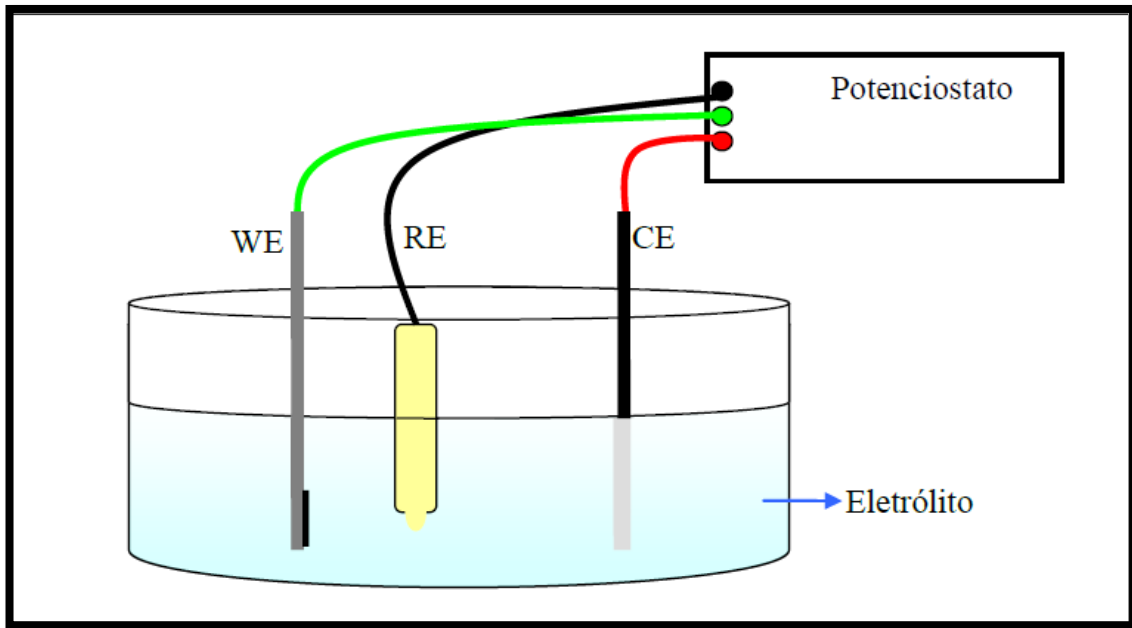


Figura 7 Componentes da Eletrossíntese. Fonte: [16]

A eletrossíntese de óxidos tais como o TiO_2 não é trivial, pois as espécies que formarão o óxido não sofrem redução ou oxidação diretamente com os elétrons vindos do circuito externo. Essas espécies podem, porém, ser depositadas na superfície do eletrodo por mudanças locais, na interface eletrodo/eletrólito, de pH [9].

2.4.2 Voltametria

A técnica mais utilizada para se obter informação sobre a interface eletrodo/eletrólito é a técnica de voltametria, que pode ser linear ou pulsada. Esta técnica consiste em fazer uma varredura do potencial a uma taxa constante com a aquisição da corrente. No processo são obtidas informações importantes sobre o sistema eletrolítico: processo de nucleação, picos de redução e oxidação. Existem duas formas de voltametria: linear e cíclica. O método utilizado no trabalho foi o de voltametria linear cíclica.

Na voltametria cíclica o potencial sai de um valor V_1 , vai até V_2 e volta a V_1 . No modo cíclico observamos o laço de nucleação. Ele surge quando a deposição é realizada em substrato de material diferente do depositado. A necessidade de nucleação de uma fase heterogênea sobre o substrato exige um consumo maior de energia no início da reação. [16]

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo do trabalho serão descritos e explicados todos os passos no processo experimental do presente trabalho a fim de se obter os resultados que serão discutidos no próximo capítulo.

3.1 Síntese de Esferas de Poliestireno

Inicialmente, o primeiro passo experimental é a sintetização das nanoesferas de poliestireno que serão utilizadas para fabricação de máscaras coloidais. A reação de síntese acontece em um reator com atmosfera livre de oxigênio a temperatura constante de 65°C. Os tamanhos das esferas podem ser controlados alterando-se parâmetros como: velocidade de rotação das pás de mistura, quantidade de KPS (Persulfato de Potássio – Iniciador), quantidade de água, quantidade de estireno e tempo de reação. As esferas utilizadas no trabalho tinham tamanho aproximado de 270 nm. Na *Tabela 1* pode-se ver os parâmetros utilizados na reação.

Tabela 1: Procedimento para síntese de diversos tamanhos de nanoesferas de PS

Tamanho das Esferas (nm)	Água DD no reator (ml)	Estireno (ml)	KPS (dissolvido em 10ml de água) (g)	Rotação (rpm)	Tempo de Reação (h)
180/200	150	5	0,1920	150	4
270	150	20	0,7750	150	4
455	120	14,4	0,11	250	12
535	120	30	0,2	250	12

Fonte: Autor

Após o término da reação a solução resultante é guardada em vidros âmbar. A solução ainda não está apta para ser utilizada. Para isso, é necessário passar pelo processo de lavagem onde o estireno que não reagiu, por exemplo, será retirado e descartado. O processo de lavagem acontece através de sucessivas centrifugações em alta velocidade de rotação. As esferas irão decantar nesse processo sobrando apenas água e estireno não reagido na superfície. Para cada tamanho de esferas há uma série de parâmetros próprios na

centrifugação que são respeitados assim como na síntese das mesmas. Antes da centrifugação doze tubos são separados e pesados vazios para anotação das respectivas massas. A seguir são colocados 3 mL de síntese em cada um deles para então serem levados para a centrífuga. Os parâmetros que são seguidos nas etapas de centrifugação são descritos na *Tabela 2*:

Tabela 2: Parâmetros de centrifugação de síntese de nanoesferas.

Tamanho das Esferas (nm)	Tempo de Centrifugação (min)	Número de Centrifugações	Temperatura de Centrifugação (°C)	SDS (mg)	Velocidade de rotação na centrifuga (rpm)
180/200	90	4	18	8,6	6000
270	40	4	18	8,6	6000
455	15	4	18	8,6	6000
535	10	4	18	8,6	6000

Fonte: Autor

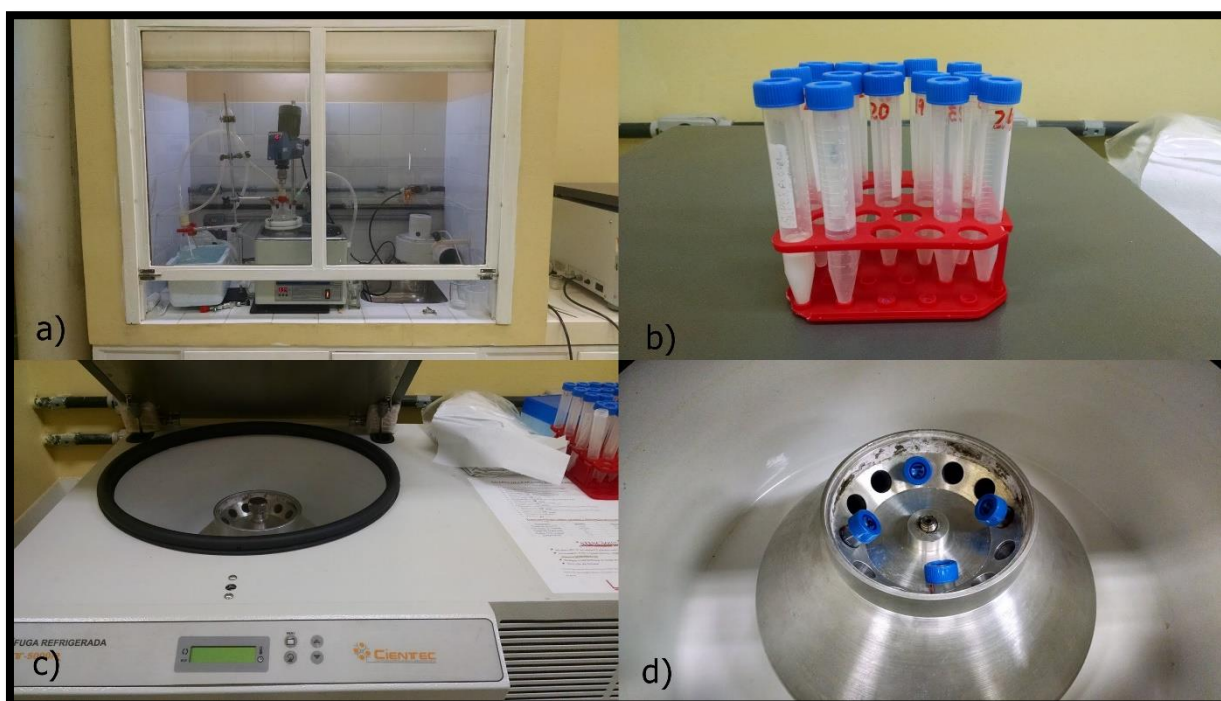


Figura 8: a) Reator da reação de obtenção de esferas, b) Tubos de ensaio, c) Centrífuga, d) Tubos alocados para centrifugação. Fonte: Autor

Ao término de cada etapa de centrifugação a água é retirada dos tubos e no seu lugar é colocado água DD nova completando 3 ml. O tubo é agitado para que as esferas do fundo se misturem novamente com o líquido. Ao final da quarta etapa, depois do descarte de líquido, é colocado novamente água DD, com o acréscimo de SDS (Dodecil Sulfato de Sódio), e novamente centrifugado para finalizar a limpeza da síntese. Ao final dessa etapa a mistura de água e SDS é descartada e os tubos são novamente pesados para o cálculo total de massa de esferas produzido. O produto final é então diluído à 40% de massa em água DD, agitado no ultrassom por trinta minutos, rotulado e armazenado.

3.2 Fabricação de Máscaras Coloidais

Como citado anteriormente, o método de *spin-coating* foi o escolhido para a fabricação das máscaras utilizadas no trabalho. Para isso, o primeiro passo é clivar o ITO (substrato utilizado), que vem ao laboratório em lâminas (7 x 5 cm), em amostras quadradas (1,25 x 1,25 cm com espessura de 1mm), que já é uma área superficial suficiente para os objetivos do trabalho. Com o ITO clivado é necessário fazer a lavagem das amostras para retirar qualquer impureza ou contaminante da superfície do semicondutor. Esse processo consiste em lavar manualmente as amostras com água DD e detergente neutro. Após esse passo inicial o ITO é colocado em um suporte de teflon, com capacidade de alocar nove amostras, e imerso em água DD dentro de um aparelho ultra-sonicador para limpeza. O tempo aproximado de ultrassom é de quinze minutos. Após esse tempo a água é escoada e no seu lugar é colocada Acetona (C_3H_6O) para repetir o processo. Em seguida da Acetona ainda haverá uma rodada de imersão em Etanol (C_2H_6O) e por fim mais uma vez água DD.

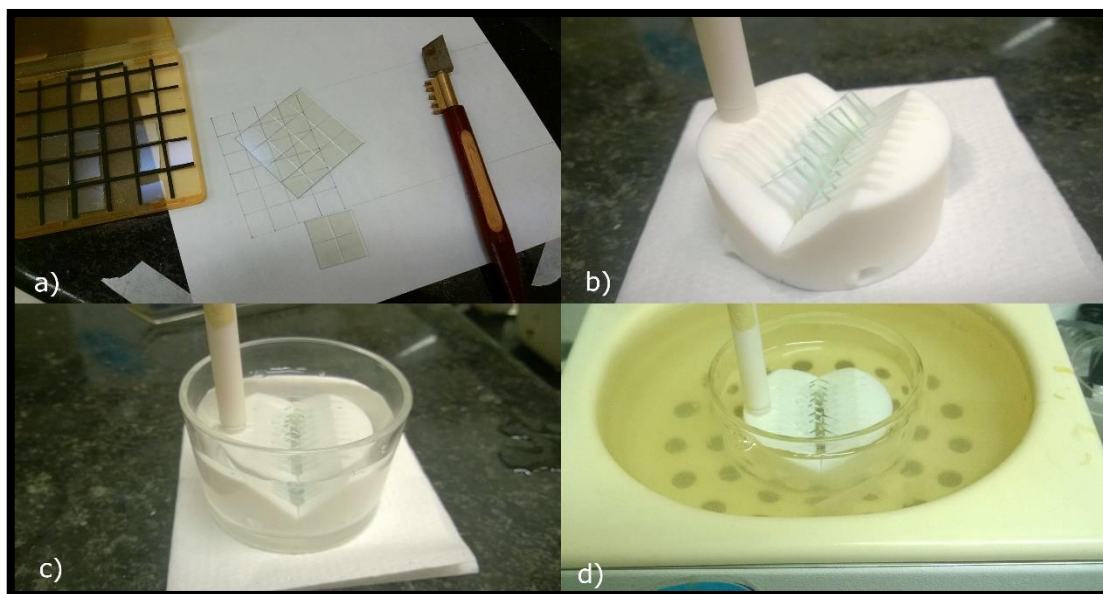


Figura 9: a) Clivagem do ITO, b) ITO lavado sobre suporte, c) ITO submerso para ultrassom, d) Processo de agitação por ultrassom. Fonte: Autor

Depois de lavadas as amostras estão aptas a passarem pelo processo que as torna hidrofílicas, condição necessária para o processo de *spin-coating* funcionar da forma correta. A hidrofilição é possível através de um processo onde o ITO é oxidado quimicamente, ficando em torno de uma hora em um banho maria a aproximadamente 82 °C, imerso em uma solução de: 100 ml de água DD, 20 ml de peróxido de hidrogênio e 20 ml de hidróxido de amônio.

Finalizado o processo de hidrofilição as amostras são movidas para um recipiente com água DD para retardar a degradação da oxidação. O próximo passo é a fabricação das máscaras através do *spin-coating*. Existe uma série de parâmetros que podem ser manipulados e alterados na fabricação as máscaras. As variações vão desde o volume de síntese colocado sobre o substrato até número de passos (*steps*) e velocidades respectivas na programação do *spin-coater*. A tática é achar os parâmetros corretos usando as primeiras amostras como testes, para então reproduzir o procedimento, quando se alcançou os resultados desejados. No caso do presente trabalho o objetivo são amostras monocamadas, ou seja, com o substrato coberto com uma única camada homogênea de síntese de nanoesferas.

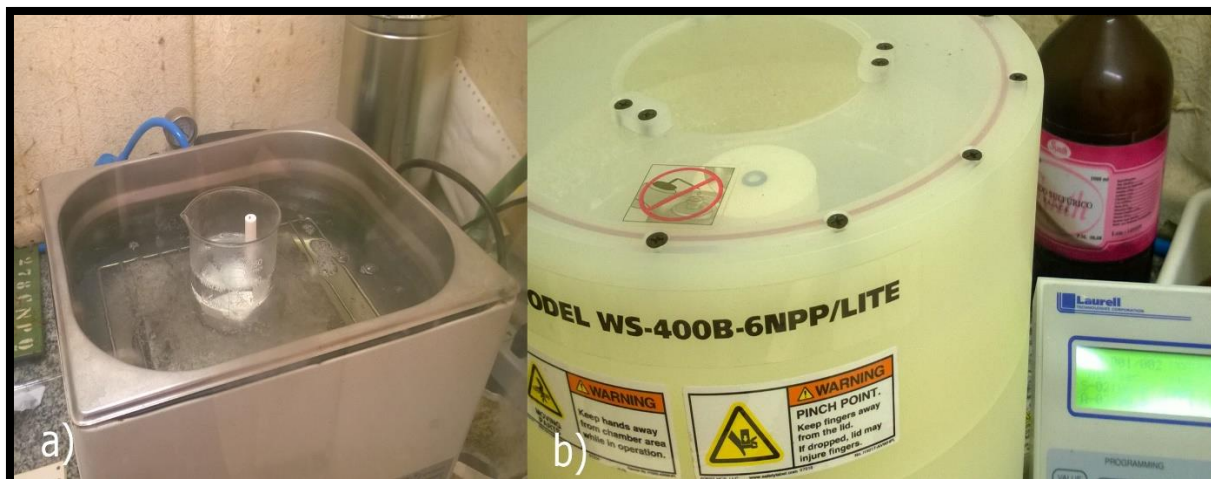


Figura 10: a) Oxidação do ITO em banho-maria, b) Spin-Coater. Fonte: Autor

O processo de fabricação por *spin-coating* consiste em colocar as amostras, uma de cada vez, depois de serem secas com gás nitrogênio, no suporte do *spin-coater*. Então a síntese é colocada e espalhada sobre o substrato com a ajuda de uma pipeta volumétrica, para então o processo poder ser iniciado. Na aplicação desejada a ordenação correta das nanoesferas facilita a nanoestruturação, porém não é um fator limitante.

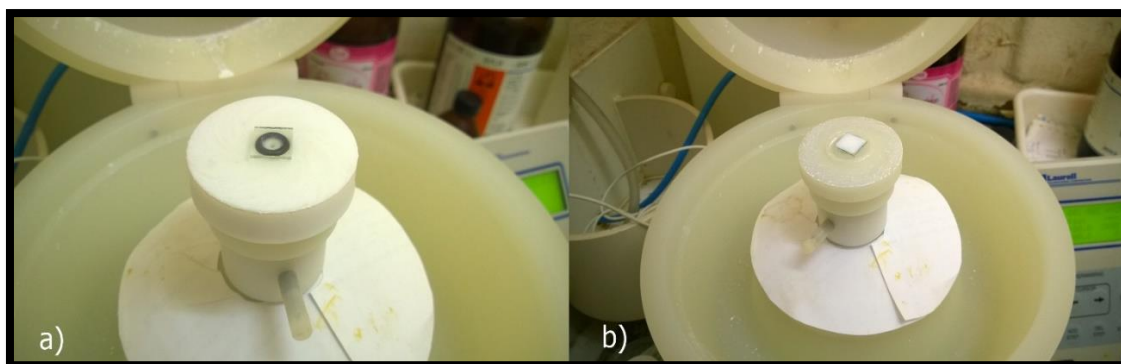


Figura 11: a) ITO posicionado para spin-coating, b) ITO com síntese já espalhada para o spin-coating. Fonte: Autor

O microscópio óptico utilizado, para controle de qualidade das máscaras coloidais obtidas, foi um Leica Modelo DM4000M pertencente ao Laboratório de Caracterização Microestrutural/EMC/UFSC, dotado de lentes objetivas de 5x, 10x, 20x, 50x e 100X.

3.3 Eletrossíntese de filmes de TiO₂

Tendo posse de várias máscaras monocamadas, o próximo passo é depositar a titânia sobre o substrato contendo as nanoesferas através do processo de eletrossíntese. Da mesma forma que na fabricação das máscaras coloidais é necessária uma preparação, antes da eletrossíntese propriamente dita também necessita-se preparar os substratos, que serão o eletrodo de trabalho. Para a montagem do eletrodo de trabalho usa-se hastes de aço inox onde fixa-se, na parte superior, o ITO já com a máscara coloidal. Esse sistema, entretanto, ainda não é bom condutor, com sua resistência ôhmica estando na ordem de $10^6 \Omega$. A fim de se aumentar a condutividade e criar um contato elétrico usa-se cola prata entre a borda do ITO e a haste metálica. Depois de secar a cola mede-se novamente a resistência do conjunto e espera-se encontrar algo em torno de 20Ω . A cola deve ser seca sempre em temperaturas abaixo de 50°C para que não haja o derretimento das esferas de PS. Inicialmente as hastes com máscaras estavam sendo secas juntamente com as hastes de ITO sem máscaras coloidais, denominado nesse trabalho de ITO puro, em temperaturas superiores a 100°C , o que ocasionou na perda das amostras como se vê na *Figura 12*. Após o contato elétrico das hastes ser concluído o sistema é então isolado eletricamente com o uso de fita dupla-face deixando uma área circular aberta que será a área eletroativa do eletrodo de ITO. Esse círculo tem área de aproximadamente $0,50 \text{ cm}^2$.

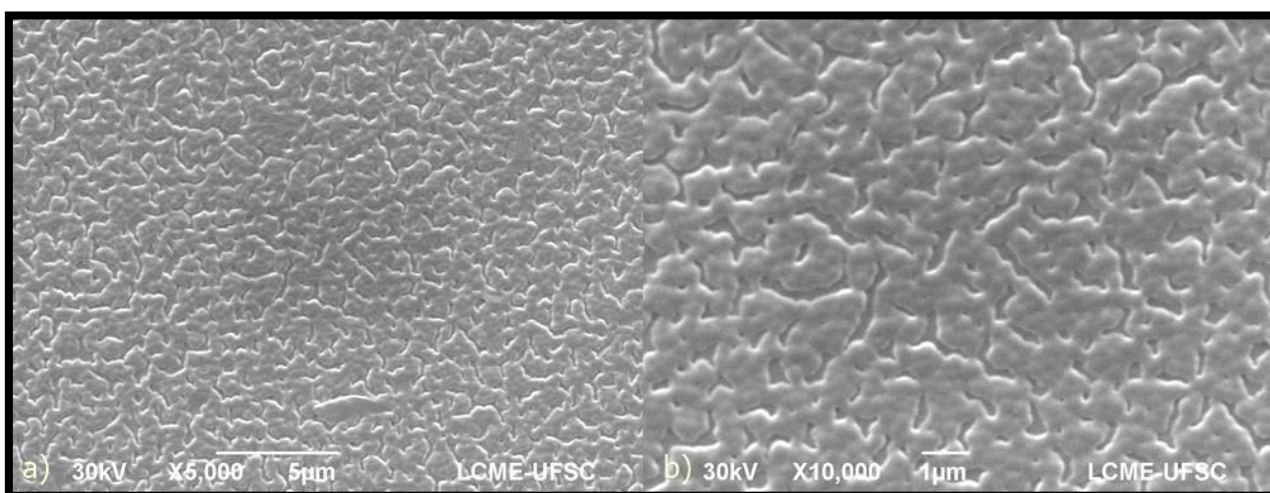


Figura 12: Imagens de MEV de máscara com nanoesferas derretidas. Fonte: Autor

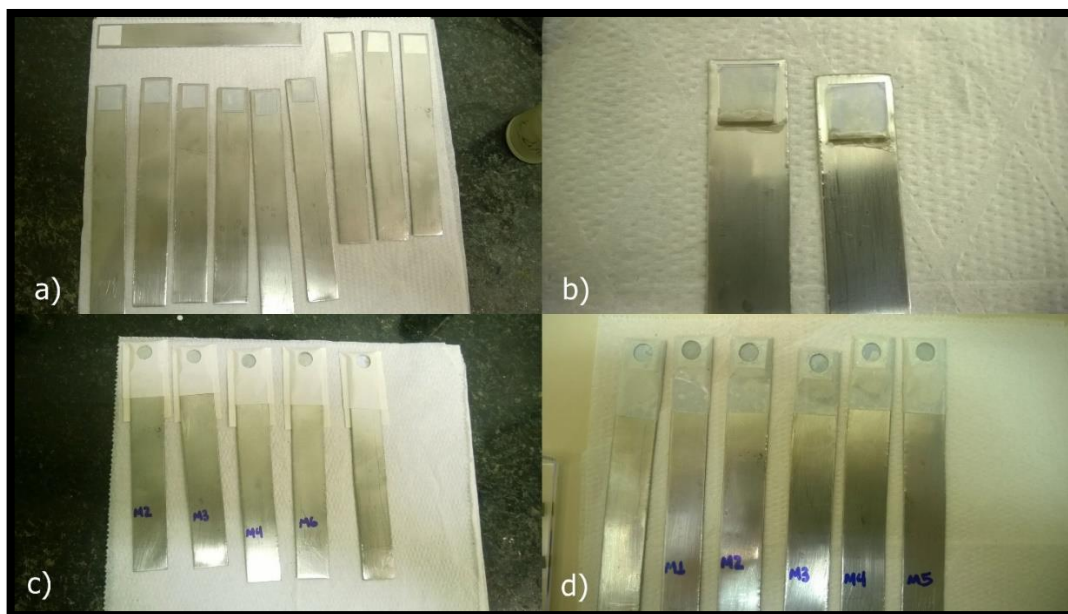
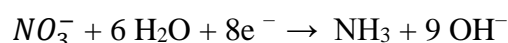


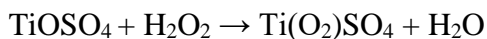
Figura 13: a) Hastes com ITO colado, b) Hastes já com cola prata, c) Hastes com isolamento de fita dupla-face, d) Hastes prontas para o processo de eletrossíntese. Fonte: Autor

Como o eletrodo de trabalho concluído a eletrossíntese está apta para começar. O contra-eletrodo utilizado foi uma lâmina de platina. Para o eletrodo de referência utilizou-se o já mencionado calomelano saturado. A síntese do eletrólito foi de acordo com o método de Karuppuchamy *et al* [17] e constitui-se de uma solução aquosa contendo 0,1 mol/L de nitrato de potássio (KNO_3), 0,02 mol/L de oxisulfato de titânio (TiOSO_4) e 0,03 mol/L de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os respectivos reagentes acima foram adicionados em 100 ml de água DD e então agitou-se a solução magneticamente por aproximadamente uma hora. O resultado final apresenta cor alaranjada e pH natural em torno de $2,0 \pm 0,2$.

A presença do nitrato de potássio se deve ao fato que a sua redução, que acontece em potenciais catódicos de aproximadamente $-1,0 \text{ V/SCE}$ [10], aumenta o pH na interface eletrodo/eletrólito de acordo com a reação:



O aumento de pH favorece a instabilidade do peróxido complexo formado pelo oxisulfato de titânio e peróxido de hidrogênio:



A instabilidade da reação acima acaba auxiliando no controle da reação de precipitação do óxido no eletrodo de trabalho através da reação:



O produto depositado, que é insolúvel, é um aglomerado de partículas sólidas dispersas em meio líquido, sendo necessário que as partículas sejam grandes e próximas o suficiente para permitir caminhos que conectem uma extremidade a outra desse conjunto, para então ser chamado de *gel*. Esse produto depositado é chamado de titânia amorfa, que é transformada em TiO_2 através de um tratamento térmico posterior.

As eletrossínteses foram feitas em temperatura ambiente ($\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$) e com diversas cargas, variando assim a massa de material sintetizado. O equipamento utilizado para controlar os processos eletroquímicos descritos neste trabalho foi o potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT320N, da Ecochemie.

Após a deposição as amostras são removidas das hastes e a cola prata é retirada de forma cuidadosa de cada ITO. A próxima etapa é remover as nanoesferas do substrato para que se possa visualizar se houve formação de nanoestruturas. Para a dissolução de todo poliestireno usa-se um solvente orgânico, o tolueno. As amostras são imersas em tolueno e permanecem por aproximadamente noventa minutos, o tolueno é trocado por um novo para mais um banho de mesma duração e esse processo se repete até três vezes. Após o terceiro banho as amostras são retiradas uma a uma e passadas de forma rápida, para lavagem, por béqueres contendo tolueno limpo, etanol e água DD, nessa ordem. Só então são secas com uso do gás nitrogênio e separadas para análise.



Figura 14: a) Aparato para eletrossíntese, b) Sistema de eletrossíntese montado. Fonte: Autor

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão descritos e apresentados todos os resultados obtidos nos processos experimentais assim como as conclusões tiradas dos mesmos.

4.1 Síntese e Centrifugação das Esferas de OS

Para o presente trabalho as esferas de 270-300 nm eram as mais indicadas para obtenção de máscaras monocamadas. Quando se aumenta muito o tamanho das mesmas torna-se complicado acertar os parâmetros corretos no *spin-coater* como será visto mais adiante. A partir da tabela de procedimentos já vista, utilizou-se 150 ml de água, 20ml de estireno, 0,7750 g de KPS com rotação de 150 rpm em quatro horas de reação. A síntese resultante foi lavada em quatro etapas de centrifugação de 40 minutos cada. Na *Tabela 3* pode-se ver, pela diferença de massas dos tubos antes e depois do processo, quanta massa de esferas foi gerada e também quanto de água DD foi colocada no produto final para diluição da síntese em 40% de sua massa.

Tabela 3: Resultados após lavagem da síntese de esferas de PS

Tubo de Ensaio	Massa Tubo Vazio(g)	Massa Tubo com Esferas (g)	Massa de Esferas (g)	Água DD (µl)
1	7,1827	7,2959	0,1132	169,8
2	6,4492	6,5515	0,1023	153,45
3	7,2398	7,3207	0,0809	121,35
4	7,1135	7,1682	0,0547	82,05
5	6,4803	6,5763	0,0960	144
6	7,2166	7,3662	0,1496	224,4
7	7,1206	7,2087	0,0881	132,15
8	7,2507	7,3657	0,1150	172,5
9	7,1940	7,2725	0,0785	117,75
10	7,2974	7,3715	0,0741	111,15
11	6,2808	6,3522	0,0714	107,1
12	6,8750	6,9781	0,1031	154,65

Fonte: Autor

O resultado final foi uma solução de aproximadamente 3 ml de síntese pronta para ser utilizada no processo de *spin-coating*.

4.2 Fabricação de Máscaras Monocamadas

A ordenação das esferas no substrato é importante, porém não é fator determinante para a realização do presente trabalho, o imprescindível é que a camada de esferas sobre o ITO seja unitária, sem presença de mais camadas, o que tornaria a deposição da titânia que vem a seguir dificultada. Para se descobrir os parâmetros corretos é necessário testar diversas velocidades de rotação e, através de um microscópio óptico, analisar as amostras a fim de se descobrir se é necessário aumentar ou diminuir a velocidade. Se há buracos na amostra considera-se diminuir a velocidade de rotação, já se houver a presença de várias camadas de esferas sobre o substrato deve-se testar o processo com velocidades maiores. É aconselhável sempre mudar um parâmetro somente no processo, nesse caso a velocidade de rotação, e assim, a mudança dos demais parâmetros como volume de solução sobre o ITO ou tempo de cada *step* apenas deve ser considerado a em últimas circunstâncias.

As monocamadas obtidas para o trabalho foram confeccionadas usando-se os parâmetros descritos na *Tabela 4*:

Tabela 4: Parâmetros utilizados no spin-coater para produção de monocamadas.

Síntese	Steps	Tempo	Velocidade	Volume de Síntese (μ l)
Síntese 30/07	2	2 minutos / 20 segundos	2800 rpm / 4000 rpm	20
300 nm				
Síntese 05/08	2	2 minutos / 20 segundos	2300 rpm / 4000 rpm	20
300 nm				

Fonte: Autor

O uso de dois *steps* acontece para que o primeiro passo espalhe de forma uniforme, construindo uma camada apenas, a solução sobre o substrato. O segundo passo, sempre a altas velocidades de rotação, serve para secar por completo, até as bordas, toda solução espalhada. Esferas maiores acabaram não funcionando do mesmo jeito. Mesmo alterando diversas vezes as velocidades de rotação e volume de solução utilizado não se alcançou amostras utilizáveis.

Uma possível conclusão é que para esferas maiores métodos alternativos para a fabricação das máscaras sejam mais indicados que o *spin-coating*.

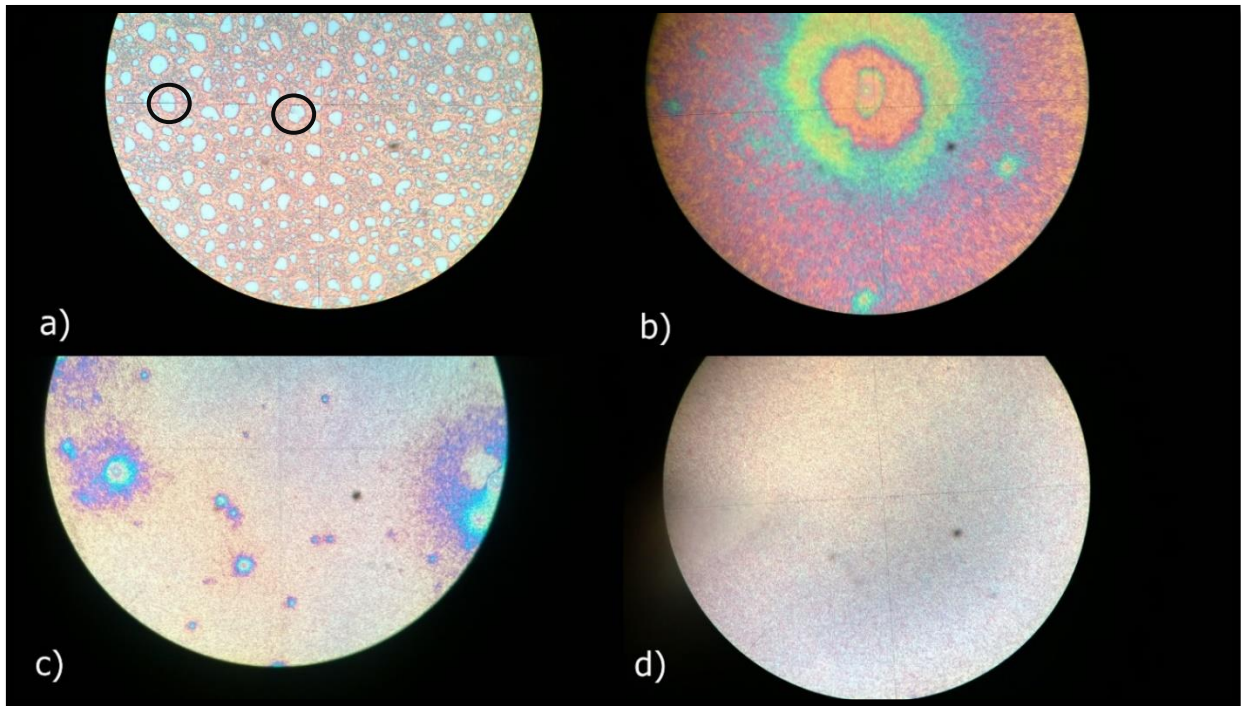


Figura 15: Imagens vistas no microscópio óptico a um zoom de 100x: a) Máscara coloidal com buracos, b) Máscara coloidal multicamadas, c) Máscara coloidal com ilhas de multicamadas, d) Máscara coloidal monocamada homogênea. Fonte: Autor

Como pode-se ver na *Figura 15*, apenas com o uso do microscópio óptico já é possível analisar as amostras e conseguir detectar problemas nos parâmetros programados no *spin-coating*. Na *Figura 15-a*) pode-se visualizar buracos (em destaque na imagem), que mostram a superfície do ITO. A presença de buracos indica que a velocidade de rotação está muito alta para o espalhamento das esferas. Na *Figura 15-b*), há a presença de várias cores na amostra que indicam que houve formação de múltiplas camadas de nanoesferas devido a baixa velocidade de rotação programada no *spin-coater*. A monocamada, *Figura 15-d*), possui padrão homogêneo em toda a amostra, porém a aparência lembrando um granulado avermelhado e a ausência de domínios bem definidos, indicam a falta de ordenamento compacto das esferas.

Com o uso de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) é possível atingir ampliações maiores e visualizar o ordenamento das esferas. Nota-se na *Figura 16* que as esferas não apresentam ordenamento o que é justificável pela diferença de tamanhos entre

elas. Esse problema provavelmente é acarretado por erros durante a síntese de solução, como a presença de oxigênio dentro do reator, por exemplo.

Entretanto, como já dito anteriormente, o ordenamento das esferas é vantajoso, mas não é um fator determinante para o objetivo desse trabalho, portanto não há necessidade de refazer máscaras para o processo de eletrossíntese de titânia.

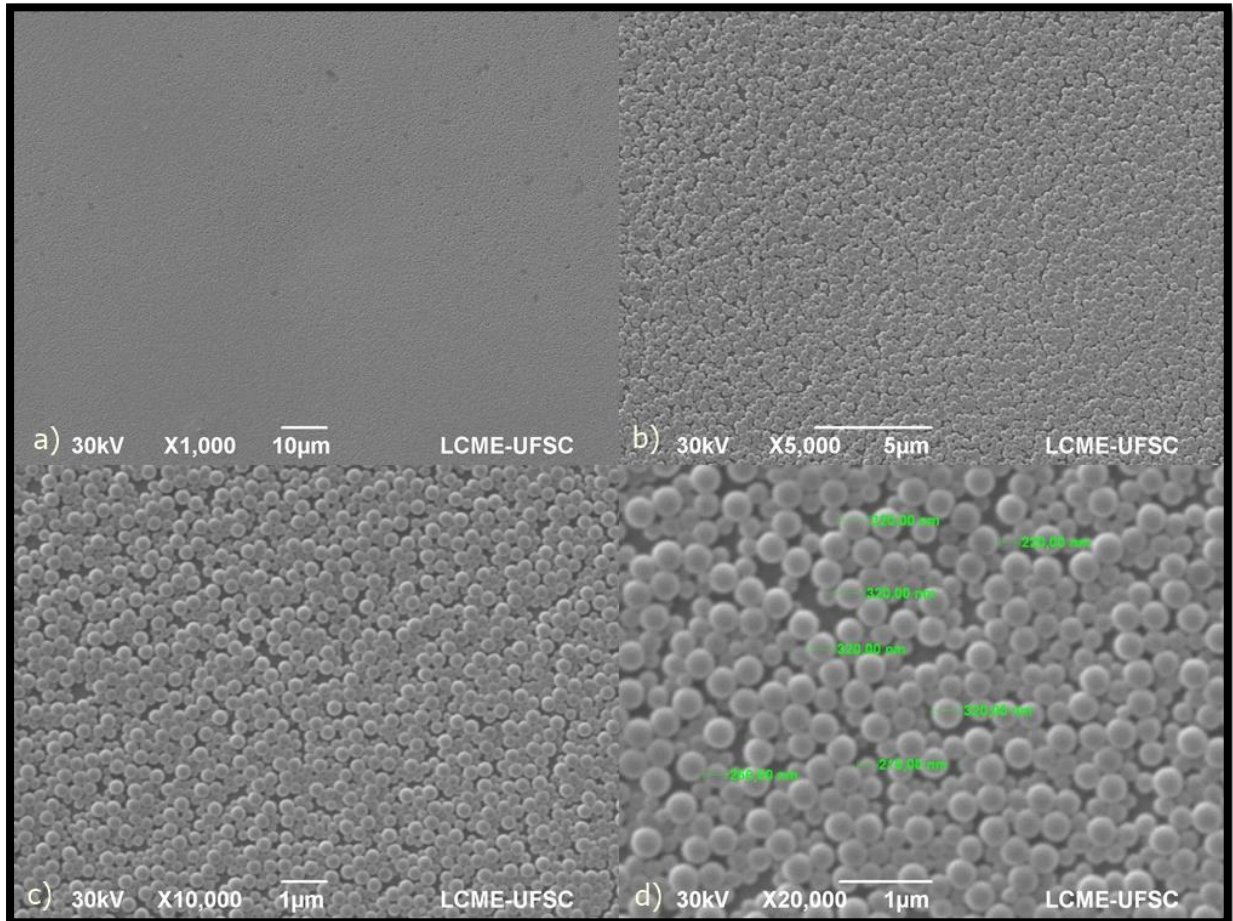


Figura 16: Imagens de uma máscara monocamada no MEV. a) Ampliação de 1000x, b) Ampliação de 5000x, c) Ampliação de 10000x, d) Ampliação de 20000x com dimensionamento das esferas. Fonte: Autor

4.3 Eletrossíntese

O primeiro passo para a realização da eletrossíntese é fazer uma voltametria cíclica com o substrato de ITO puro, para indicar se, por exemplo, há contaminantes no eletrólito que é utilizado assim como se ele está dentro dos padrões exigidos. Na *Figura 17* pode-se ver duas voltametrias, realizadas com eletrólitos de mesma composição, descrita na seção 3.3, feitos

em diferentes datas. Nos dois casos a voltametria foi iniciada em 0,0 V/SCE, com vértices em -1,2 V/SCE e 1,2 V/SCE antes do retorno para novamente 0 V/SCE. As duas curvas apresentam uma margem de tolerância aceitável para que o eletrólito seja considerado válido e a eletrossíntese ocorra na mesma faixa de potencial que os processos anteriores. A voltametria tem duas importâncias principais para os objetivos desse trabalho: primeiro indicar em qual faixa de potencial há indicações de reduções de reagentes, indicando existência das reações desejadas. No caso da voltametria do eletrólito utilizado as reações ocorrem nos potenciais negativos iniciando aproximadamente em -0,4 V/SCE. Os picos de redução ocorrem na faixa de -0,99 a -1,05 V/SCE. Dessa forma escolheu-se um potencial fixo em todas as eletrossínteses realizadas de -1,05 V/SCE. Toda vez que um novo eletrólito era preparado a voltametria cíclica era refeita a fim de se observar se a curva originada atendia aos padrões observados anteriormente em outras voltametrias válidas. Caso houvesse qualquer tipo de curva estranha o eletrólito é descartado e feito novamente.

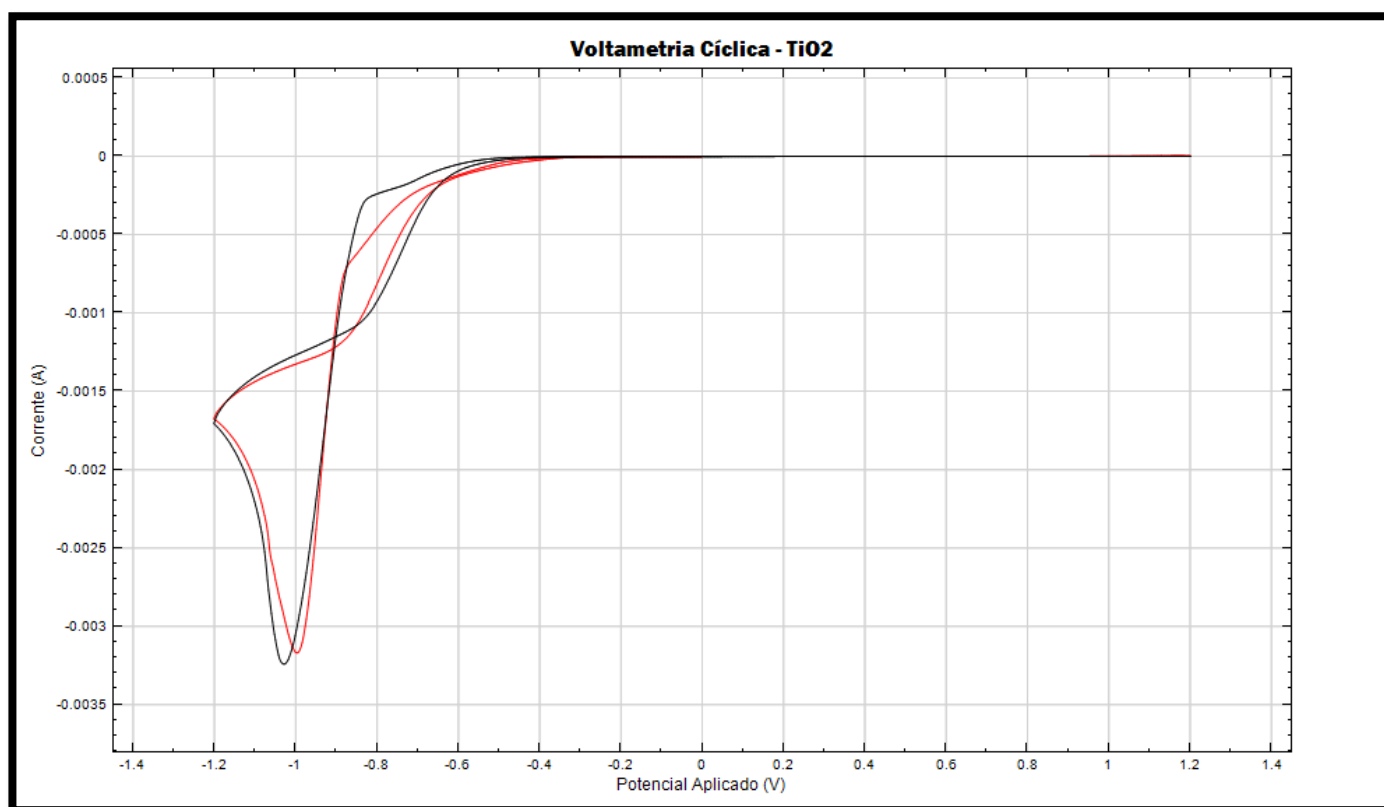


Figura 17: Curvas de Voltametria efetuadas em Set. 2015 (Vermelho) e Nov. 2015 (Preto). Potenciais referenciados ao SCE. Fonte: Autor

A eletrossíntese foi realizada para obtenção de diversas cargas de deposição de $\text{TiO}(\text{OH})_2$, tanto em máscaras quanto em ITO puro para que fosse possível comparar os resultados. Primeiramente se depositou cargas maiores seguindo um padrão de valores já bastante utilizados no LabSiN [10]. Na *Figura 18* pode-se ver curvas de deposições feitas com densidade de carga de 1280 mC/cm^2 em ITO e em máscaras coloidais. Percebe-se pequenas diferenças nas curvas de corrente da deposição em ITO puro quando comparado às curvas das máscaras. As pequenas variações de corrente no início da curva, no caso das máscaras, provavelmente devem-se a superfície irregular onde o material é depositado. Conforme a reação avança e as nanoesferas vão sendo cobertas a corrente estabiliza e comporta-se como no ITO puro.

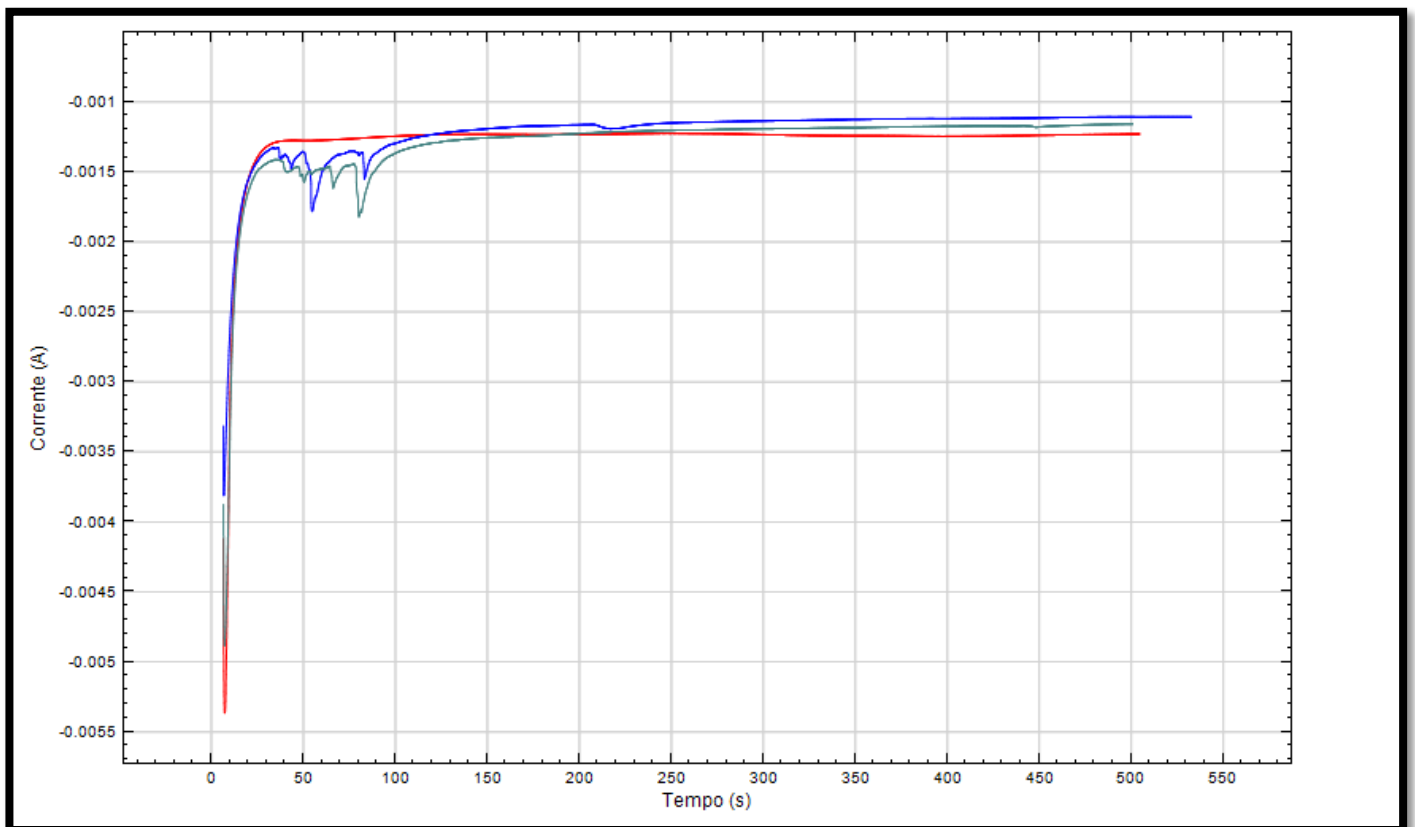


Figura 18: Curvas de deposição com carga de 1280 mC/cm^2 em ITO (vermelho), máscaras coloidais diferentes (verde e azul). Fonte: Autor

Os filmes obtidos nessa faixa de densidade de carga ficaram homogêneos, porém muito espessos, indicando que o valor é demasiadamente exagerado, cobrindo completamente as nanoesferas e não permitindo a visualização das nanoestruturas. Para se encontrar um valor correto efetuou-se uma bateria de deposições com densidades de carga menores de 1100 ,

1000, 900 e 700 mC/cm^2 . As amostras obtidas foram analisadas no MEV para geração de imagens.

Na *Figura 19* é mostrado as curvas de corrente de deposições feitas com densidades de carga de 1100 e 700 mC/cm^2 , os extremos da nova bateria de deposições. Nota-se que as variações de corrente no início da síntese continuam e as curvas seguem procurando estabilização ao longo da reação.

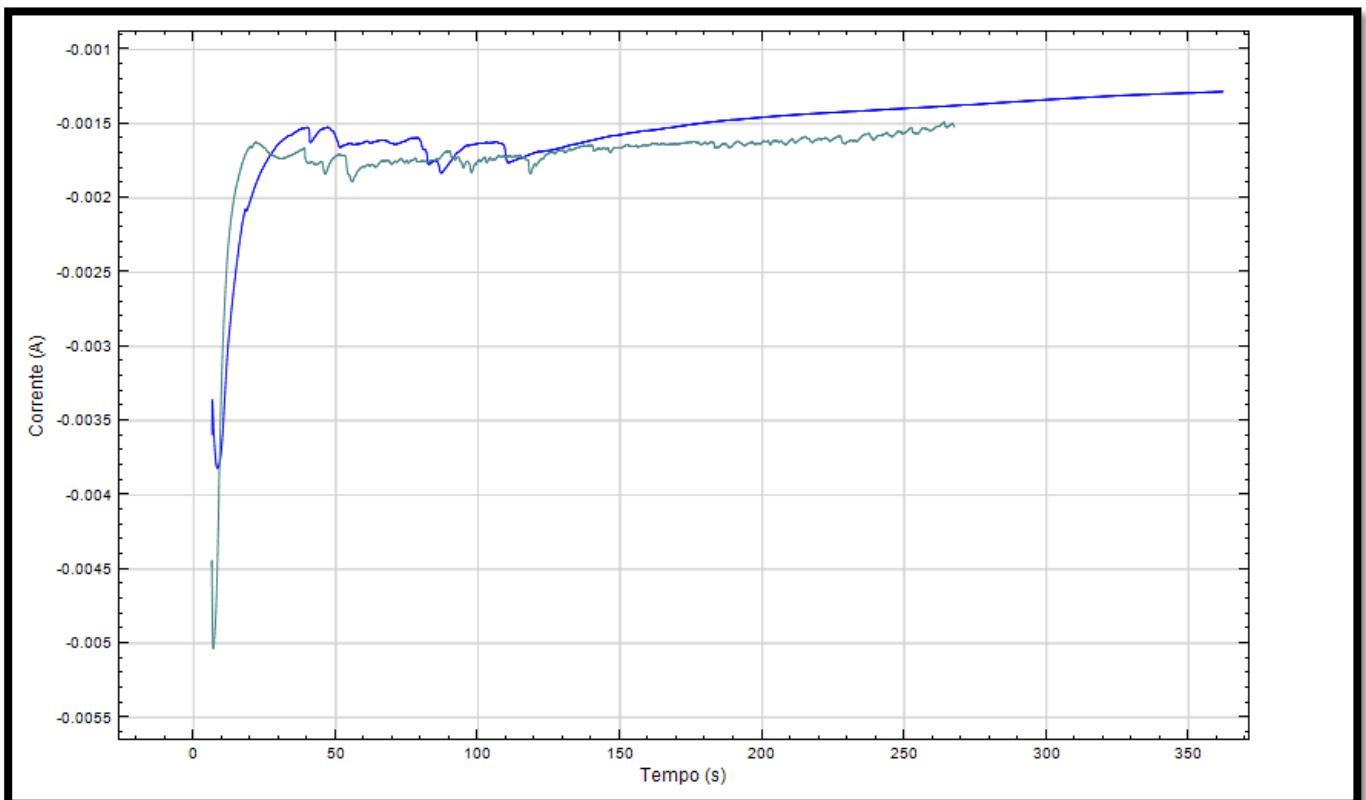


Figura 19: Curvas de deposição em máscaras com densidade de carga de 1100 mC/cm^2 (azul) e 700 mC/cm^2 (verde). Fonte: Autor

Com as imagens do MEV da *Figuras 20* é possível perceber que as densidades de carga depositadas seguem sendo muito altas e a completa cobertura das nanoesferas é visível. A deposição de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ cobriu as esferas as deixando com um diâmetro maior, com deposição de 1100 mC/cm^2 , que as originais e em 700 mC/cm^2 essa cobertura já é menor. É importante dizer que mesmo aparentando, as esferas já não estão mais presentes nessa etapa do processo, tendo sido dissolvidas antes da visualização no MEV. As imagens mostram cascas esféricas e ocas de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ depositada.

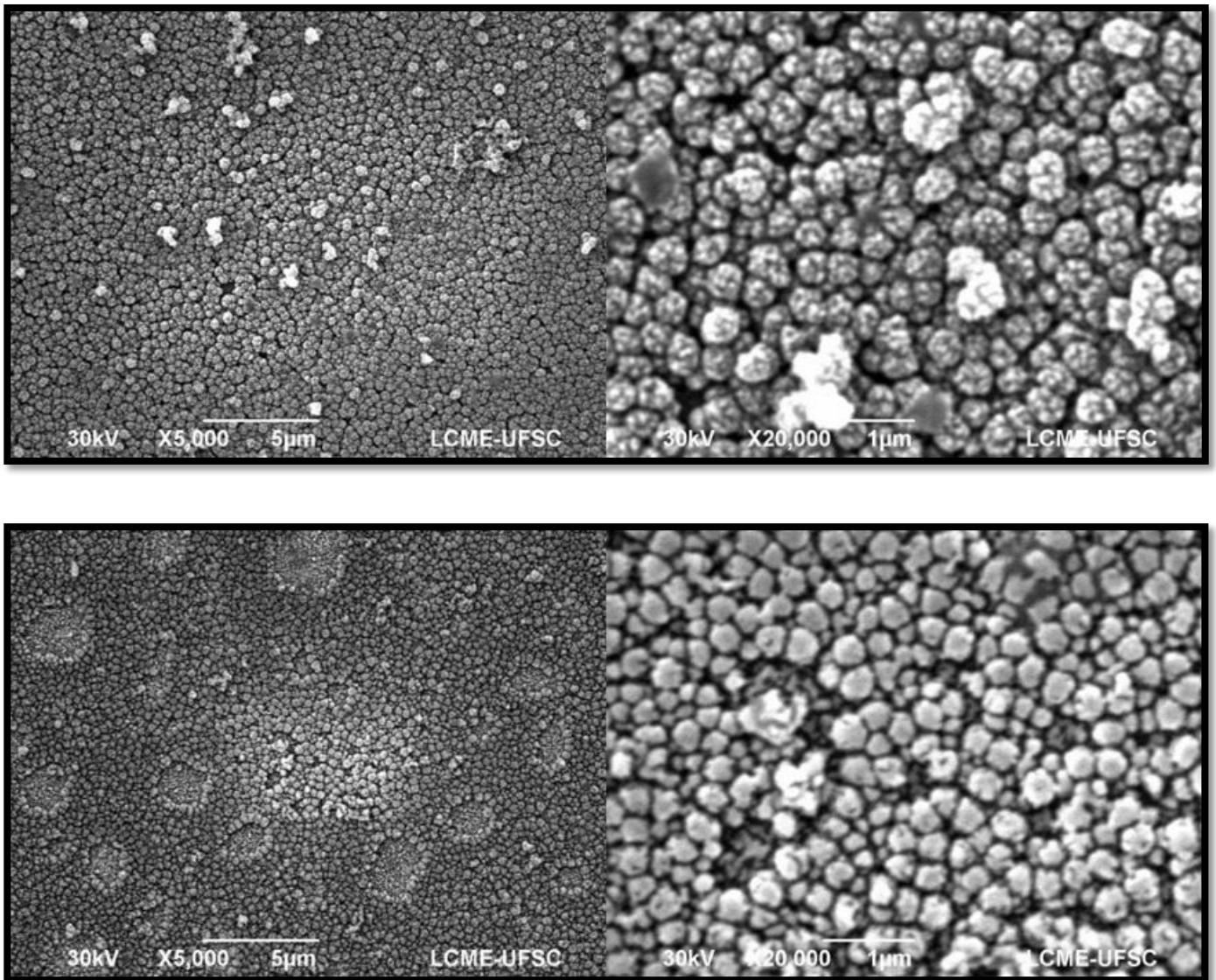


Figura 20: Imagens de MEV de amostras com deposição de 1100 e 700 mC/cm², respectivamente. Ampliações de 5000x à direita e 20000x à esquerda. Fonte: Autor

Uma das amostras dessa bateria de testes, com densidade de carga de deposição de 1000 mC/cm², apresentou uma região diferente de onde tirou-se várias conclusões. Como se pode ver na *Figura 21*, houve um deslocamento de um pedaço da máscara da região circulada em vermelho. Essa região se virou ao contrário mostrando a parte inferior da máscara, permitindo assim uma visão perspectiva que não havia até então dos testes efetuados. Nesse ponto do trabalho havia inclusive, a dúvida se as nanoesferas estavam sendo corretamente dissolvidas, por causa do padrão das deposições que mantinham as formas esféricas, cogitando-se uma mudança nos parâmetros de banhos de dissolução. Porém, essa região mostra claramente que as esferas estão sendo recobertas pelo TiO(OH)₂ e corretamente dissolvidas, deixando apenas

espaços vazios entre a titânia amorfa. Essa região mostra também como é possível a nanoestruturação da plataforma de TiO_2 , já que o padrão observado é muito próximo do que é procurado para toda a superfície da amostra, bastando apenas encontrar a densidade de carga correta de cobertura.

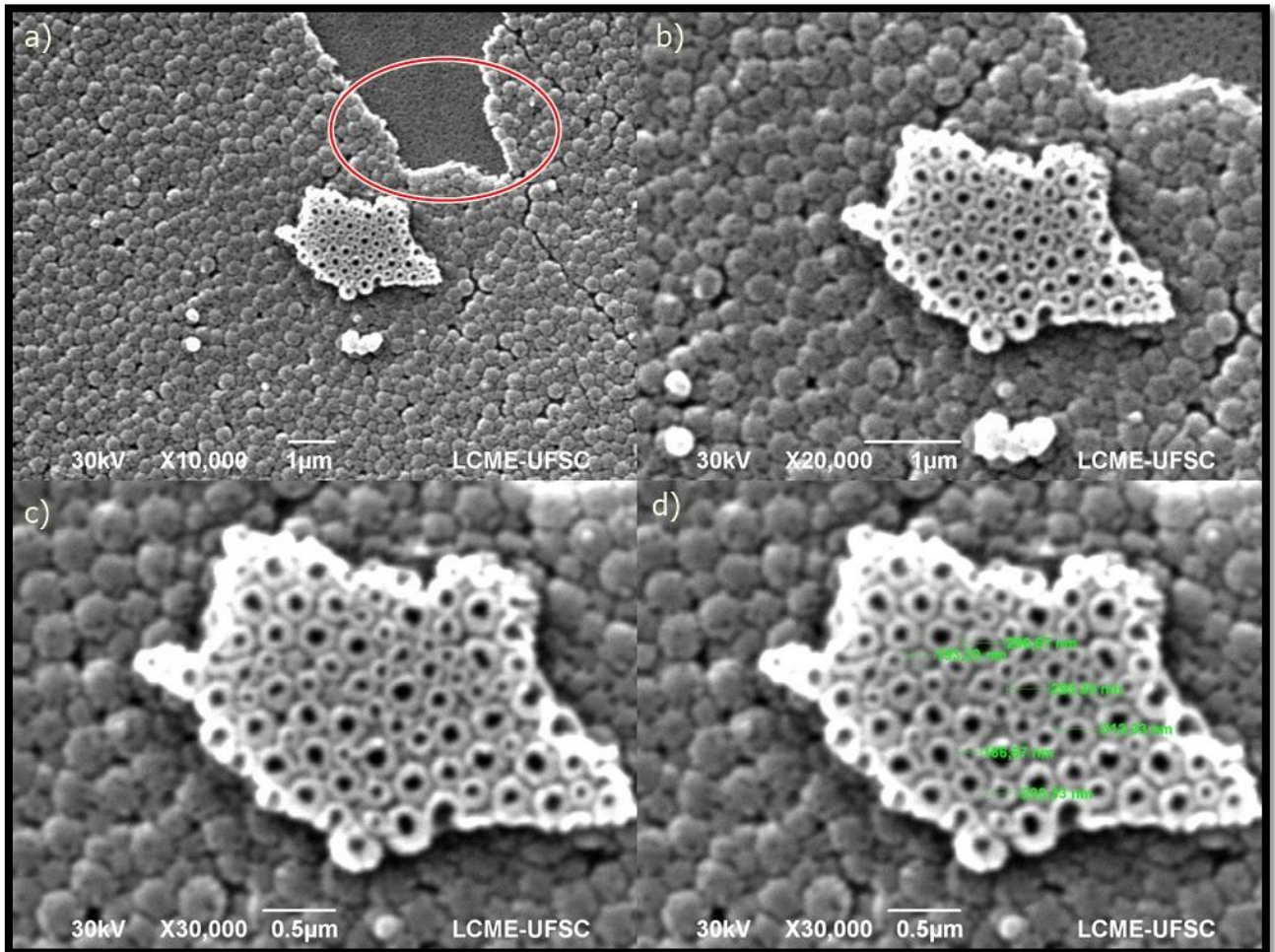


Figura 21: Imagens de MEV de amostra com deposição de 1000 mC/cm^2 . Área em vermelho delimita lugar de onde região se despreendeu. Ampliações de a) $10000\times$, b) $20000\times$ e c) $30000\times$. Fonte: Autor

Como as cargas seguiam sendo superiores à deposição desejada realizou-se mais uma bateria de deposição com cargas ainda mais baixas. Dessa vez depositou-se em densidades de carga de 200 , 100 , 40 e 20 mC/cm^2 . A deposição de 200 mC/cm^2 mostra que ainda é elevada demais já que o padrão esférico segue sendo observado em toda superfície da amostra como pode-se ver na *Figura 22*.

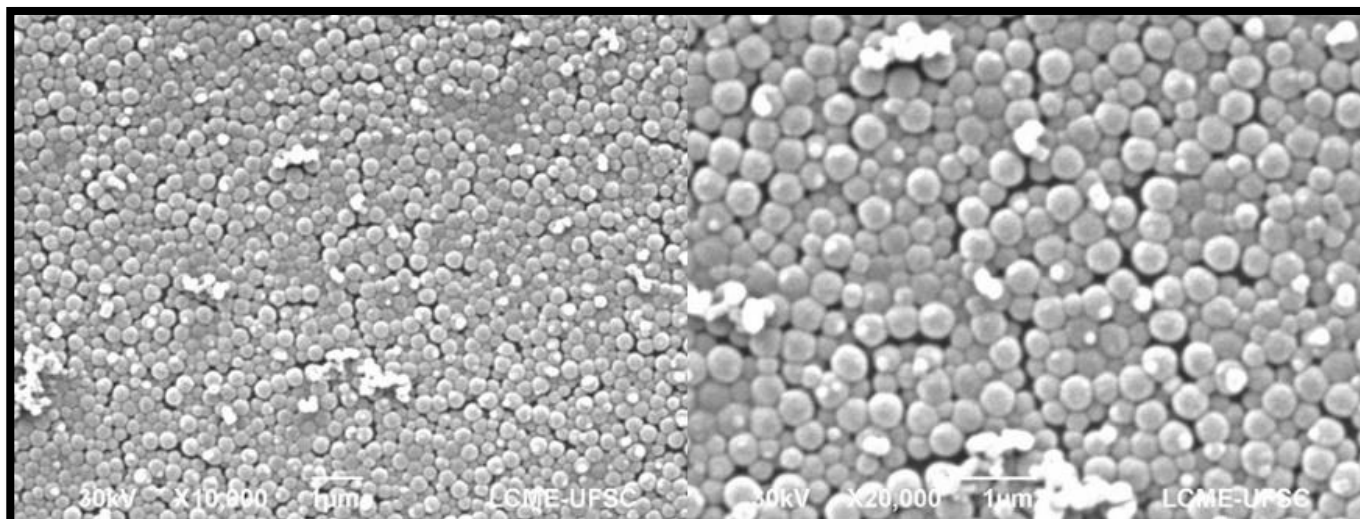


Figura 22: Imagens MEV de deposição com carga de 200 mC/cm². Ampliações de 10000x e 20000x, respectivamente. Fonte: Autor

As amostras com densidade de carga de 20 mC/cm² não demonstraram deposição aparente e, portanto, foram descartas dessa análise. As deposições de 40 mC/cm² apresentam zonas onde a deposição se demonstrou inferior a desejada e regiões onde ainda podia-se ver o formato de cobertura total das esferas, esses resultados indicam que a deposição não foi homogênea, o que pode significar que a densidade de carga de 40 mC/cm² ainda pode ser o valor com chances de alcançar o resultado desejado. Sendo assim novos testes foram feitos abrangendo densidades de carga de 40, 50 e 60 mC/cm².

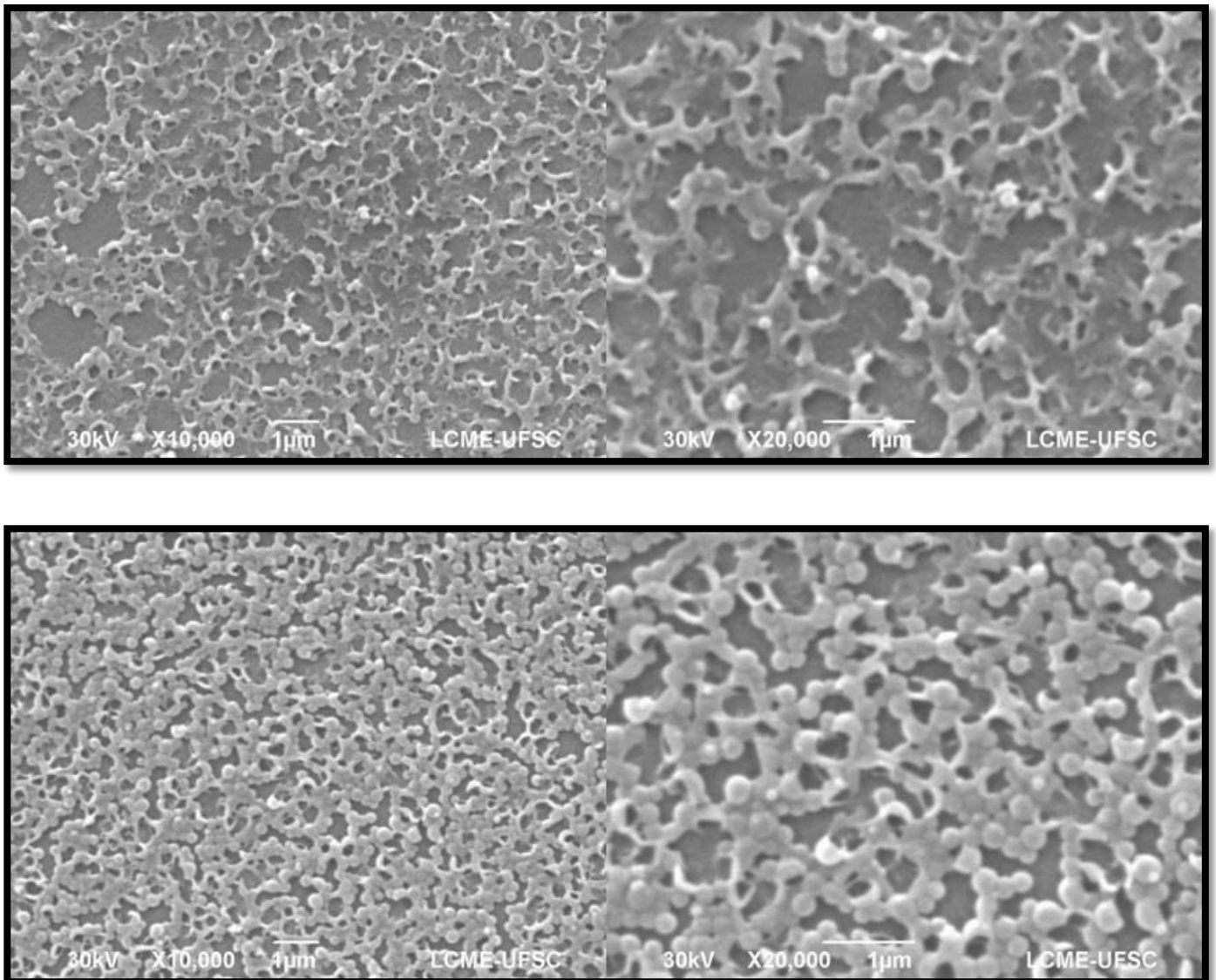


Figura 23: Imagens de MEV de deposição com carga de 40 mC/cm². Acima região com deposição abaixo da desejada. Abaixo deposição com cobertura de esferas indicando carga muito alta. Ampliações de 10000x e 20000x, respectivamente. Fonte: Autor

Os resultados das deposições da nova bateria demonstraram que as deposições nas densidades de carga de 60 mC/cm² ficaram acima do desejado, com o padrão de esferas seguindo o mesmo das deposições de 200 mC. As amostras de 40 e 50 mC apresentam regiões com nanoestruturas e regiões com esferas ainda aparentes. Essa heterogeneidade mostra duas conclusões básicas: primeiramente, a falta de ordenamento das esferas não permite que haja uma estruturação perfeita e faz com que mesmo regiões de aparente carga perfeita apresentam ainda esferas totalmente cobertas. A segunda conclusão é que densidade de carga na faixa de 40 a 50 mC são as ideias para cobertura perfeita da máscara e

estruturação correta da plataforma de titânia. Na *Figura 24* pode-se ver imagens de diversas regiões das amostras que mostram as nanoestruturas heterogêneas conseguidas.

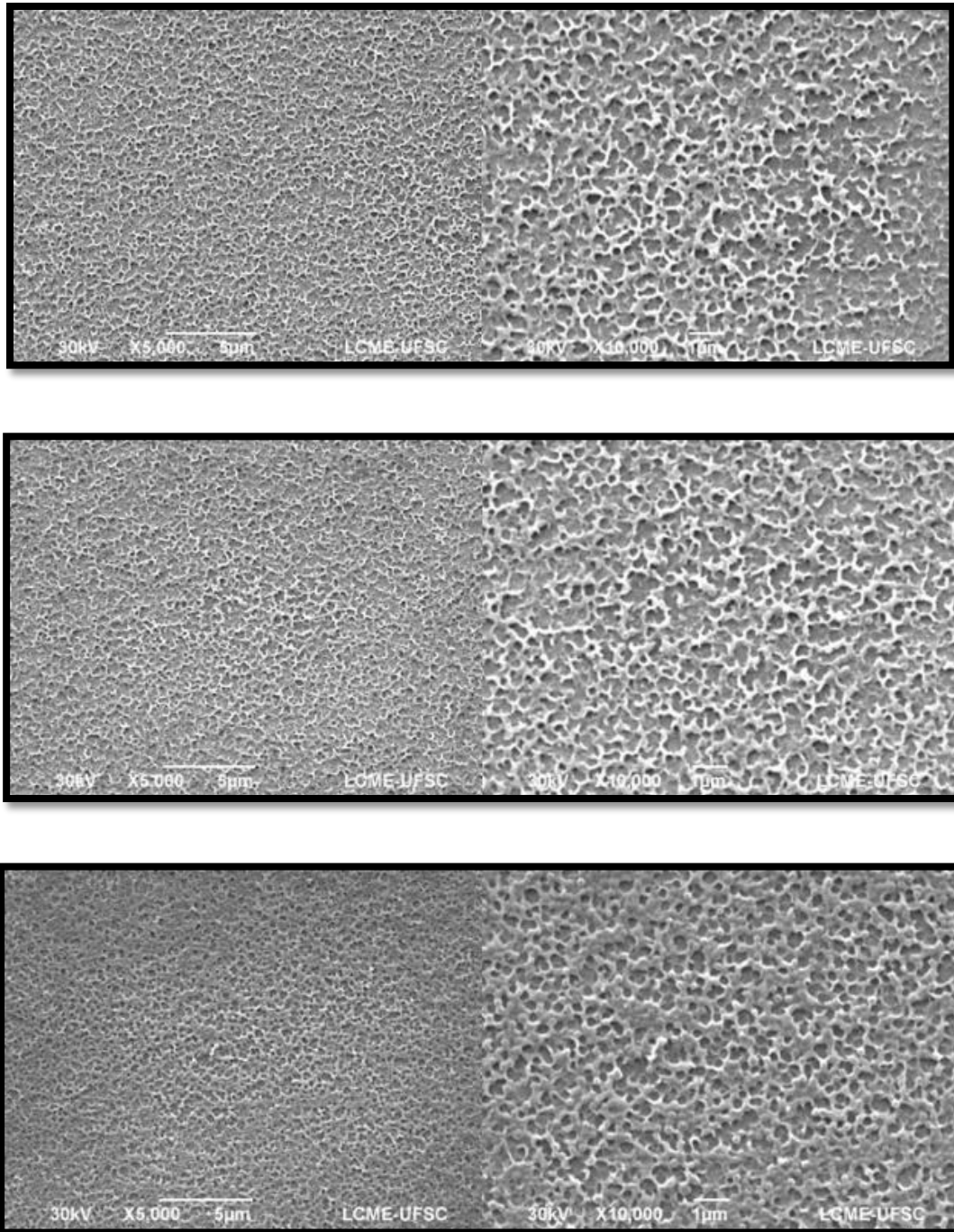


Figura 24: Imagens do MEV de deposições de 40 (imagem superior) e 50 mC/cm^2 (duas imagens inferiores). Ampliações de 5000x e 10000x, respectivamente. Fonte: Autor

Utilizando-se ampliações maiores do MEV é possível ver com clareza que, caso houvesse uma ordenação correta das nanoesferas, as nanoestruturas se conectariam formando o padrão hexagonal desejado.

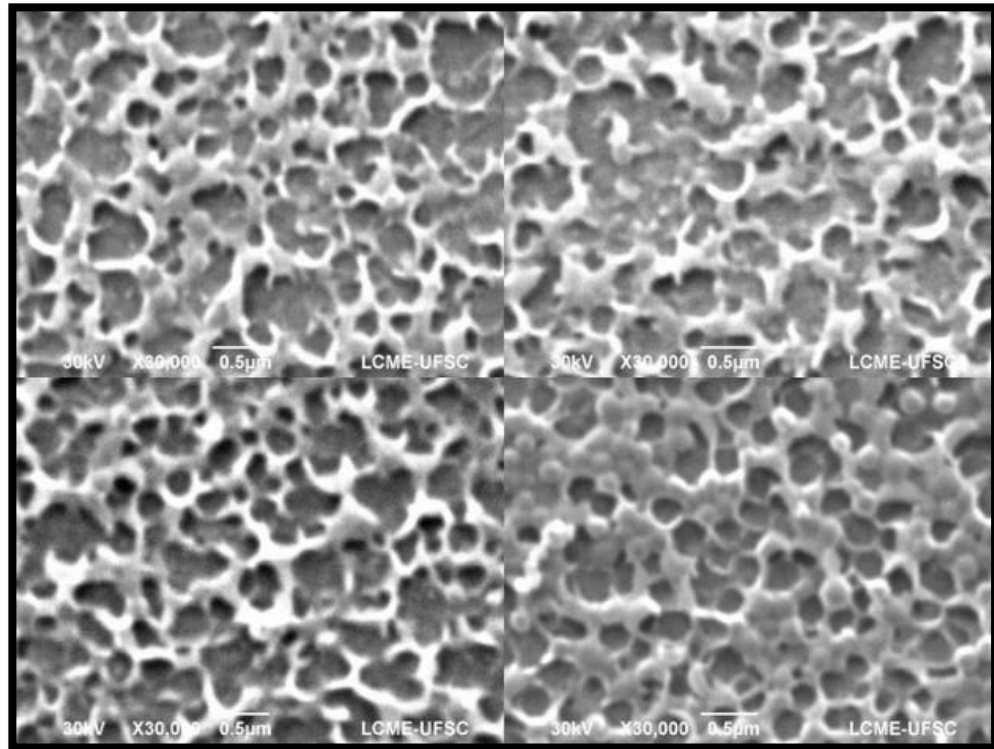


Figura 25: Ampliação de 30000x sobre várias regiões da amostra com deposição de 50 mC/cm². Fonte: Autor

Para fins de comparação e demonstração do ganho de área superficial com o uso de nanoestruturas depositou-se uma carga de 50 mC em amostras de ITO puro. Com as imagens do MEV é possível ver como a titânia amorfa depositada em ITO puro tem um padrão homogêneo enquanto o padrão nanoestruturado, mesmo que imperfeito, ainda apresenta uma maior área superficial.

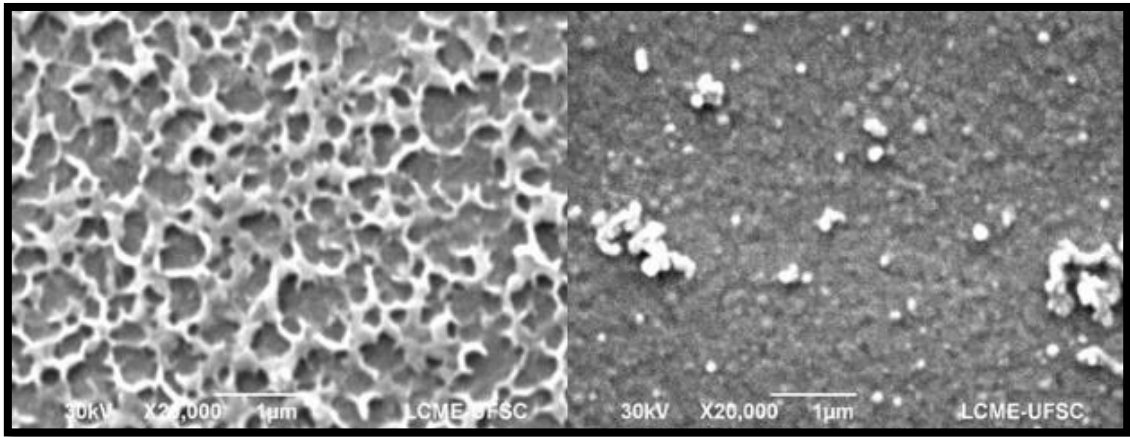


Figura 26: Imagens de MEV de amostras com deposições de 50 mC/cm^2 em máscara coloidal (à esquerda) e ITO puro (à direita). Fonte: Autor

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta seção serão descritas as conclusões tiradas com o trabalho assim como perspectivas futuras para a pesquisa e continuidade do mesmo.

5.1 Conclusão

Através desse trabalho procurou-se desenvolver um novo modelo de plataforma de TiO_2 , que é uma das interfaces essenciais das células solares sensibilizadas por corante, que aumentasse a superfície de contato com a interface absorvedora de fótons e geradora de pares elétrons-buracos (perovskita), efeito o qual aumenta a eficiência de conversão solar em energia [8]. Esse novo modelo seria uma plataforma nanoestruturada onde a titânia seria depositada através de um processo de eletrossíntese catódica, sobre uma máscara, obtida através da litografia de nanoesferas, ao invés do ITO puro. A estrutura alcançada teria um valor de área superficial e contato com a perovskita aumentada dessa forma.

A primeira etapa do trabalho consistiu em sintetizar as esferas de PS através de uma reação controlada sem presença de oxigênio onde o estireno reage tornando-se poliestireno e formando esferas do tamanho desejado através do controle de parâmetros pré-determinados. Os resultados obtidos nessa parte do trabalho acabaram tendo impacto em todos os procedimentos posteriores. Todas as soluções coloidais presentes no LabSiN, assim como as sintetizadas pelo autor não apresentaram homogeneidade no tamanho das esferas.

Na segunda etapa do trabalho foram obtidas máscaras coloidais, através da técnica de litografia de nanoesferas em substratos de ITO, onde se procurou como resultado monocamadas homogêneas de esferas. Para isso, utilizou um método conhecido como *spin-coating*, que faz uso de diferentes velocidades de rotação para espalhar e secar a síntese de esferas sobre o ITO. Os resultados apresentaram monocamadas homogêneas, mas sem ordenação compacta das esferas. A falta de ordenação compacta deve-se ao fato das soluções coloidais utilizadas não serem monodispersas, ou seja, as soluções possuíam diferentes tamanhos de esferas.

Na terceira e última etapa, as máscaras são preparadas para a eletrossíntese de titânia amorfa ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) através de um processo de eletrossíntese potencioestático. A eletrossíntese aconteceu com a ajuda da redução de íons de nitrato que torna a interface eletrodo/eletrólito

básico permitindo a deposição de titânia amorfa. O processo de deposição abrangeu diversas densidades de carga a fim de se encontrar a carga ideal, começando em valores de 1280 mC/cm² e indo até valores de 20 mC/cm². Analisando-se todas as imagens obtidas, através do MEV, conclui-se que a densidade de carga ideal para deposição desejada está na faixa de 40 a 50 mC/cm². As amostras com deposições nessas densidades de carga apresentaram nanoestruturas desconexas em todas as suas regiões assim como algumas esferas ainda recobertas em lugares esparsos. As nanoestruturas desconexas devem-se à falta de ordenamento homogêneo das esferas que permitiria uma conexão de cada nanoestrutura formando os hexágonos característicos. Quanto às esferas ainda recobertas, isso acontece pela aleatoriedade proveniente das máscaras sem ordenamento compacto. Na *Figura 27* pode-se ver um comparativo de máscaras ordenadas e suas respectivas nanoestruturas (Polipirrol dopado com cloro – PPy-Cl), e as máscaras não-ordenadas com suas nanoestruturas desconexas.

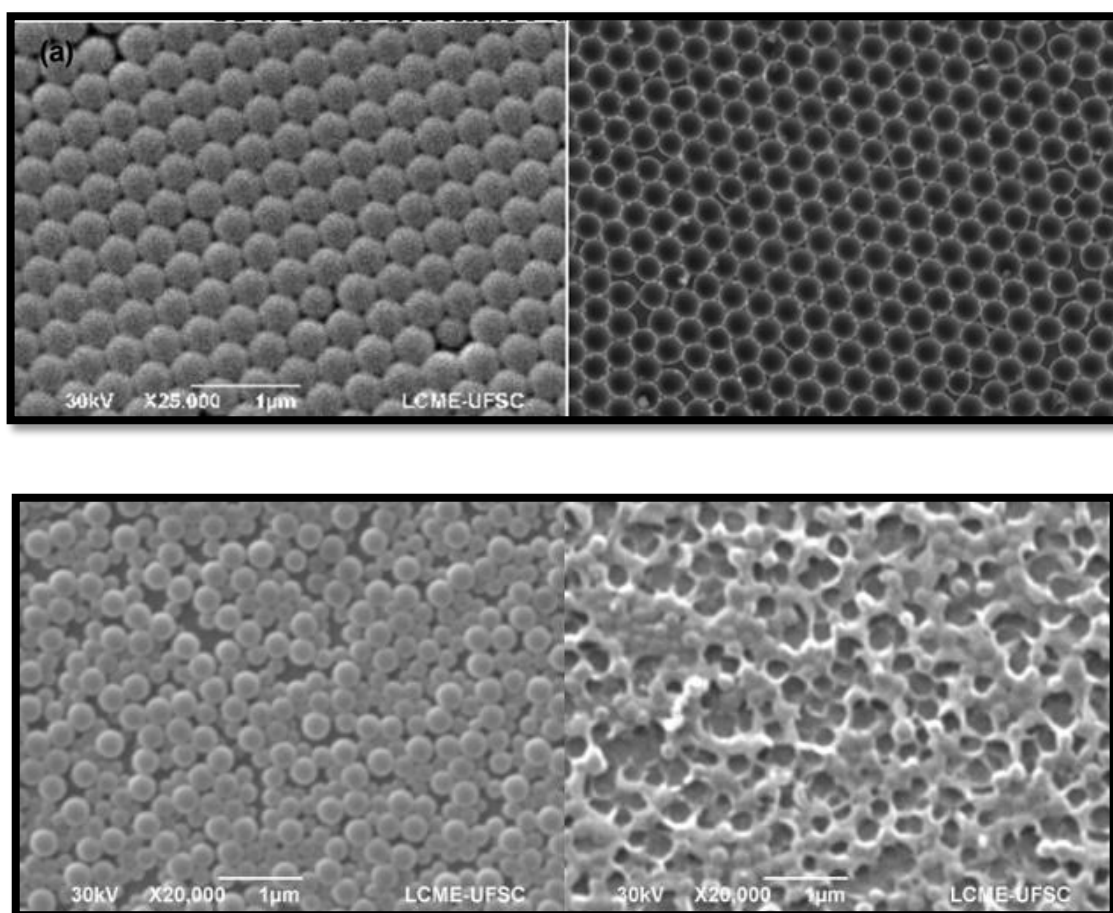


Figura 27: Comparação entre máscaras ordenadas e nanoestruturadas de PPy-Cl em Silício (acima), e máscaras não ordenadas e nanoestruturadas de titânia em ITO (abaixo). Fonte: [16] (acima), Autor (abaixo)

5.2 Perspectivas

Com as conclusões de que a nanoestrutura da plataforma de TiO_2 é um processo viável, dependendo apenas de boas máscaras coloidais, as perspectivas futuras são muitas para complemento desse trabalho. Os próximos passos a serem seguidos são: obter uma síntese de esferas, para então produzir máscaras ordenadas compactas e atingir a nanoestrutura homogênea desejada. Com a nanoestrutura desejada deve-se fechar a célula solar e compará-la como uma célula tradicional do LabSiN, que usa interfaces de titânia compacta.

Provando a eficiência da nova célula solar pode-se tentar a nanoestruturação de novos materiais utilizados em outras células de terceira geração.

REFERÊNCIAS

- [1] R. P. Braga, *Energia Solar Fotovoltaica: Fundamentos e Aplicações*, Rio de Janeiro, 2008.
- [2] R. B. Serpa, *Filmes de TiO₂ Eletrossintetizados Aplicados em Células Solares de Perovskita*, Florianópolis, 2015.
- [3] M. Gratzel, *Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells*, Lausanne, 2004.
- [4] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, P. Gao, R. Humphry-Baker e M. Gratzel, *Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells*, *Nature*, vol. 499, 2013.
- [5] D. Liu e T. Kelly, *Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques*, *Nat. Photonics*, vol. 8, 2014.
- [6] “Efficiency Chart,” National Renewable Energy Laboratory, 2015. [Online]. Available: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg. [Acesso em Nov. 2015].
- [7] “Dyesol,” Dyesol Limited, 2015. [Online]. Available: <https://www.dyesol.com/>. [Acesso em Nov. 2015].
- [8] B. O. & M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, Laussane, 1991.
- [9] N. R. d. Silva, *Estudo das Propriedades Estruturais, Morfológicas e Ópticas de Filmes de TiO₂ Eletrossintetizados Catodicamente em Função dos Parâmetros de Síntese*, Florianópolis, 2012.
- [10] R. B. Serpa, *Filmes de TiO₂ Eletrossintetizados Sobre ITO com Aplicabilidade em Células Fotoeletroquímicas e Fotovoltaicas*, Florianópolis, 2013.
- [11] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-B. Song, Y. Yang, Y. Liu, J. You e Z. Hong, “Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells,” *Science*, vol. 345, n°

6196, pp. 542-546, 2014.

- [12] V. L. e. Calil, *Desenvolvimento de substratos poliméricos avançados para aplicação em dispositivos orgânicos flexíveis*, Rio de Janeiro, 2010.
- [13] L. R. Damiani, *Filmes de Óxido de Índio dopado com Estanho Depositados por Magnetron Sputtering*, São Paulo, 2010.
- [14] A. d. M. Neris, *Atividade Fotocatalítica do TiO₂ e do sistema core-shell CoFe₂O₄@TiO₂ obtidos pelo método Pechini modificado*, João Pessoa, 2014.
- [15] B. L. Dias, *Síntese, Caracterização e Nanoestruturação de Esferas Funcionais Submicrométricas*, Florianópolis, 2011.
- [16] E. F. Jasinski, *Litografia de Nanoesferas para Obtenção de Moldes Secundários Poliméricos Eletrodepositados em Silício*, Florianópolis, 2007.
- [17] S. Karuppuchamy, *Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells*, Yanagido, 2002.