

Síntese e aplicação de TiO_2 em células solares: uma análise da proporção de isopropóxido de titânio

(Synthesis and application of TiO_2 in solar cells: analysis of proportion of titanium isopropoxide)

G. T. Tractz^{1*}, N. L. Boschen¹, P. R. P. Rodrigues¹

¹Universidade Estadual do Centro Oeste, Grupo de Pesquisa em Eletroquímica,
R. Simeão Varela de Sá 3, 85040-080, Guarapuava, PR, Brasil

Resumo

Células solares sensibilizadas por corante são eficientemente desenvolvidas com TiO_2 na composição. O isopropóxido de titânio, por possuir uma extensa cadeia alcoxi, evita a aglomeração de núcleos metálicos, gerando partículas com tamanho reduzido, tornando-se um precursor ideal para produção do TiO_2 . Este trabalho teve como objetivo avaliar a proporção de isopropóxido de titânio na síntese de TiO_2 via metodologia Pechini. As partículas foram caracterizadas via difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espalhamento dinâmico de luz. A célula foi caracterizada por curvas j-V e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados demonstraram que nas proporções testadas não houve mudança significativa de cristalinidade e forma das partículas. Verificou-se que a proporção molar cátion metálico:ácido cítrico de 2:1 apresentou partículas de menores diâmetros, facilitando a adsorção do corante e potencializando os parâmetros fotoeletroquímicos. A caracterização da célula solar nesta condição forneceu eficiência em conversão de energia $\eta = 4,16\% \pm 0,07\%$, densidade de corrente $j = 9,10 \pm 0,09 \text{ mA.cm}^{-2}$ e tempo de vida eletrônico $\tau_e = 56,98 \text{ ms}$.

Palavras-chave: metodologia Pechini, nanopartículas, energia renovável, células de Gratzel.

Abstract

Dye-sensitized solar cells are efficiently developed with TiO_2 in the composition. Titanium isopropoxide, due to its high organic load, prevents agglomeration of the metal nucleus, generating particles of small size, becoming ideal for TiO_2 synthesis. This paper aimed to evaluate the proportion of titanium isopropoxide in TiO_2 synthesis by Pechini methodology. The particles were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and dynamic light scattering. The cells were characterized by j-V curves and electrochemical impedance spectroscopy. It was demonstrated that the studied proportions had no significant effects on particle crystallinity and shape. It was also observed that metallic cation: citric acid molar proportion of 2:1 presented particles with a smaller size, facilitating the adsorption of the dye by enhancing the photoelectrochemical parameters. The characterization of the solar cell in this condition provided efficiency of energy conversion $\eta = 6.94\% \pm 0.07\%$, current density $j = 9.10 \pm 0.09 \text{ mA.cm}^{-2}$, and electron lifetime $\tau_e = 56.98 \text{ ms}$.

Keywords: Pechini methodology, nanoparticles, renewable energy, Gratzel cells.

INTRODUÇÃO

A alta demanda por energia aliada à utilização de fontes não renováveis mostra a necessidade da pesquisa e desenvolvimento de novas metodologias de conversão energética. Sistemas fotovoltaicos são dispositivos promissores para a conversão da irradiação solar em eletricidade, pois fazem uso de um recurso inesgotável de energia que é fornecida de maneira gratuita e limpa [1]. Os módulos solares comercializados hoje possuem na composição majoritária silício policristalino de elevada pureza, necessitando que sua produção ocorra em fornos de alta temperatura, elevando

o custo do produto final [2]. Como relatado, o custo destes módulos é aproximadamente US\$ 0,23 por watt gerado [3, 4]. Como sistema substituto, foram desenvolvidos os dispositivos de terceira geração, como as células de perovskitas [5], células de pontos quânticos [6] e células solares sensibilizadas por corante, que se destacam com um custo de aproximadamente US\$ 0,50 por quilowatt [7, 8]. Dentre os sistemas de terceira geração desenvolvidos e estudados hoje, a tecnologia mais emergente é a célula de perovskita [5]. No entanto, as mesmas ainda são facilmente degradadas quando entram em contato com o ar atmosférico, impossibilitando sua comercialização como sistemas eficientes produzidos em larga escala. Por outro lado, as células sensibilizadas por corante ainda vêm se mostrando versáteis, estáveis e eficientes, para aplicação em diversos setores, como exemplo em janelas inteligentes, como citado em recente trabalho [9].

*gide.tractz@hotmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-4745-657X>

As células solares sensibilizadas por corante (CSSCs) apresentam um alto potencial para substituição das células de silício, pois apresentam estabilidade, são eficientes e utilizam materiais de baixo custo [10]. São produzidas pela utilização de um corante impregnado na superfície de um óxido semiconductor, que funciona como receptor e transportador de elétrons, recebendo os elétrons fotoexcitados do corante devido à irradiação da luz solar [11]. No sistema, também há a presença de um eletrólito e um contraeletrodo (usualmente platina), formando interfaces anódicas e catódicas que permitem a formação de uma fotocorrente [12]. O TiO_2 é o óxido semiconductor mais utilizado nas CSSCs e que propicia a fabricação de sistemas solares eficientes. Este apresenta uma série de parâmetros favoráveis, como baixo custo [13], pequeno tamanho de partícula [14], *band gap* adequado (em torno de 3,2 eV) [14] e um alto tempo de recombinação elétron-buraco (10^{-8} s), quando comparado ao tempo de injeção eletrônica (10^{-13} s), permitindo a separação de cargas e o transporte dos elétrons no dispositivo [3, 15]. Para síntese deste material, o isopropóxido de titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) é recomendável, pois possui uma extensa cadeia alcoxi, que evita a aglomeração dos núcleos metálicos, gerando partículas de tamanho reduzido e ideais para utilização em CSSCs [16]. É relatado, com posterior aplicação em uma CSSC, a síntese de TiO_2 via rota hidrotermal [10]. No entanto, a mesma baseia-se na utilização de elevadas temperaturas e pressões. Como rota alternativa e de fácil execução destaca-se a metodologia Pechini [17, 18], variação da metodologia sol-gel para síntese de óxidos, capaz de gerar partículas nanométricas ideais para aplicação em sistemas fotovoltaicos de terceira geração [3]. É caracterizada por apresentar a conversão de componentes orgânicos em inorgânicos por reações de polimerização [18, 19]. Como demonstrado por Ribeiro et al. [20], que sintetizaram TiO_2 para avaliação da atividade fotocatalítica frente à degradação de poluentes, a variação das proporções dos materiais utilizados na síntese influencia nas propriedades finais dos óxidos, mostrando a necessidade dessa avaliação, pois podem apresentar significativas diferenças quando aplicados em uma célula solar.

A rota Pechini utilizada apresenta um baixo custo de produção, podendo se tornar viável para síntese de TiO_2 utilizado nos módulos fotovoltaicos em larga escala [14, 17]. Como variações nas proporções dos precursores utilizados podem levar à produção de partículas com propriedades ineficientes para aplicação nesses sistemas, verifica-se a necessidade do controle de tamanho, forma e cristalinidade deste óxido, com efeito de potencializar os parâmetros fotoeletroquímicos de uma célula solar. Nota-se também que não há na literatura um estudo da proporção dos precursores utilizados para síntese do TiO_2 pela metodologia Pechini, com posterior aplicação das partículas em um sistema solar de terceira geração contendo corante [20, 21]. Este trabalho tem como objetivo, sintetizar e avaliar morfologicamente o TiO_2 pela metodologia Pechini, utilizando isopropóxido de titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) em diferentes proporções, com posterior aplicação e análise eletroquímica de CSSCs contendo filmes preparados a partir das partículas de TiO_2 sintetizadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

As partículas de TiO_2 foram preparadas pela metodologia Pechini, onde 100 mL de etilenoglicol (Dinâmica) e 15 g de ácido cítrico P.A. (Reatec) foram adicionados em um béquer sob agitação magnética e aquecimento. Ao atingir 80 °C, o isopropóxido de titânio 97% (Aldrich) foi adicionado lentamente e a temperatura aumentada até 100 °C. Após, a amostra foi agitada por aproximadamente 1 h até completa solubilização e formação da resina polimérica. As proporções utilizadas foram 2:1, 3:1 e 4:1 (mol/mol) de cátion metálico:ácido cítrico. As resinas foram calcinadas em forno mufla, com taxa de aquecimento de 6 °C.min⁻¹ até 400 °C com posterior maceração da matéria pirolisada. Após, as amostras retornaram para a calcinação com mesma taxa de aquecimento até 550 °C, onde permaneceram por 2 h para completa liberação da matéria orgânica remanescente [22]. Após, o pó obtido foi macerado e caracterizado.

A análise estrutural das partículas sintetizadas foi realizada em um difratômetro de raios X (D2 Phaser, Bruker) com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,54 Å) e varredura de 15° a 80°. A análise da morfologia dos pós produzidos foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV, VEGA3, Tescan) com detector de elétrons secundários (SE) e filamento de tungstênio a 20 kV. As amostras foram previamente tratadas com uma camada de ouro depositada via *sputtering*. As amostras de TiO_2 sintetizadas foram analisadas com pastilhas de brometo de potássio (KBr) 1%, em um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, Agilent Carry) em faixa espectral de 2500 a 400 cm⁻¹. O diâmetro hidrodinâmico das partículas foi determinado empregando-se a medida de espalhamento dinâmico de luz (EDL), utilizando o equipamento PLUS (*particle size analyzer*) a 25 °C com água como meio de suspensão e ângulo da luz de 90°. Para uma comparação da área superficial dos filmes produzidos com as amostras de TiO_2 sintetizadas, os mesmos produzidos em triplicata foram inseridos em solução de 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹ do corante ditetrabutylamônio cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutênio(II) (N719, Aldrich) em 1:1 v/v tertbutanol:acetona (Aldrich) por 12 h [10]. Após, realizou-se a dessorção dos corantes com gotejamento de uma solução de NaOH (Neon) 0,1 mol.L⁻¹ [13]. As soluções geradas foram analisadas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) no comprimento de onda de 540 nm. Para esta análise, utilizou-se um espectrofotômetro UV-vis (320G, Gehaka) a 25 °C, com uma curva de calibração para o fotossensibilizador, possibilitando o cálculo da quantidade do corante, estimada pela equação da reta.

As pastas das amostras de TiO_2 sintetizadas foram produzidas como demonstrado por Parussulo et al. [23]. Inseriram-se 3 g do óxido sintetizado em um almofariz, com 0,1 mL de acetil acetona (Vetec), 1 mL de polietilenoglicol 300 (Synth), 0,1 mL de triton X (Dinâmica) e 4 mL de água bidestilada, seguido de maceração por 30 min até a formação de uma pasta com alta viscosidade. Após, depositou-se a mesma em substrato condutor FTO (óxido de estanho dopado

com flúor, $\sim 7 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$, Aldrich) via *doctor blading*, seguido de calcinação a 450°C por 30 min. A espessura dos filmes foi determinada por microscopia eletrônica de varredura. Após, inseriram-se os filmes em solução de $2.10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante N719 por 12 h para garantir completa adsorção por imersão em todas as áreas ativas do óxido. Como cátodo, empregou-se platina eletrodepositada via voltametria cíclica e, como intermediador de cargas, o par redox I^-/I_3^- , consistindo de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de 4-tert-butilpiridina (Aldrich), $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de iodeto de tetrabutilamônio (Aldrich), $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de iodeto de lítio (Vetec) e $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de iodo ressublimado (Aldrich) solubilizados em metoxipropionitrila (Aldrich) [24]. As células foram montadas em formato sanduíche de anodo e cátodo, sendo conectadas pela presença do eletrólito em uma área ativa de $0,2 \text{ cm}^2$. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em triplicata em um potenciostato (CIMPS, Zahner Zennium) acoplado com um simulador solar (Lot Oriel) contendo lâmpada de xenônio com intensidade luminosa de $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ e espectro padrão de AM1,5G a 25°C . Posteriormente, os resultados foram tratados no software Thales Zahner. Empregaram-se as curvas de densidade de corrente em função do potencial (j-V) para cálculo da eficiência em conversão energética do sistema e a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) realizada em frequência de 10 kHz a 10 MHz com amplitude de 10 mV para verificação da capacidade de transporte das partículas sintetizadas [25]. Para ajuste dos diagramas obtidos, utilizou-se o circuito desenvolvido e estudado por Bisquert e Fabregat-Santiago [25], desenvolvido com base na utilização de um eletrodo poroso, considerando as reações de transporte/recombinação e também as interfaces de TiO_2 , corante/eletrólito e contraeletrodo/eletrólito.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1a encontram-se os difratogramas de raios X para as amostras sintetizadas. Ribeiro et al. [20] demonstram que, com a mudança da proporção dos precursores utilizados para síntese do óxido, pode-se obter materiais com fases distintas. Verificou-se que todas as amostras apresentaram picos característicos do TiO_2 na fase anatásio, sendo o mais significativo observado em $25,30^\circ$ indexado ao plano (101). Outros picos também foram observados nas regiões 2θ de $25,5^\circ$, $37,8^\circ$, $48,2^\circ$, $53,95^\circ$, $55,2^\circ$, $62,7^\circ$ e $75,5^\circ$, que foram indexados aos planos (004), (200), (105), (211), (204) e (215), respectivamente. Notou-se que não houve mudança de fase com a influência das proporções aqui testadas. Essa discordância de resultados obtidos, frente ao estudo [20], possivelmente foi relacionada ao tempo de agitação durante a formação do citrato de titânio (ácido cítrico+isopropóxido de titânio), visto que o tempo reacional também pode afetar as propriedades finais das partículas sintetizadas [19]. Os difratogramas também confirmaram a cristalinidade dos pós produzidos, pois os mesmos apresentaram picos estreitos e bem definidos, indicando uma estrutura cristalina organizada. Picos secundários também não foram encontrados. A indexação dos picos foi realizada com o

software EVA e arquivo PDF 71-1166 específico do TiO_2 na fase anatásio [26]. Concentrações maiores do precursor de Ti não foram testadas, visto que altas quantidades deste favorecem a cristalização do óxido na fase rutilo, que não é recomendada para utilização em células solares [27].

Na Fig. 1b são apresentados os espectros de infravermelho para os pós de TiO_2 sintetizados nas proporções estudadas. Verificou-se um comportamento semelhante para todas as amostras, com bandas características nas regiões de 500 , 1645 e 2345 cm^{-1} que comprovaram a síntese de TiO_2 em todas as proporções testadas. A banda de absorção em 500 cm^{-1} correspondeu à vibração do estiramento Ti-O-Ti [28]. O leve sinal em 1645 cm^{-1} foi característico do estiramento Ti-OH [29], oriundo da adsorção de água na superfície do óxido. Já a banda na região de 2345 cm^{-1} foi característica da presença de CO_2 , produto da decomposição dos componentes orgânicos presentes no sistema e retido na matriz do TiO_2 [29, 30].

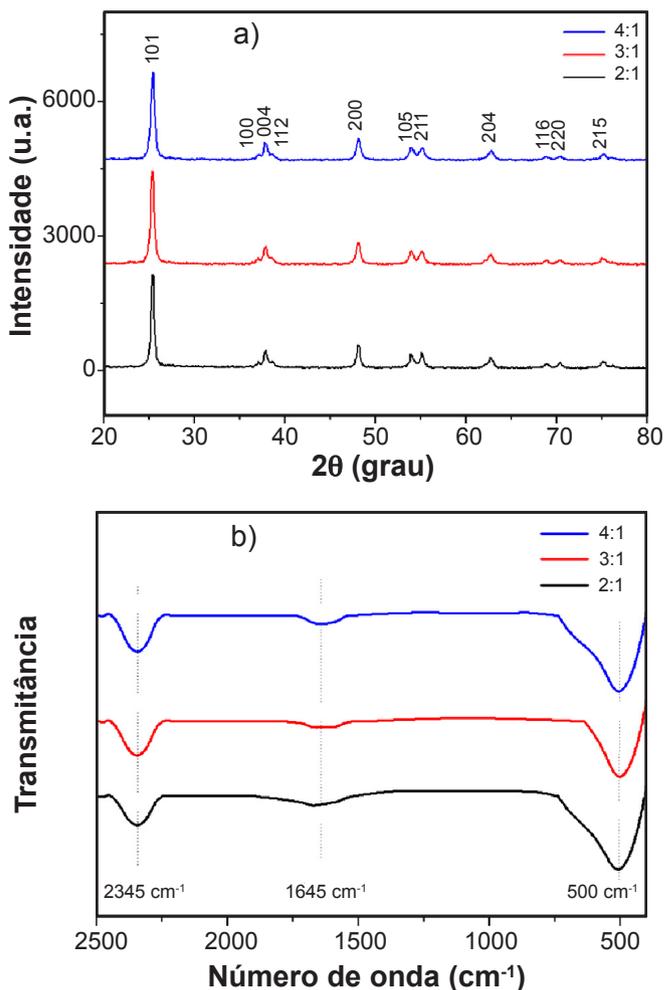


Figura 1: Difratogramas de raios X (a) e espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (b) para as amostras de TiO_2 produzidas em proporção 2:1, 3:1 e 4:1 mol/mol de cátion metálico:ácido cítrico.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns (a) and FTIR spectra (b) of TiO_2 samples produced with 2:1, 3:1, and 4:1 mol/mol proportions of metallic cation: citric acid.]

Para verificar as formas das partículas sintetizadas (e as espessuras dos filmes depositados), as mesmas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as imagens encontram-se na Fig. 2. Verificou-se que todas as amostras sintetizadas apresentaram morfologia irregular. Esta é ideal para a produção de células solares, pois apresenta boa área superficial para ancoragem do corante, gerando um maior número de elétrons fotoinjjetados

Tabela I - Diâmetro hidrodinâmico estimado por EDL e quantidade de corante adsorvido para as amostras de TiO_2 sintetizadas em diferentes proporções de cátion metálico:ácido cítrico.

[Table I - Hydrodynamic diameter estimated by DLS and amounts of dye adsorbed by TiO_2 powders synthesized with different metallic cation: citric acid proportions.]

Proporção molar	Diâmetro hidrodinâmico (nm)	Concentração de corante adsorvido ($\text{mmol.L}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)
2:1	195±26	0,046±0,005
3:1	307±25	0,042±0,010
4:1	336±27	0,044±0,008

e conduzindo às elevadas fotocorrentes [31]. A espessura dos filmes produzidos manteve-se próxima a 20-25 μm , característico da metodologia de deposição utilizada, que foi capaz de gerar filmes com grande precisão de espessura e elevadas áreas superficiais [32]. Como relatado, filmes com espessuras menores que as obtidas neste trabalho podem ocasionar trincas que impedem o transporte, e maiores espessuras podem ocasionar aumento das reações de recombinação devido à dificuldade de difusão do eletrólito nas interfaces da célula [3, 33]. Outros fatores que afetam a eficiência destes sistemas são o tamanho da partícula e a porosidade do óxido utilizado [34]. Segundo Chem et al. [35], partículas de tamanho reduzido e com porosidade elevada conduzem a uma eficiente extração de carga e conseqüentemente a elevados valores de fotocorrente em uma CSSC, pois facilitam a ancoragem do corante no óxido semiconductor.

Na Tabela I é demonstrado o diâmetro hidrodinâmico das partículas obtido por EDL e a concentração de corante adsorvida nos filmes, que sugere características relacionadas à área superficial dos filmes. Como o isopropóxido de titânio apresenta uma extensa cadeia alcoxi, este impede a condensação das espécies no processamento da reação, conduzindo a espécies com tamanho reduzido, como

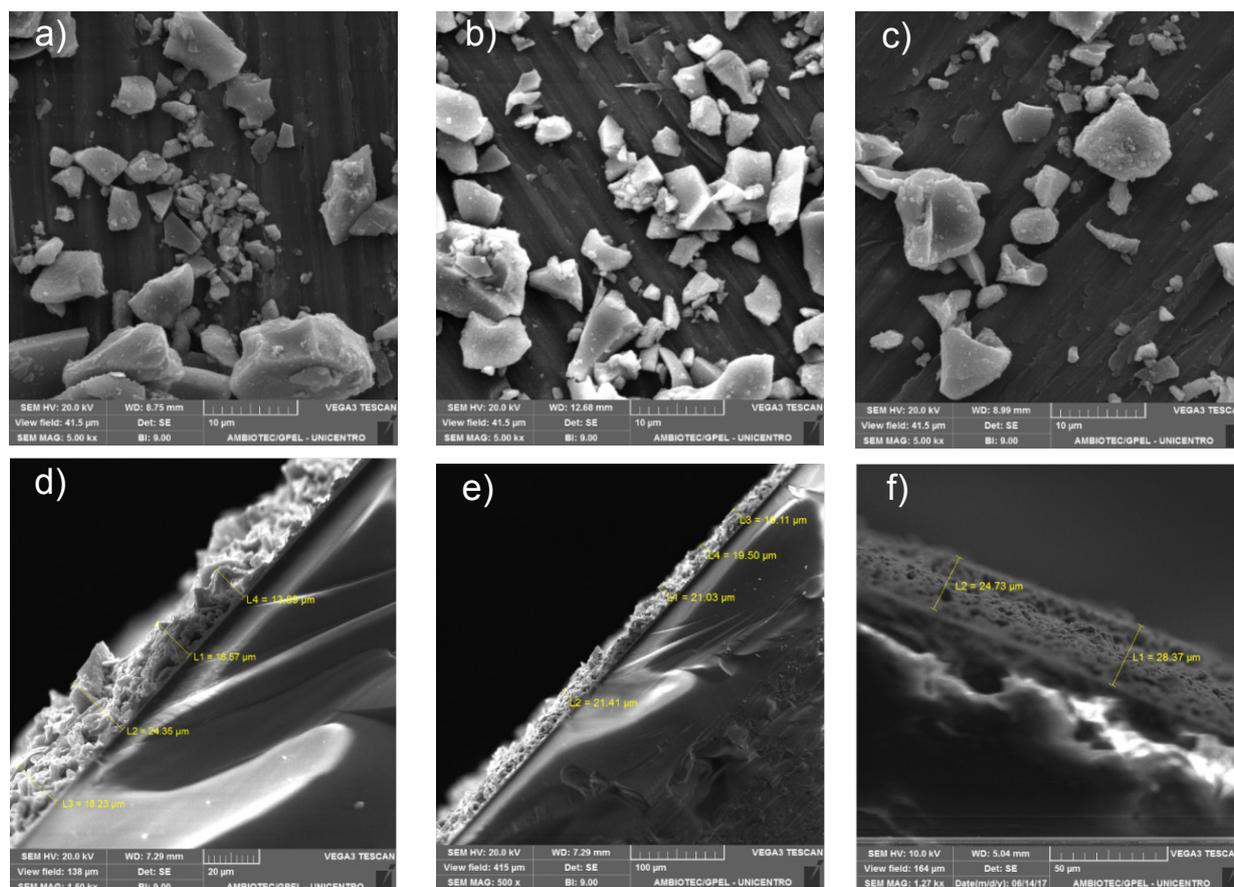


Figura 2: Imagens de MEV das partículas de TiO_2 sintetizadas na proporção mol/mol de cátion metálico:ácido cítrico de 2:1 (a), 3:1 (b) e 4:1 (c), e respectivos filmes depositados via *doctor blading* em (d,e,f), mostrando medições de espessura do filme.

[Figure 2: SEM images of TiO_2 particles synthesized with 2:1 (a), 3:1 (b), and 4:1 (c) mol/mol proportions of metallic cation: citric acid, and respective films deposited by *doctor blade* method in (d,e,f), showing measurements of film thickness.]

demonstrado por Livage et al. [36]. Notou-se que as partículas produzidas na proporção 2:1 apresentaram menor diâmetro hidrodinâmico quando comparadas às demais, indicando ser a melhor condição de síntese baseado nos parâmetros analisados. Com o aumento da quantidade do precursor, maiores foram os valores de tamanho de partícula encontrados. Isto pode estar relacionado ao superior número de núcleos de TiO_2 gerados, devido à alta concentração de $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ no meio reacional, que acabaram se agregando durante o processo de sintetização [37]. Em relação à área superficial dos filmes produzidos, verificou-se que filmes com as partículas sintetizadas apresentaram valores próximos de corante adsorvidos, dentro dos intervalos de desvio encontrados, apontando que as proporções testadas não interferiram significativamente na área superficial dos filmes.

Para confirmação das hipóteses até aqui relatadas, CSSCs com os pós de TiO_2 sintetizados foram construídas e os resultados das análises eletroquímicas encontram-se na Fig. 3 e Tabela II. A técnica de j-V forneceu os valores de densidade de corrente de curto circuito (j_{sc}), o potencial de circuito aberto (V_{oc}) e o fator de forma (FF) da célula solar. Com estes valores, pôde-se determinar a eficiência

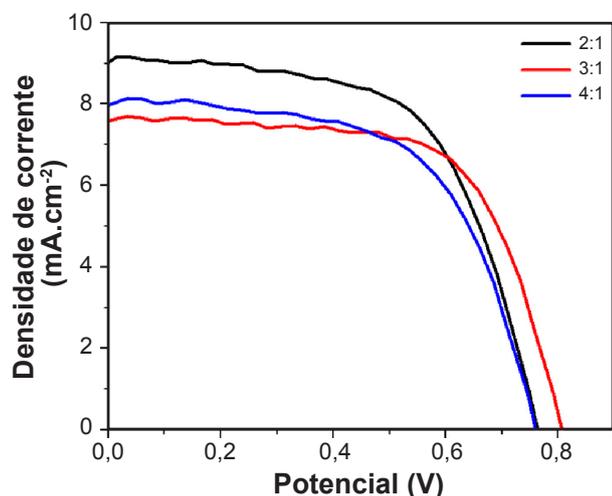


Figura 3: Curvas j-V para as células solares produzidas com os pós de TiO_2 sintetizados em diferentes proporções molares de cátion metálico:ácido cítrico.

[Figure 3: j-V curves of dye-sensitized solar cells (DSSC) produced using TiO_2 powders synthesized with different metallic cation: citric acid molar proportions.]

Tabela II - Parâmetros fotoeletroquímicos para as células solares produzidas com os pós de TiO_2 sintetizados em diferentes proporções molares de precursor metálico:ácido cítrico.

[Table II - Photoelectrochemical parameters for DSSC produced using TiO_2 powders synthesized with different metallic cation: citric acid molar proportions.]

Proporção	FF	j_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	η (%)
2:1	0,598±0,007	9,10±0,09	0,766±0,003	4,16±0,07
3:1	0,652±0,001	7,63±0,09	0,806±0,001	4,00±0,04
4:1	0,616±0,031	7,58±0,79	0,747±0,002	3,49±0,28

FF: fator de forma; j_{sc} : densidade de corrente de curto circuito; V_{oc} : potencial de circuito aberto; η : eficiência em conversão de energia.

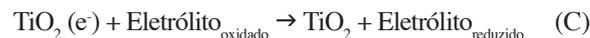
em conversão de energia (η) do sistema, empregando-se a Eq. A [33]:

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \cdot 100 \quad (\text{A})$$

Verificou-se que a eficiência em conversão energética para a célula produzida com o óxido sintetizado na proporção 2:1 foi de 4,16%±0,07%, enquanto que as proporções 3:1 e 4:1 apresentaram eficiências de 4,00%±0,04% e 3,49%±0,28%, respectivamente. Estes valores sugeriram estar relacionados principalmente ao tamanho da partícula obtida para a condição 2:1, que foi menor dentre as amostras estudadas. Esta característica de tamanho reduzido influenciou em propriedades de recombinação, difusão e transporte de cargas no sistema e, conseqüentemente, no número de elétrons transportados no circuito externo, conduzindo a uma fotocorrente significativamente maior (aproximadamente de 16%) quando comparada às demais amostras [3, 38].

Para estudar a capacidade de transporte de elétrons das partículas sintetizadas, as células foram estudadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os diagramas tipo Nyquist obtidos foram ajustados, fornecendo os resultados da Fig. 4 (o circuito elétrico utilizado encontra-se na Fig. 4d). Após o ajuste dos diagramas, foram encontrados os valores de capacitância química (C_{μ}) e a resistência de recombinação (R_r) para as células analisadas [38-40]. Com base na Eq. B, calculou-se o tempo de vida eletrônico, τ_e (representado na Eq. C), que é considerado o tempo necessário para que o elétron presente na banda de condução do óxido se recombinasse com o corante oxidado [41]. Os parâmetros encontrados e os tempos calculados encontram-se na Tabela III.

$$\tau_e = C_{\mu} \cdot R_r \quad (\text{B})$$



Nas células analisadas, verificou-se uma maior resistência à reação de recombinação para o dispositivo com o pó de TiO_2 produzido na proporção 2:1, com R_r equivalente a 2,86 Ω , que conseqüentemente conduziu a um maior tempo de vida eletrônico, $\tau_e = 56,98$ ms. Maiores valores de τ_e são ideais para sistemas fotovoltaicos, pois

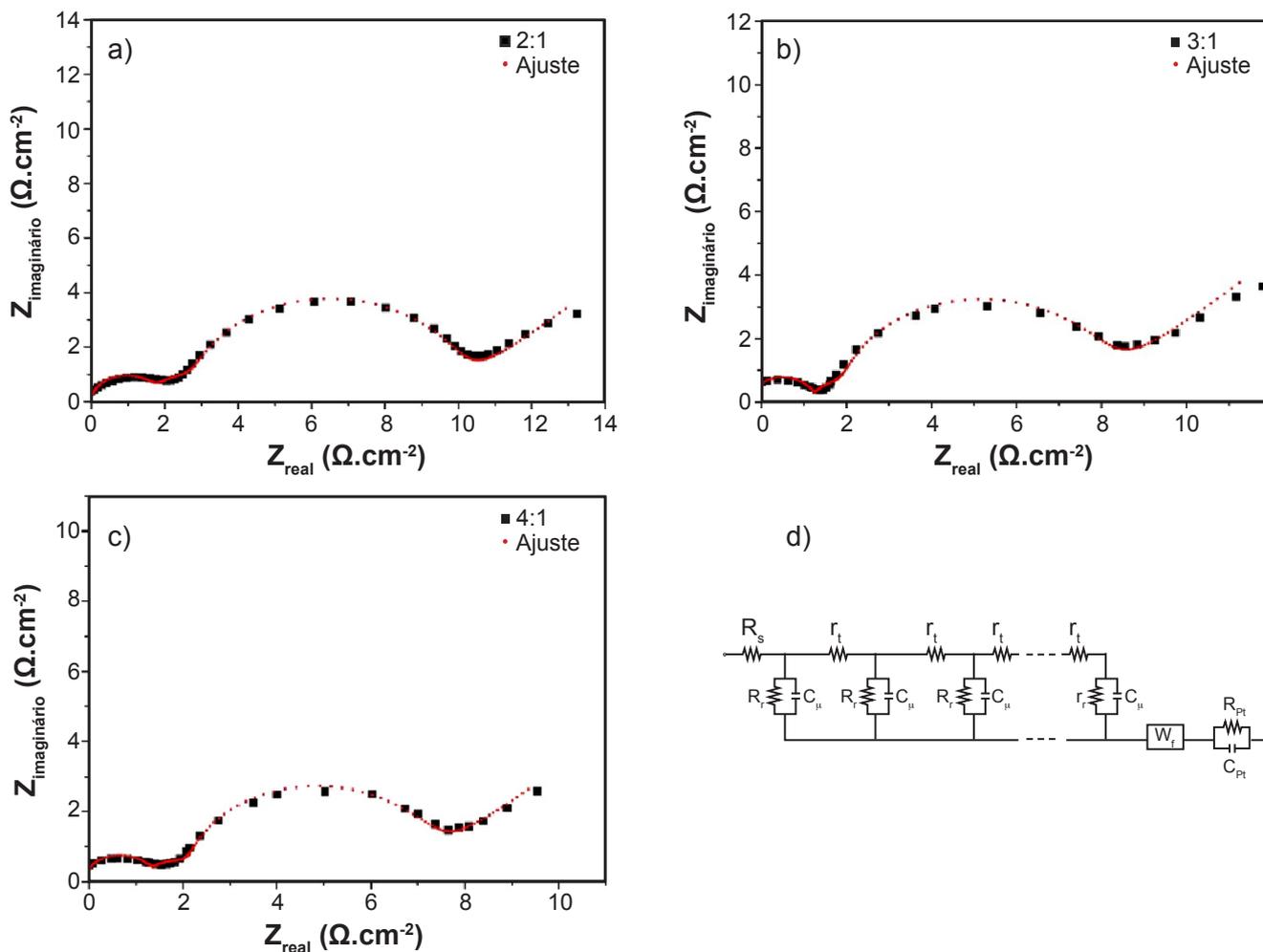


Figura 4: Diagramas de Nyquist de EIE para as células solares produzidas com os pós de TiO_2 sintetizados nas proporções de precursor metálico:ácido cítrico de 2:1 (a), 3:1 (b) e 4:1 (c). Em (d) é descrito o circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste do espectro de impedância para determinação dos parâmetros elétricos das CSSCs.

[Figure 4: Nyquist diagrams from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of DSSCs produced using TiO_2 powders synthesized with 2:1 (a), 3:1 (b), and 4:1 (c) mol/mol of metallic cation:citric acid proportion. In (d), the electric circuit used to fit the impedance spectra for the determination of electrical parameters of DSSCs is described.]

Tabela III - Resultados dos ajustes de EIE das células solares produzidas com as amostras sintetizadas em diferentes proporções molares de precursor metálico:ácido cítrico.

[Table III - Results of EIS fitting of DSSCs produced using TiO_2 powders synthesized with different metallic cation:citric acid molar proportions.]

Proporção CM:AC	C_{μ} (mF)	R_r (Ω)	τ_e (ms)
2:1	23,94	2,86	56,98±0,00
3:1	34,41	1,54	53,76±0,00
4:1	28,71	1,88	53,97±0,00

CM: cátion metálico; AC: ácido cítrico

uma redução na velocidade de recombinação (maior τ_e) ocasiona em maior facilidade para que o elétron seja transportado ao circuito externo, diminuindo as perdas energéticas e propiciando a formação da corrente elétrica no dispositivo [41].

CONCLUSÕES

Foi possível produzir TiO_2 pela metodologia Pechini utilizando $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ como precursor e, entre as proporções testadas, não houve variações significativas na forma e fase dos pós sintetizados. A proporção que gerou menor tamanho de partícula foi 2:1 de precursor metálico:ácido cítrico com raio hidrodinâmico equivalente a 195 ± 26 nm. Verificou-se também que o tamanho de partícula influenciou os parâmetros eletroquímicos das células solares produzidas e a construída utilizando o pó sintetizado na proporção 2:1 foi capaz de gerar um dispositivo fotovoltaico com parâmetros equivalentes a: densidade de corrente $j = 9,10\pm 0,09$ mA.cm⁻², fator de forma $FF = 0,598\pm 0,007$, eficiência em conversão de energia $\eta = 4,16\%\pm 0,07\%$, e potencial de circuito aberto $V_{oc} = 0,766\pm 0,003$ V. Notou-se também, nos ajustes de espectroscopia de impedância eletroquímica, que a célula com o melhor tempo de vida eletrônico (56,98 ms), que caracterizou uma redução nas reações de recombinação, foi

para o dispositivo produzido com TiO₂ na proporção de 2:1, sugerindo também estar relacionado com o menor tamanho de partícula obtido.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de financiamento 001. Os autores também agradecem aos órgãos de fomento SETI/UGF, CNPq, e a UNICENTRO pela infraestrutura disponibilizada.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Jean, P.R. Brown, R.L. Jaffe, T. Buonassisi, V. Bulovic, *Energy Environ. Sci.* **8** (2015) 1200.
- [2] M. Kivambe, B. Aissa, N. Tabet, *Energy Procedia* **130** (2017) 7.
- [3] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **6595** (2010) 10.
- [4] “International Technology Roadmap for Photovoltaic”, 11th ed., ITRPV (2020) www.itrpv.org.
- [5] E. Raphael, M.N. Silva, R. Szostak, M.A. Schiavon, A.F. Nogueira, *Rev. Virt. Quím.* **41** (2017) 61.
- [6] A.B. Vitoretto, L.B. Correia, E. Raphael, A.O.T. Patrocínio, A.F. Nogueira, M.A. Schiavon, *Quim. Nova* **40** (2017) 436.
- [7] A. Hagfeldt, *Ambio* **41**, Suppl. 2 (2012) 151.
- [8] M. Woodhouse, B. Smith, A. Ramdas, R. Margolis, “Crystalline silicon photovoltaic module manufacturing costs and sustainable pricing: 1H 2018 benchmark and cost reduction roadmap”, *Nat. Renew. Energy Lab.*, Golden (2019).
- [9] Q. Huault, V.M. Mwalukuku, D. Joly, J. Liotier, Y. Kervella, P. Maldivi, S. Narbey, F. Oswald, A.J. Riquelme, J.A. Anta, R. Demadrille, *Nature* **5** (2020) 468.
- [10] R.R. Guimaraes, A.L.A. Parussulo, K. Araki, *Electrochim. Acta* **222** (2016) 1378.
- [11] M.A.M. Al-Alwani, A.B. Mohamad, N.A. Ludin, A.A.H. Kadhum, K. Sopian, *Renew. Sust. Energy Rev.* **65** (2016) 183.
- [12] M. Hamadani, J.S. Ghomi, M. Hosseinpour, R. Masoomi, V. Jabbari, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **27** (2014) 733.
- [13] R.R. Guimaraes, A.L.A. Parussulo, H.E. Toma, K. Araki, *Electrochim. Acta* **188** (2016) 523.
- [14] A. Hegazy, N. Kinadjian, B. Sadeghimakki, S. Sivoththaman, N.K. Allam, E. Prouzet, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **153** (2016) 108.
- [15] A.B.F. Vitoretto, R. Vaz, A.D.L. Pena, E. Raphael, J.L. Ferrari, M.A. Schiavon, *Rev. Virt. Quím.* **9** (2017) 4.
- [16] D. Vorkapic, T. Matsoukas, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (2005) 11.
- [17] M.P. Pechini, “Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor”, Patent US3330697 (1967).
- [18] A. Viomar, G.A.R. Maia, F.R. Scremin, N.M. Khalil, M.T. da Cunha, A.C. Antunes, P.R.P. Rodrigues, *Rev. Virt. Quím.* **8** (2016) 3.
- [19] C. Marinck, E. Raphael, J.L. Ferrari, M.A. Schiavon, *Rev. Virt. Quím.* **6** (2014) 1185.
- [20] P.C. Ribeiro, A.C.F.M. da Costa, R.H.G.A. Kiminami, J.M. Sasaki, H.L. Lira, *Mater. Res.* **16** (2012) 2.
- [21] A.V. Rosario, W.A. Christinelli, R.N. Barreto, E.C. Pereira, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **64** (2012) 734.
- [22] B.V. Dias, G.T. Tractz, A. Viomar, G.A.R. Maia, M.T. da Cunha, P.R.P. Rodrigues, *J. Electron. Mater.* **47** (2018) 9.
- [23] A.L.A. Parussulo, J.A. Bonacin, S.H. Toma, K. Araki, H.E. Toma, *Langmuir* **25** (2009) 19.
- [24] J.P. Ayoub, G.T. Tractz, B.V. Dias, E.P. Banczek, P.R.P. Rodrigues, *Rev. Virt. Quím.* **11** (2019) 6.
- [25] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 17278.
- [26] L.F.G. Larsson, G.T. Tractz, G.A.R. Maia, G.J.T. Alves, P.R.P. Rodrigues, E.P. Banczek, *Quim. Nova* **42** (2019) 3.
- [27] C.S. Kim, K. Nakaso, B. Xia, K. Okuyama, M. Shimada, *Aerosol Sci. Technol.* **39** (2005) 2.
- [28] A.A. Ismail, *Appl. Catal. B* **58** (2005) 115.
- [29] L.S. Chougala, M.S. Yatnatti, R.K. Linganagoudar, R.R. Kamble, J.S. Kadadevarmath, *J. Nano Electron. Phys.* **9** (2017) 4.
- [30] M. Raba-Páez, A. Mercedes, S. Ballesteros, D. Nicolás, M. Zambrano, J. Jobanny, R. Sarmiento, H. Alfonso, R. Joya, *Dyna* **82** (2015) 52.
- [31] G.A.R. Maia, L.F.G. Larsson, A. Viomar, E.C.R. Maia, H. de Santana, P.R.P. Rodrigues, *Cerâmica* **62**, 361 (2016) 91.
- [32] F.C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 394.
- [33] G.T. Tractz, A. Viomar, V. Dias, C.A. de Lima, E.P. Banczek, M.T. da Cunha, S.R.M. Antunes, P.R.P. Rodrigues, *J. Braz. Chem. Soc.* **30** (2019) 371.
- [34] B. O’Regan, M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737.
- [35] J.M. Chem, A. Tricoli, A.S. Wallerand, M. Righetton, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 14254.
- [36] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **18** (1988) 4.
- [37] H.D. Jang, J. Jeong, *Aerosol Sci. Technol.* **23** (1995) 4.
- [38] D. Dambournet, I. Belharouak, K. Amine, *Chem. Mater.* **22** (2010) 3.
- [39] Y. Ren, Y. Li, S. Chen, J. Liu, J. Zhang, P. Wang, *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 4.
- [40] R.R. Guimaraes, A.L.A. Parussulo, T.A. Matias, H.E. Toma, K. Araki, *Electrochim. Acta* **255** (2017) 92.
- [41] V. Thavasi, V. Renugopalakrishnan, R. Jose, S. Ramakrishna, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **63** (2009) 81.
- (*Rec. 06/04/2020, Rev. 26/05/2020, 29/06/2020, 06/08/2020, Ac. 11/08/2020*)