

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RAFAEL DA COSTA BRITO

Dissertação:

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE
TiO₂/SiO₂ E SiO₂/TiO₂ PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
FOTOELETROQUÍMICOS**

PORTO ALEGRE, DEZEMBRO DE 2016.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RAFAEL DA COSTA BRITO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE
TiO₂/SiO₂ E SiO₂/TiO₂ PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
FOTOELETROQUÍMICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
a obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos

Orientador

Prof.^a Dr.^a Jacqueline Ferreira Leite Santos

Co-orientadora

PORTO ALEGRE, DEZEMBRO DE 2016.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Março/2014 e novembro/2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Marcos José Leite Santos e Co-orientação da Professora Doutora Jacqueline Ferreira Leite Santos. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Leliz Ticona Arenas

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten

Prof.^a. Dr.^a. Giovanna Machado

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos

Prof.^a Dr.^a Jacqueline Ferreira Leite Santos

Rafael da Costa Brito

DEDICATÓRIA

Esta dissertação é dedicada ao futuro incerto, aos sonhos e ao recomeço.
Que possamos sempre encontrar o melhor em nós mesmos nos momentos mais
sombrios.

AGRADECIMENTOS

Às vezes me surpreendo com a realidade de quão difícil realmente é agradecer a alguém por algo. Ou saber pelo que se é grato. Este período da minha jornada acadêmica e da minha vida me levou a refletir sobre inúmeras coisas, esta dentre elas.

Tendo isto em vista, gostaria de agradecer meu orientador, Professor Doutor Marcos José Leite Santos e minha co-orientadora, Professora Doutora Jacqueline Ferreira Leite Santos, que tem me acompanhado, incentivado e amparado durante esse meu desenvolvimento. Fico muito feliz por tê-los conhecido tanto no âmbito acadêmico quanto pelas excelentes pessoas que são.

Agradeço os meus fantásticos amigos por estarem dispostos a me aguentar naqueles momentos em que nem eu me aguento. Por tentarem me defender de coisas que ninguém pode defender. Por se importarem e aceitarem a pessoa irritantemente calada que posso ser quando tenho algum problema.

Aos meus companheiros de vôlei deixo o meu agradecimento por me proporcionarem momentos onde eu podia desanuviar minha mente e, literalmente descarregar minhas frustrações em quadra.

Agradeço à minha psicóloga, por me ajudar a desenvolver novas ferramentas para lidar com a minha recém-descoberta insegurança. Te devo doces, Alice.

Protocolarmente, agradeço à minha família e todo o suporte que têm me dado ao longo dos últimos anos. Agradeço por me ensinarem valiosas lições sobre caráter e dignidade, ainda que por maneiras tortuosas.

Agradeço a Sahara, por ser minha companheira em todos os momentos que eu surtei e me acalmar da maneira absurda que só cães, no auge de seu olhar solene, conseguem fazer.

Agradeço ao Daniel e sua incrível habilidade de me deixar feliz, mesmo quando eu estou surtado. Por cuidar da minha cadela nos últimos e mais tensos dias de escrita desta dissertação. Por me dar uma estabilidade que eu tanto precisava. Agradeço até o seu ronco sonoro que escuto enquanto termino de escrever este agradecimento, veja só.

Por fim, eu agradeço ao tempo. Sim, isso soa um tanto lúdico e talvez pedante, mas o tempo opera milagres. Nos ensina mais sobre nós mesmos do que qualquer outra coisa. Nos permite ser o que quisermos, desde que nos comprometamos a isso. Então, vamos nos comprometer.

Obrigado.



“Você tem que morrer algumas vezes antes de realmente viver.”

Charles Bukowski – Misto Quente.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:	2
2.1.	CÉLULAS SOLARES	2
2.1.1.	Efeito Fotovoltaico	2
2.1.2.	Efeito Fotoeletroquímico	3
2.1.3.	Junção p-n no escuro	5
2.1.4.	Junção p-n sob iluminação	7
2.1.5.	Células Solares Sensibilizadas por Corante.....	8
2.1.6.	Fotoanodo de Semicondutor	10
2.1.7.	Medidas dos Parâmetros Elétricos da Célula	11
2.2.	SEMICONDUCTORES	14
2.2.1.	Dióxido de Titânio (TiO ₂)	14
2.2.2.	Propriedades Estruturais do TiO ₂	15
2.2.3.	Estabilidade Termodinâmica do TiO ₂	17
2.2.4.	Defeitos de Superfície	18
2.3.	MATERIAIS ISOLANTES	18
2.4.	ESTRUTURAS CORE/SHELL.....	19
3.	PARTE EXPERIMENTAL	23
3.1.	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ PARA O CORE.....	23
3.2.	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SiO ₂ DE 10 nm PARA O CORE.....	23
3.3.	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SiO ₂ DE 70nm PARA O CORE.....	24
3.4.	SÍNTESE DAS ESTRUTURAS CORE/SHELL DE TiO ₂ /SiO ₂	24
3.5.	SÍNTESE DAS ESTRUTURAS CORE/SHELL DE SiO ₂ /TiO ₂	24
3.6.	PREPARO DAS PASTAS DAS ESTRUTURAS CORE/SHELL.....	25
3.7.	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	25
3.8.	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA.....	25

3.9. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	25
3.10. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E FOTOELETROQUÍMICA.....	26
3.11. MONTAGEM DO ELETRODO	26
4. RESULTADOS	28
4.1. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	28
4.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	28
4.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	33
4.2.1. Difração de Raios X	33
4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho	37
4.3. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA.....	43
4.4. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	47
4.4.1. Voltametria Linear.....	47
4.4.2. Cronopotenciometria	54
4.4.3. Impedância.....	58
5. CONCLUSÃO	63
6. BIBLIOGRAFIA	64

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Esquema representando o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico..... 2
- Figura 2. Dispositivo fotoeletroquímico representado através de um diagrama de energia. 4
- Figura 3. Esquema representando um dispositivo fotoeletroquímico. (Adaptado de The Photochemistry Portal). 5
- Figura 4. (a) Esquema da “formação” de uma junção p-n. Os níveis de Fermi dos componentes isolados estão indicados com a linha tracejada, onde ϕ_p e ϕ_n representam a diferença de potencial entre o nível de Fermi e a banda de valência (BV) e banda de condução (BC), respectivamente e E_g é a energia da banda proibida ou energia do bandgap. (b) Diagrama de nível de energia para uma homojunção p-n com um contato metálico ôhmico. 6
- Figura 5. (a) Esquema de uma situação de equilíbrio para uma homojunção p-n. (b) polarização direta (forward bias). (c) polarização inversa (reverse bias). 7
- Figura 6. Absorção de fótons ($h\nu > E_g$) por uma junção p-n em condições de polarização direta, criando uma corrente adicional com capacidade de geração de potência. 8
- Figura 7. Representação dos níveis energéticos e o funcionamento de uma DSSC. 10
- Figura 8. Células unitárias das fases: (a) rutilo (b) anatase e (c) e brookita. 16
- Figura 9. Morfologia prevista para anatase (em cima) e rutilo (em baixo) com a, f) hidrogenação da superfície; b, g) adsorbatos na superfície ricos em hidrogênio; c, h) superfícies hidratadas; d, i) adsorbatos pobres em hidrogênio; e, j) superfícies oxigenadas. 17
- Figura 10. Figura ilustrativa de diferentes tipos de partículas com estruturas core/shell: (a) core formado de uma nanopartícula esférica, (b) core formado de um agregado de várias esferas pequenas, (c) core móvel dentro de um shell oco, (d) e (e) core esférico grande com um shell formado de pequenas esferas, (f) core formado de um agregado de várias esferas e shell formado de pequenas esferas, (g) shell contendo pequenas partículas incorporadas, (h) múltiplos shells e (i) shell porosa. 20
- Figura 11. Diagrama de energia para estruturas core/shell utilizando dois semicondutores (sem1 e sem2) onde (a) um dos semicondutores (sem2) possui Bandgap maior que o outro e (b) ambos semicondutores possuem Bandgaps próximos, porém com posições deslocadas no diagrama de energia. 21

Figura 12. Imagens obtidas por TEM das nanopartículas de (a) TiO_2 sob magnificação de 200K, (b) SiO_2 de 10 nm sob magnificação de 300K e (c) SiO_2 de 70 nm sob magnificação de 150K e seus histogramas de distribuição de tamanho.....	29
Figura 13. Imagens obtidas por TEM das Nanopartículas de SiO_2 após separação sob magnificação de (a) 100K e (b) 300K.	30
Figura 14. Imagens obtidas por TEM das estruturas core/shell de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sob magnificações de (a) 150K e (b) 500K.....	32
Figura 15. Imagens obtidas por TEM das estrutura core/shell de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sob magnificações de (a) 100K, (b) 200Ke (e) 500K.	32
Figura 16. Difratoograma das nanopartículas de (a) TiO_2 tratadas termicamente a diferentes temperaturas e (b) SiO_2 amorfo e cristalino.....	33
Figura 17. Difratoogramas das estruturas core/shell (a) core de TiO_2 tratado a diferentes temperaturas e shell de SiO_2 amorfo, e (c) core de TiO_2 tratado a diferentes temperaturas e shell de SiO_2 tratado à 1000°C. (b) e (d) apresentam as ampliações dos difratogramas (a) e (c), respectivamente, na região onde ocorrem os picos principais das fases polimórficas de TiO_2 e SiO_2	35
Figura 18. Difratoogramas das estruturas core/shell (a) core de SiO_2 amorfo de 10 nm e shell de TiO_2 tratado a diferentes temperaturas, e (c) core de SiO_2 cristalino de 10 nm e shell de TiO_2 tratado a diferentes temperaturas. As Figuras 18 (b) e (d) apresentam as ampliações dos difratogramas (a) e (c), respectivamente, na região onde ocorrem os picos principais das fases polimórficas de TiO_2 e SiO_2	36
Figura 19. Espectro de Infravermelho de nanopartículas de (a) TiO_2 puro e (b) nanopartículas de SiO_2 em sua forma amorfa e cristalina.	38
Figura 20. Espectros de Infravermelho das estruturas core/shell (a) core de TiO_2 tratado a diferentes temperaturas e shell de SiO_2 amorfo, e (b) core de TiO_2 tratado a diferentes temperaturas e shell de SiO_2 tratado à 1000°C.....	39
Figura 21. Espectros de Infravermelho das estruturas core/shell (a) core de SiO_2 amorfo de 10 nm e shell de TiO_2 tratado a diferentes temperaturas, e (b) core de SiO_2 cristalino de 10 nm e shell de TiO_2 tratado a diferentes temperaturas.....	40
Figura 22. Espectro de Infravermelho das estruturas core/shell (a) core de SiO_2 amorfo de 70 nm e shell de TiO_2 tratado a diferentes temperaturas, e (b) core de SiO_2 cristalino de 70 nm e shell de TiO_2 tratado a diferentes temperaturas.....	42
Figura 23. Reflectância Difusa do TiO_2 puro onde (a) Bandgap Direto e (b) Bandgap Indireto	43

Figura 24. Reflectância Difusa onde (a) Bandgap Direto e (b) Bandgap Indireto das estruturas core/shell de TiO ₂ /SiO ₂ partindo de um core de TiO ₂ tratado termicamente – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um shell de SiO ₂ amorfo e (c) Bandgap Direto e (d) Bandgap Indireto das estruturas core/shell de TiO ₂ /SiO ₂ partindo de um core de TiO ₂ tratado termicamente – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um shell de SiO ₂ tratado à 1000°C..	44
Figura 25. Reflectância Difusa onde (a) Bandgap Direto e (b) Bandgap Indireto das estruturas core/shell de SiO ₂ /TiO ₂ partindo de um core amorfo de SiO ₂ de 10 nm e realizando tratamento térmico no shell de TiO ₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e (c) Bandgap Direto e (d) Bandgap Indireto das estruturas core/shell de SiO ₂ /TiO ₂ partindo de um core cristalino de SiO ₂ de 10 nm e realizando tratamento térmico no shell de TiO ₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C.....	46
Figura 26. Voltametria Linear (a) sob incidência de luz e (b) no escuro das estruturas core/shell partindo de um core de TiO ₂ tratado termicamente à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um shell de SiO ₂ amorfo e Voltametria Linear (c) sob incidência de luz e (d) no escuro das estruturas core/shell partindo de um core de TiO ₂ tratado termicamente à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um shell de SiO ₂ tratado à 1000°C.....	49
Figura 27: Densidade de corrente em função da Temperatura do tratamento térmico do core de TiO ₂ nas amostras com shell de SiO ₂ amorfo e tratado à 1000°C.....	50
Figura 28. Voltametria Linear (a) sob incidência de luz e (b) no escuro das estruturas core/shell de SiO ₂ /TiO ₂ partindo de um core amorfo de SiO ₂ de 10 nm e realizando tratamento térmico no shell de TiO ₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e Voltametria Linear (c) sob incidência de luz e (d) no escuro das estruturas core/shell de SiO ₂ /TiO ₂ partindo de um core cristalino de SiO ₂ de 10 nm e realizando tratamento térmico no shell de TiO ₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C.....	51
Figura 29: Densidade de corrente em função da Temperatura do tratamento térmico do shell de TiO ₂ nas amostras com core de SiO ₂ de 10 nm amorfo e cristalino.....	52
Figura 30. Voltametria Linear (a) sob incidência de luz e (b) no escuro das estruturas core/shell de SiO ₂ /TiO ₂ partindo de um core amorfo de SiO ₂ de 70 nm e realizando tratamento térmico no shell de TiO ₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e Voltametria Linear (c) sob incidência de luz e (d) no escuro as estruturas core/shell de SiO ₂ /TiO ₂ partindo de um core cristalino de SiO ₂ de 70 nm e realizando tratamento térmico no shell de TiO ₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C.....	53
Figura 31: Densidade de corrente em função da Temperatura do tratamento térmico do shell de TiO ₂ nas amostras com core de SiO ₂ de 70 nm amorfo e cristalino.....	54

- Figura 32. Cronopotenciometria onde (a) Potenciometria sob incidência de luz e (b) Tempos de meia vida de recombinação dos elétrons das estruturas core/shell partindo de um core de TiO₂ tratado termicamente à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um shell de SiO₂ amorfo e (c) Potenciometria sob incidência de luz e (d) Tempo de meia vida de recombinação dos elétrons das estruturas core/shell partindo de um core de TiO₂ tratado termicamente à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um shell de SiO₂ tratado à 1000°C..... 56
- Figura 33. Cronopotenciometria onde (a) Potenciometria sob incidência de luz e (b) Tempos de meia vida de recombinação dos elétrons das estruturas core/shell partindo de um core amorfo de SiO₂ de 10 nm e realizando tratamento térmico no shell de TiO₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e (c) Potenciometria sob incidência de luz e (d) Tempo de meia vida de recombinação dos elétrons das estruturas core/shell partindo de um core cristalino de SiO₂ de 10 nm e realizando tratamento térmico no shell de TiO₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C..... 57
- Figura 34. Cronopotenciometria onde (a) Potenciometria sob incidência de luz e (b) Tempos de meia vida de recombinação dos elétrons das estruturas core/shell partindo de um core amorfo de SiO₂ de 70 nm e realizando tratamento térmico no shell de TiO₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e (c) Potenciometria sob incidência de luz e (d) Tempo de meia vida de recombinação dos elétrons das estruturas core/shell partindo de um core cristalino de SiO₂ de 10 nm e realizando tratamento térmico no shell de TiO₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C..... 58
- Figura 35. Impedância das estruturas core/shell onde: (a) core de TiO₂ tratado termicamente em diferentes temperaturas e shell de SiO₂ amorfo (b) core de TiO₂ tratado termicamente em diferentes temperaturas e shell de SiO₂ tratado à 1000°C, (c) core amorfo de SiO₂ de 10 nm shell de TiO₂ tratado termicamente em diferentes temperaturas, (d) core cristalino de SiO₂ de 10 nm e shell de TiO₂ tratado termicamente em diferentes temperaturas (e) core amorfo de SiO₂ de 70 nm e shell de TiO₂ tratado termicamente em diferentes temperaturas e (f) core cristalino de SiO₂ de 70 nm e shell de TiO₂ tratado termicamente em diferentes temperaturas..... 60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Energias de Bandgap das estruturas core/shell de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ partindo de um core de TiO_2 previamente tratado termicamente – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um shell amorfo de SiO_2 e para as estruturas core/shell de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ partindo de um core de TiO_2 tratado termicamente – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um shell cristalino de SiO_2	45
Tabela 2. Energias de Bandgap para as estruturas core/shell de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ partindo de um core amorfo de SiO_2 de 10 nm e realizando tratamento térmico no shell de TiO_2 – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e para as estruturas core/shell de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ partindo de um core cristalino de SiO_2 de 10 nm e realizando tratamento térmico no shell de TiO_2 – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C.....	47
Tabela 3: Resistências obtidas à partir das representações de Nyquist.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS

- BC: Banda de Condução
- BV: Banda de Valência
- c: Velocidade da luz
- DRX: Difração de Raios-X
- DSSC: Célula Solar Sensibilizada por Corante (do inglês: *Dye-Sensitized Solar Cell*)
- e: Carga Elementar do elétron
- e⁻: Elétrons
- E⁰: Eletrodo Padrão de Hidrogênio
- E_f: Nível de Fermi
- E_g: Energia do *bandgap* ou Energia da Banda Proibida
- EIS: Espectroscopia de Impedância Eléctroquímica (do inglês: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*)
- eV: Eletronvolt
- FF: Fator de Forma
- FTIR-ATR: Infravermelho com transformada de Fourier com módulo de Reflectância total atenuada
- FTO: Óxido de estanho dopado com flúor
- h: Constante de Planck
- h⁺: Buracos
- HOMO: Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
- I: Corrente
- I_e: Corrente do diodo no escuro
- I_g: Corrente de Geração
- I_l: Corrente gerada pela luz
- I_m: Corrente Máxima
- I_o: Corrente de Saturação
- IPCE: Eficiência de Conversão de Fóton Incidente em Corrente
- I_r: Corrente de Recombinação
- I_{sc}: Corrente de Curto Circuito
- IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada
- IV: Corrente *versus* Potencial
- J_{sc}: Densidade de Corrente de Curto Circuito

λ : Comprimento de Onda

LAMOCA: Laboratório de Catálise Molecular

LHE: Eficiência de Coleta de Luz

LSV: Voltametria Linear de Varredura (do inglês: *Linear Sweep Voltametry*)

LUMO: Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia

m: Fator de Idealidade

η : Eficiência

N719: Di-tetrabutil amônio cis-bis(isotiocianato) bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutênio(II)

PEDOT:PSS: Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato)

P_{max} : Potência Máxima

P_{th} : Potência Teórica

R_j : Resistência de Carga Externa

RPM: Rotações por Minuto

R_s : Resistência em série

SC: Semicondutor

$Si_{10nm25^\circ C}/Ti_{25^\circ C}$: *core* de SiO_2 amorfo de 20 nm e *shell* de TiO_2 sem tratamento térmico

$Si_{10nm25^\circ C}/Ti_{500^\circ C}$: *core* de SiO_2 amorfo de 20 nm e *shell* de TiO_2 tratado à 500°C

$Si_{10nm25^\circ C}/Ti_{600^\circ C}$: *core* de SiO_2 amorfo de 20 nm e *shell* de TiO_2 tratado à 600°C

$Si_{10nm25^\circ C}/Ti_{800^\circ C}$: *core* de SiO_2 amorfo de 20 nm e *shell* de TiO_2 tratado à 800°C

$Si_{10nm1000^\circ C}/Ti_{25^\circ C}$: *core* de SiO_2 cristalino de 20 nm e *shell* de TiO_2 sem tratamento térmico

$Si_{10nm1000^\circ C}/Ti_{500^\circ C}$: *core* de SiO_2 cristalino de 20 nm e *shell* de TiO_2 tratado à 500°C

$Si_{10nm1000^\circ C}/Ti_{600^\circ C}$: *core* de SiO_2 cristalino de 20 nm e *shell* de TiO_2 tratado à 600°C

$Si_{10nm1000^\circ C}/Ti_{800^\circ C}$: *core* de SiO_2 cristalino de 20 nm e *shell* de TiO_2 tratado à 800°C

$Si_{70nm25^\circ C}/Ti_{25^\circ C}$: *core* de SiO_2 amorfo de 70 nm e *shell* de TiO_2 sem tratamento térmico

$Si_{70nm25^\circ C}/Ti_{500^\circ C}$: *core* de SiO_2 amorfo de 70 nm e *shell* de TiO_2 tratado à 500°C

$Si_{70nm25^\circ C}/Ti_{600^\circ C}$: *core* de SiO_2 amorfo de 70 nm e *shell* de TiO_2 tratado à 600°C

$Si_{70nm25^\circ C}/Ti_{800^\circ C}$: *core* de SiO_2 amorfo de 70 nm e *shell* de TiO_2 tratado à 800°C

$Si_{70nm1000^\circ C}/Ti_{25^\circ C}$: *core* de SiO_2 cristalino de 70 nm e *shell* de TiO_2 sem tratamento térmico

$Si_{70nm1000^\circ C}/Ti_{500^\circ C}$: *core* de SiO_2 cristalino de 70 nm e *shell* de TiO_2 tratado à 500°C

$Si_{70nm1000^\circ C}/Ti_{600^\circ C}$: *core* de SiO_2 cristalino de 70 nm e *shell* de TiO_2 tratado à 600°C

$Si_{70nm1000^\circ C}/Ti_{800^\circ C}$: *core* de SiO_2 cristalino de 70 nm e *shell* de TiO_2 tratado à 800°C

TEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão

TEOS: Tetraetil Ortossilicato

Ti_{25°C}/Si_{25°C}: *core* de TiO₂ sem tratamento térmico e *shell* de SiO₂ amorfo

Ti_{500°C}/Si_{25°C}: *core* de TiO₂ tratado à 500°C e *shell* de SiO₂ amorfo

Ti_{600°C}/Si_{25°C}: *core* de TiO₂ tratado à 600°C e *shell* de SiO₂ amorfo

Ti_{800°C}/Si_{25°C}: *core* de TiO₂ tratado à 800°C e *shell* de SiO₂ amorfo

Ti_{25°C}/Si_{1000°C}: *core* de TiO₂ sem tratamento térmico e *shell* de SiO₂ tratado à 1000°C

Ti_{500°C}/Si_{1000°C}: *core* de TiO₂ tratado à 500°C e *shell* de SiO₂ tratado à 1000°C

Ti_{600°C}/Si_{1000°C}: *core* de TiO₂ tratado à 600°C e *shell* de SiO₂ tratado à 1000°C

Ti_{800°C}/Si_{1000°C}: *core* de TiO₂ tratado à 800°C e *shell* de SiO₂ tratado à 1000°C

UV-VIS: Espectroscopia de ultravioleta e visível

V_m: Potencial Máximo

V_{oc}: Potencial de Circuito Aberto

RESUMO

PALAVRAS-CHAVE: Células solares sensibilizadas por corantes, Estruturas *core/shell*, *Bandgap*, TiO₂/SiO₂, SiO₂/TiO₂, Passivação de Defeitos.

Neste trabalho apresentamos a síntese e caracterização de nanoestruturas *core/shell* de TiO₂/SiO₂ e SiO₂/TiO₂. Visando aumentar a eficiência de DSSC's, foi investigado o efeito das interfaces SiO₂|TiO₂ na diminuição de defeitos estruturais (*trapping states*) no TiO₂, sem resultar no bloqueio da transferência de carga entre as partículas no fotoanodo. Foram obtidas nanoestruturas sintetizadas por diferentes períodos, pH, e tratamentos térmicos utilizando-se *cores* cristalinos e amorfos de SiO₂ e TiO₂. As amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, UV-VIS, FTIR-ATR, Difractometria de Raios-X, Cronopotenciometria, Voltametria Linear e Impedância. Foram obtidos *cores* de TiO₂ de *cerca* de 30 nm de diâmetro e *shells* de SiO₂ de *cerca* de 5 nm de espessura, também obtivemos *cores* de SiO₂ de 10 e 70 nm em diâmetro e encapsuladas com *shell* de TiO₂ de 5 nm de espessura. Os resultados obtidos mostraram que há uma influência da fase polimórfica do material componente do *core* na fase polimórfica do material que compõe o *shell*, havendo um significativo retardo nas temperaturas de mudança de fase. Observou-se também uma correlação da fase polimórfica do TiO₂ e a camada de SiO₂ no *bandgap* das amostras. Constatamos que estruturas *core/shell* são eficientes na passivação de defeitos superficiais, embora a espessura da camada isolante deva ser controlada para não influenciar nos parâmetros elétricos do dispositivo.

ABSTRACT

In this work, we present the synthesis and characterization of core/shell structures of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanoparticles. Aiming to improve the efficiency of DSSCs, the effect of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ interfaces to reduce the amount of trapping states on TiO_2 , without blocking charge transfer among nanoparticles across the photoanode, was investigated. Nanostructures were obtained through different reaction periods, pH and thermal treatment temperatures using crystalline and amorphous cores of TiO_2 and SiO_2 . The samples were characterized by transmission electron microscopy, UV-Vis, x-ray diffractometry, chronopotentiometry, linear sweep voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. TiO_2 cores of ca. 30 nm in diameter were obtained and were encapsulated with a 5 nm thick SiO_2 shell. SiO_2 cores of ca. 70 nm in diameter were obtained and encapsulated in ca. 5 nm thick TiO_2 shell. The results show an influence of polymorphic phase of the core material on the polymorphic phase of the shell material, resulting in a significant change in the phase transition temperatures. It was also determined a correlation between the polymorphic phase of TiO_2 and the insulator layer on the samples bandgap. Finally we show that, even though core/shell structures are efficient in trapping states passivation, the thickness of the insulator layer must be controlled in order to not jeopardize the electric parameters of the photoelectrochemical device.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade por novas fontes de energia limpas e renováveis que diminuam o uso dos combustíveis fósseis tem impulsionado a procura por métodos e materiais inovadores. Dentro deste contexto, várias novas formas de geração de energia têm sido desenvolvidas para contribuir significativamente para a matriz energética mundial. Para que uma nova forma de energia renovável seja considerada para implantação, alguns quesitos devem ser simultaneamente preenchidos: deve ser de ampla disponibilidade para permitir suprir considerável fração da demanda de energia, ter preço competitivo a curto ou médio prazo, além disso, a demanda por espaços territoriais não deve ser o fator limitante e não deve comprometer a produção de alimentos. Uma forma de energia que se enquadra na maioria destes requisitos é a solar; no entanto alguns obstáculos ainda devem ser vencidos para a ampla geração de eletricidade em escala comercial, sendo o custo um dos principais obstáculos. Dentro deste contexto, novas configurações para as células solares têm sido propostas.

Após cerca de 25 anos do trabalho publicado por Grätzel e colaboradores, um grande avanço tem sido observado no desenvolvimento destas células solares sensibilizadas por corantes (DSSC). Dentre os principais avanços, destaca-se a introdução de novos materiais na estrutura inicialmente proposta por Grätzel e cols. como *quantum dots*, materiais plasmônicos e utilização de estruturas do tipo *core/shell*. Estes materiais atuam para aumentar o coeficiente de luz absorvida e/ou para diminuir a recombinação de cargas, resultando no aumento da fotocorrente gerada, e conseqüentemente, aumento da eficiência de conversão energética.

O foco deste trabalho foi evitar processos de recombinação entre elétrons fotogerados e armadilhas (*trapping states*) no TiO_2 . De acordo com a literatura, uma forma de diminuir estes processos de recombinação é através da passivação dos defeitos superficiais, que são intrínsecos à estrutura cristalina do TiO_2 . Uma alternativa para realizar esta passivação se faz por meio da utilização de materiais isolantes em uma das interfaces de estruturas do tipo *core/shell*. Dentro deste contexto, neste trabalho foram sintetizados e caracterizadas nanoestruturas do tipo *core/shell* de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, com o objetivo de estudar o efeito da camada isolante de SiO_2 sobre os parâmetros fotoelétricos e estruturais do TiO_2 .

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

2.1. CÉLULAS SOLARES

2.1.1. Efeito Fotovoltaico

A geração de energia através de uma célula solar é baseada na habilidade de materiais semicondutores converterem diretamente luz em eletricidade pela exploração do *efeito fotovoltaico*. No processo de conversão, a luz que incide sobre a superfície do semicondutor (SC) gera portadores de cargas que são separados em uma junção $p-n$ e transportados pela estrutura do dispositivo, produzindo corrente elétrica, conforme ilustra a Figura 1.

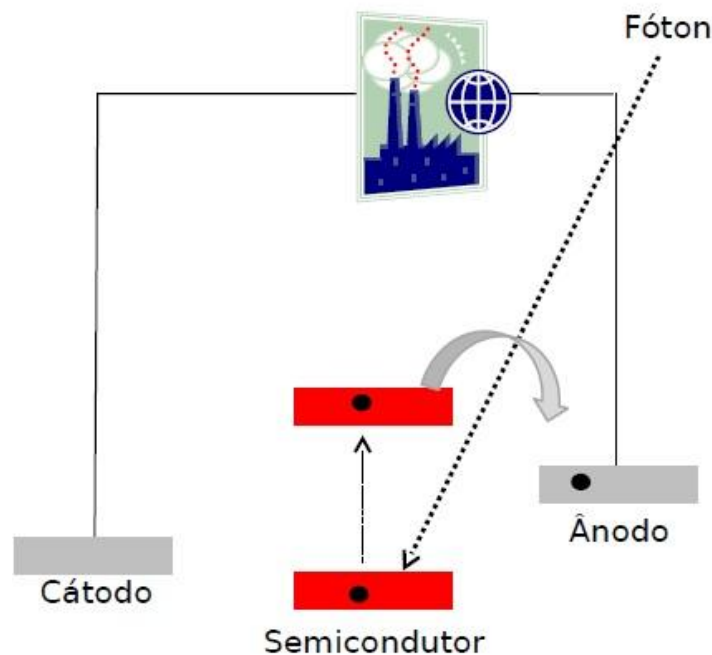


Figura 1. Esquema representando o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico.

Historicamente, Edmond Becquerel descobriu o fenômeno fotovoltaico em 1839 após gerar corrente elétrica entre duas placas de platina (eletrodos) mergulhadas em uma solução de haleto de prata (eletrólito).¹ Após 44 anos, Vogel descobriu que uma emulsão de halogenetos de prata poderia ser sensibilizada com corante ampliando o comprimento de onda da fotossensibilidade.² Em 1953, através da dopagem de uma barra de silício com gálio e outra com lítio, criando dois condutores com dopagens do tipo p e n , respectivamente, Calvin da *Bell Lab* verificou que surgiu uma corrente quando o dispositivo era iluminado.³

Ao utilizar o espectro solar para iluminar um dispositivo, dispomos de fótons com ampla faixa de energia. Os semicondutores que possuem a banda proibida ou *bandgap* na região do ultravioleta-visível podem absorver os fótons incidentes com energia igual ou

maior que a sua energia do *bandgap* (E_g), promovendo os elétrons (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Este processo é acompanhado da formação de buracos com cargas positivas na banda de valência (do inglês, *hole*, h^+). Para cada fóton absorvido pelo átomo, ocorre a formação de um par e^- e h^+ , e quando estes átomos difundem para a junção p-n (junção entre semicondutores portadores de cargas positivas e negativas), o campo elétrico de separação existente na junção promove a separação dos portadores de carga que resulta em uma voltagem direta através da barreira, pois o campo elétrico dos átomos fotoexcitados é oposto ao campo elétrico de separação existente na junção. O efeito fotovoltaico é então definido como sendo o surgimento desta voltagem direta quando uma junção p-n é iluminada, fornecendo potência para um circuito externo. Portanto, as junções p-n descrevem o funcionamento de uma célula de silício.⁴

2.1.2. Efeito Fotoeletroquímico

O *efeito fotoeletroquímico* baseia-se na habilidade de materiais sensibilizadores adsorvidos sobre a superfície de um semicondutor, em absorverem luz gerando elétrons excitados que são transferidos para o semicondutor (Figura 2). No processo de conversão, a luz incidente quando absorvida pelo sensibilizador promove elétrons de seu HOMO para o LUMO, estes elétrons são transferidos para a banda de condução do semicondutor, e se movem em direção a um eletrodo coletor, onde podem ser utilizados para gerar trabalho elétrico.⁵ Neste sistema, a junção semicondutor-sensibilizador é comparável à junção do tipo p-n nos dispositivos fotovoltaicos, onde o corante atua como o semicondutor do tipo n e o TiO_2 como o semicondutor do tipo p.

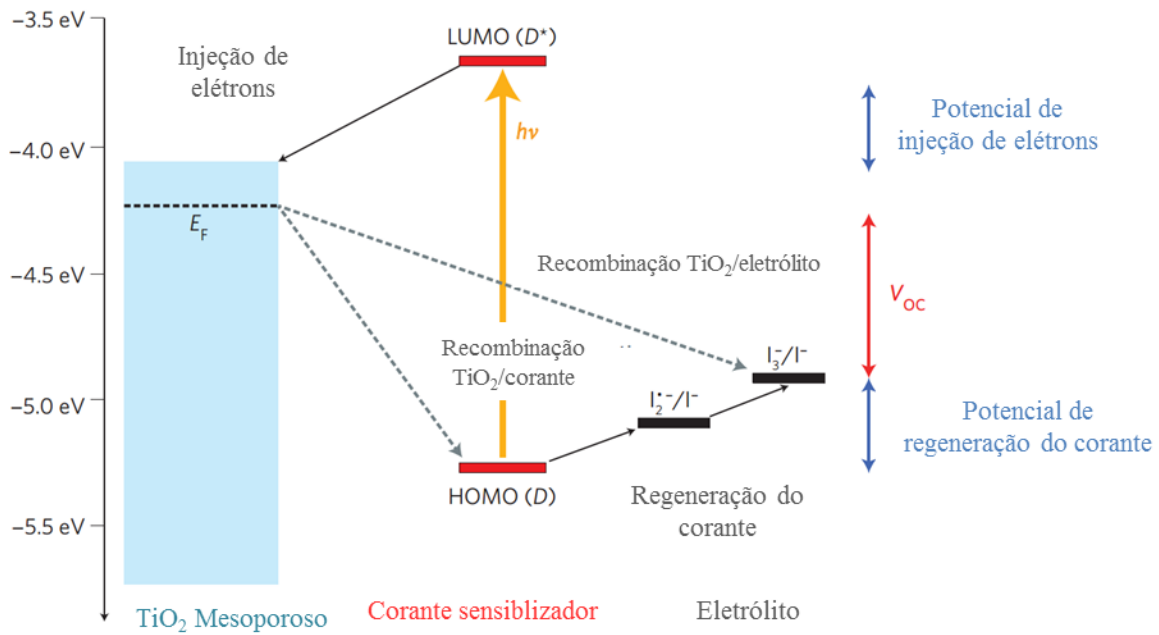


Figura 2. Dispositivo fotoeletroquímico representado através de um diagrama de energia.

Fisicamente, o efeito fotoeletroquímico pode ser explicado utilizando um modelo semelhante ao da junção p-n que foi inicialmente desenvolvido em 1960 por Gerisher.⁶⁻⁸ Este modelo se baseia no conceito de níveis de energias flutuantes do eletrólito, sendo que a transferência de elétrons ocorre pelo tunelamento dos elétrons entre os níveis ocupados de uma fase para os níveis isoenergéticos da outra fase (eletrodo/eletrólito). O nível de Fermi (E_F) representa o potencial eletroquímico dos elétrons no sólido (em relação ao vácuo) e no caso de um eletrólito, ele está associado com o potencial eletroquímico do par redox em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (E^0), sendo dado pela Equação 1.^{9,10}

$$E_F = -qE^0 - 4,5 \text{ eV} \quad \text{Equação 1}$$

Onde E_F é o nível de Fermi correspondente à energia (eV), q é a carga do elétron e E^0 é o potencial eletroquímico do eletrólito.

A Figura 3 ilustra o funcionamento de um dispositivo fotoeletroquímico onde um corante (complexo de rutênio) atua sensibilizando a superfície do semiconductor TiO_2 e a composição do eletrólito é preservada devido às reações cíclicas nos dois eletrodos. Estes dispositivos são denominados células solares sensibilizadas por corantes ou DSSC (do inglês, *dye sensitized solar cells*).

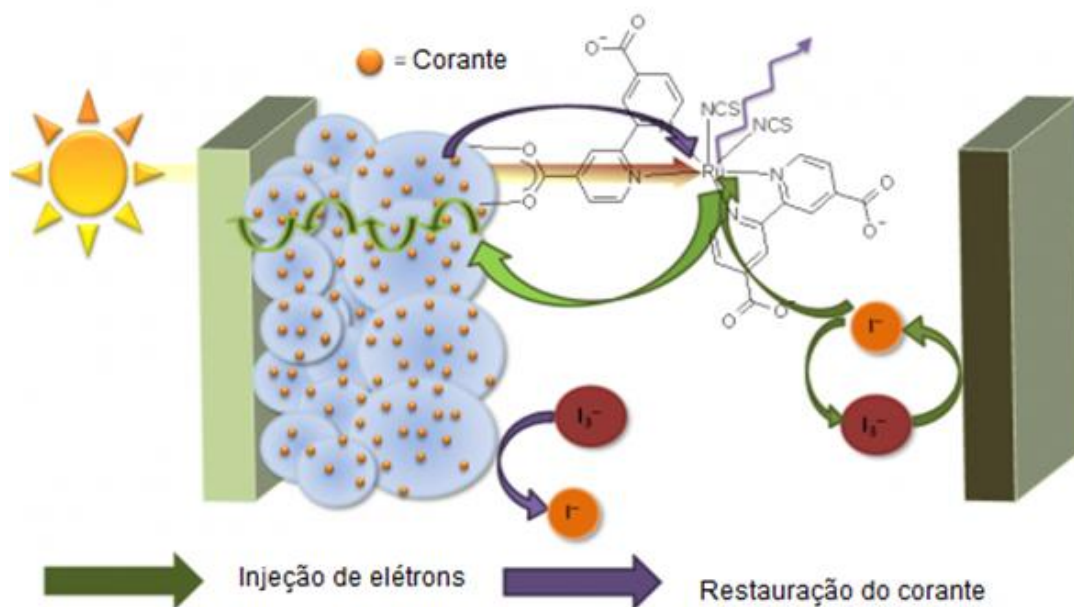


Figura 3. Esquema representando um dispositivo fotoeletroquímico. (Adaptado de *The Photochemistry Portal*).¹¹

Em um sistema fotoeletroquímico, a energia é gerada quando a luz do sol ativa um processo redox que resulta na produção de substâncias na interface semicondutor/eletrólito. Quando esta reação é cíclica no cátodo e ânodo, a composição do eletrólito é conservada, ocorrendo a conversão da energia solar em eletricidade, de forma semelhante ao efeito fotovoltaico. Se por outro lado, ocorrerem reações diferentes no cátodo e ânodo, denominamos esta célula de fotoeletrolítica e a fotocorrente gerada é utilizada para produzir combustíveis. Este processo foi inicialmente utilizado por Fujishima e Honda, por exemplo na produção de hidrogênio e oxigênio gasosos.¹²

2.1.3. Junção p-n no escuro

Uma maneira de se explicar a geração de cargas em um dispositivo fotoeletroquímico se dá através da comparação do sistema “semicondutor– sensibilizador” a uma junção do tipo *p-n* em dispositivos fotovoltaicos, onde o corante está para o semicondutor do tipo *n* assim como o TiO_2 está para o semicondutor do tipo *p*. Considerando os semicondutores separadamente, o semicondutor *n* apresenta uma maior concentração de elétrons que o semicondutor *p*, que apresenta uma concentração maior de buracos ou cargas positivas (Figura 4a). Quando estes dois semicondutores são colocados em contato, a desigualdade na concentração eletrônica é minimizada, através de um processo onde os elétrons migram do semicondutor *n* para o semicondutor *p* e buracos migram no sentido oposto, originando uma carga positiva no

semicondutor n e uma carga negativa no semicondutor p . O resultado deste processo é a formação de uma dupla camada elétrica (chamada de *zona de depleção* ou *região de carga espacial*) na interface. Esta região é caracterizada pela presença de um campo elétrico local intrínseco, que provoca o emparelhamento ou nivelamento dos níveis de Fermi dos dois materiais semicondutores (Figura 4b). O campo elétrico que é criado na região de carga espacial é representado pelo entortamento das bandas e pela diferença de potencial (V_B), a intensidade deste campo depende do nível de dopagem e outras características energéticas do sistema.

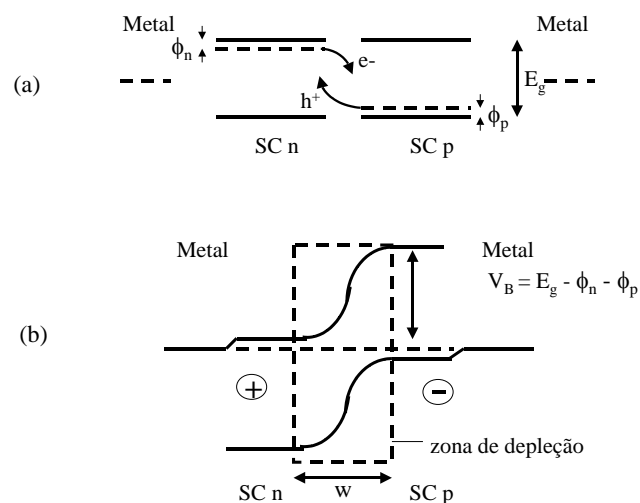


Figura 4. (a) Esquema da “formação” de uma junção p-n. Os níveis de Fermi dos componentes isolados estão indicados com a linha tracejada, onde ϕ_p e ϕ_n representam a diferença de potencial entre o nível de Fermi e a banda de valência (BV) e banda de condução (BC), respectivamente e E_g é a energia da banda proibida ou energia do *bandgap*. (b) Diagrama de nível de energia para uma homojunção p-n com um contato metálico ôhmico.

Portadores minoritários (elétrons no semicondutor p e buracos no semicondutor n) gerados por excitação térmica podem atingir a região de carga espacial e serem atraídos por esse campo. Este pequeno fluxo de portadores gerado por excitação térmica (que também podem ser gerados pela luz), é definido como *corrente de geração* (I_g). Uma das características desta corrente é que ela é controlada pela temperatura e não depende do potencial aplicado. Esta corrente se opõe ao fluxo inicial de portadores majoritários, assim um estado de equilíbrio é atingido (Figura 5a). Desta forma, sem aplicar qualquer potencial na junção, podemos imaginar essas duas correntes de igual amplitude fluindo em sentidos opostos, conforme equação 2:¹³

$$I_r = I_g$$

Equação 2

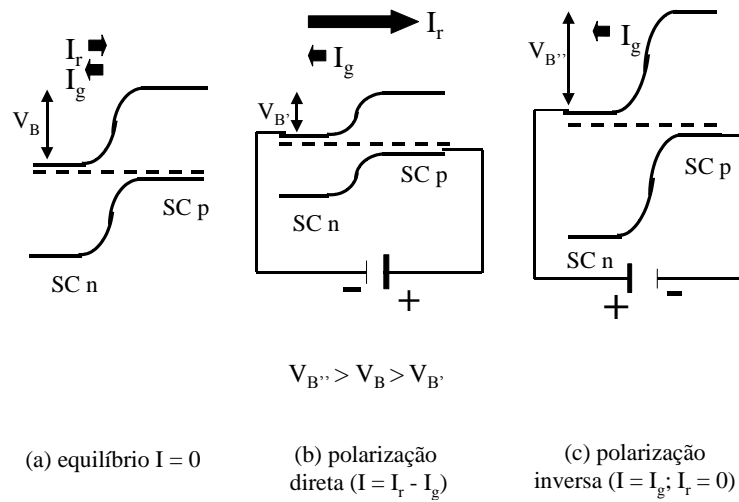


Figura 5. (a) Esquema de uma situação de equilíbrio para uma homojunção p-n. (b) polarização direta (forward bias). (c) polarização inversa (reverse bias).

Ainda em condições de escuro, quando um potencial é aplicado através da junção, esse balanço de corrente é alterado. Em condições de polarização direta (*forward bias*, voltagem positiva aplicada ao semiconductor p), ocorre uma diminuição deste campo elétrico intrínseco e, conseqüentemente, da barreira de potencial através da junção (Figura 5b). Isso aumenta drasticamente a corrente que flui do semiconductor p para o semiconductor n através de uma diferença de potencial V_B' . Esta corrente é denominada *corrente de recombinação* (I_r), uma vez que envolve a difusão de portadores majoritários (elétrons do semiconductor n e buracos no semiconductor p) e depende do potencial aplicado. Em condições de polarização inversa (*reverse bias*), o potencial aplicado soma-se ao potencial intrínseco existente ($V_{B''}$), impedindo o fluxo dos portadores majoritários e conseqüentemente $I_r = 0$. Entretanto, uma pequena corrente de geração ainda pode ser observada, neste caso a junção age como um retificador ou diodo (Figura 5c).

2.1.4. Junção p-n sob iluminação

Quando a luz atinge a superfície da célula fotovoltaica, fótons com energia igual ou maior que a energia da banda proibida ou *bandgap*, E_g , são absorvidos e interagem com os elétrons da Banda de Valência, promovendo-os para a Banda de Condução e deixando para trás buracos na Banda de Valência. A absorção de luz aumenta drasticamente a geração de pares elétrons-buraco em adição à geração por excitação térmica. Muitos destes elétrons e

buracos se recombinam após certo tempo, que varia de 10^{-2} a 10^{-8} s. Quando isso acontece, esses portadores dissipam suas energias na forma de calor. Outros atingem a junção antes deste tempo e são separados pelo campo elétrico estabelecido na zona de depleção. Deste modo, os portadores movem-se em direções opostas: elétrons para o semiconductor tipo n e buracos para o semiconductor tipo p . Se a célula é conectada a uma fonte, com a polaridade positiva no material p , elétrons serão puxados do contato negativo através desta para o contato positivo, onde irão se recombinar com os buracos (Figura 6). Deste modo, a corrente elétrica e a potência gerada por uma célula solar, correspondem a condições de polarização direta. Uma junção $p-n$ iluminada age, portanto como uma bateria.¹⁴

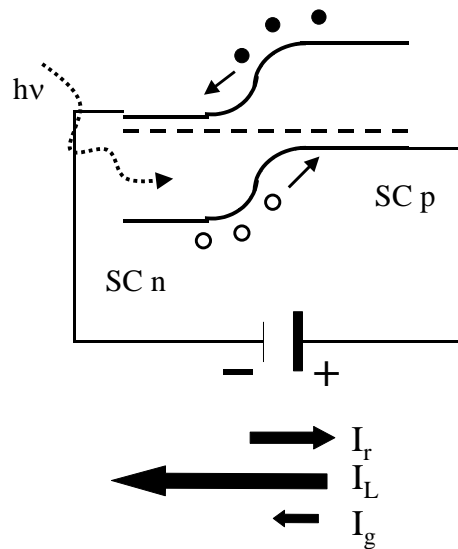


Figura 6. Absorção de fótons ($h\nu > E_g$) por uma junção $p-n$ em condições de polarização direta, criando uma corrente adicional com capacidade de geração de potência.

2.1.5. Células Solares Sensibilizadas por Corante

As células solares sensibilizadas por corantes têm chamado a atenção desde o trabalho publicado Grätzel em 1991.⁵ Até a publicação deste trabalho, o processo de sensibilização de semicondutores era conhecido, contudo não resultava em geração eficiente de fotocorrente, uma vez que a interface sensibilizador/semicondutor era muito pequena, resultando em uma pequena densidade de elétrons fotogerados.¹⁵⁻¹⁸ A grande contribuição de Grätzel foi a utilização de TiO_2 nanoparticulado para obtenção de um filme mesoporoso, que resultou em um aumento na área superficial (*ca.* $60 \text{ m}^2/\text{g}$) e permitiu a sensibilização por grandes quantidades de corantes. O aumento no caminho óptico da camada de sensibilizador resultou em uma elevada densidade de portadores de carga e, portanto, em células solares com alta eficiência de geração de fotocorrente.¹⁹⁻²¹

O dispositivo proposto por Grätzel apresenta um arranjo relativamente simples, onde o fotoanodo é constituído por um semiconductor transparente (óxido de estanho dopado com flúor) coberto por um filme mesoporoso de nanopartículas de TiO_2 , com espessura de cerca de 10 micrômetros. O contraeletrodo é constituído também por um eletrodo semiconductor transparente, mas é coberto com uma camada de nanopartículas de platina, que tem a função catalítica. Os eletrodos são montados em um arranjo do tipo sanduíche separados por um espaçador de cerca de 15 micrômetros. O mecanismo de funcionamento dessas células (Figura 7) é baseado em princípios espectroscópicos envolvendo transição eletrônica. Ao absorver luz com energia suficiente para fotoexcitar um elétron do HOMO para LUMO de um sensibilizador (corante), os mesmos são injetados na banda de condução do óxido metálico. Este mecanismo pode também ter uma interpretação com ponto de vista eletroquímico, uma vez que envolve a oxidação do HOMO e a redução do LUMO, que em alguns casos é chamado de fotocorrosão. Para evitar a degradação do corante é necessário que um mediador (par redox) promova sua regeneração, doando um elétron para o HOMO do corante. A espécie então oxidada do par redox migra até o catodo onde é reduzida, promovendo um processo cíclico.²² Todo este processo de migração de cargas é dirigido por um campo elétrico dentro do dispositivo.²³⁻²⁷

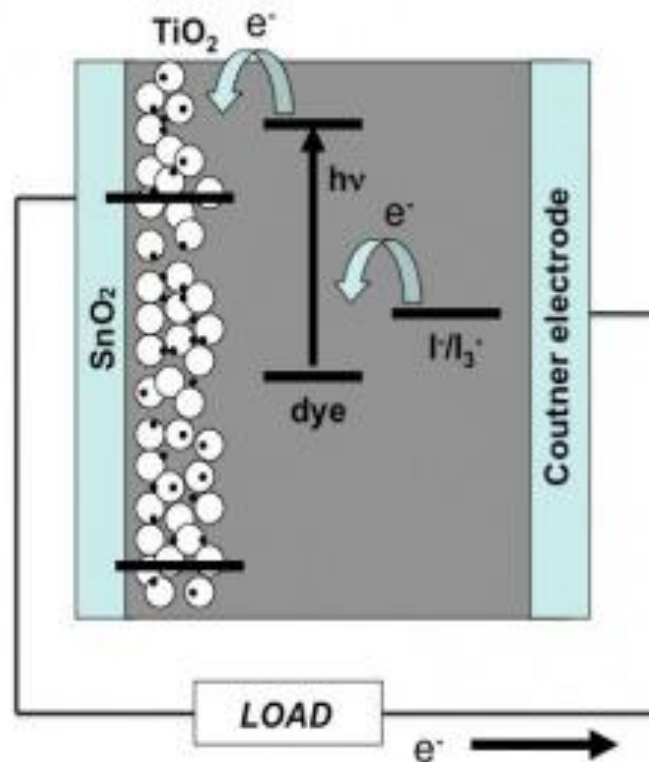


Figura 7. Representação dos níveis energéticos e o funcionamento de uma DSSC.²⁸

2.1.6. Fotoanodo de Semicondutor

Se a estrutura de bandas do fotoanodo de semicondutor for apropriada, os elétrons e buracos fotogerados podem forçar reações para produzir combustíveis químicos. Por exemplo, moléculas de água podem ser decompostas em oxigênio e hidrogênio quando os níveis de energia HOMO e LUMO das bandas de valência e condução são menores que o potencial de redução do H^+ / H_2 e maior que o potencial de redução do O_2/H_2O , respectivamente. Hidrogênio é considerado fonte de energia limpa e pode ser convertido em eletricidade nas células combustíveis.²⁹ A reação mais difícil de ocorrer no processo de quebra da molécula de água é a reação de evolução do oxigênio que ocorre no fotoanodo. Em virtude disto, vários pesquisadores têm focado seus estudos na obtenção destes eletrodos, buscando baixo custo, alto poder oxidante, alta estabilidade e não-toxicidade.

O contato direto de um fotoanodo de semicondutor e o eletrólito sempre leva à oxidação e corrosão do anodo (ex. Si e GaAs) devido à migração dos buracos criados na banda de valência do semicondutor através da interface fotoanodo/eletrólito. Este processo de corrosão resulta em uma gradual degradação, que pode ser evitada através da utilização de óxidos de semicondutores com grandes *Bandgaps* devido à resistência à corrosão. No entanto, os grandes *Bandgaps* evitam que estes eletrodos absorvam luz solar de forma eficiente, fazendo com que diferentes materiais sejam desenvolvidos e estudados, como TiO_2 dopado, quimicamente modificado ou sensibilizado com corantes.^{29,30} Para que se obtenha eficiência solar adequada, a maior parte da luz visível do espectro deve ser absorvida, o que limita o valor do *Bandgap* a 2.3 eV. Isto ocorre porque o *Bandgap* deve ser menor ou igual à energia solar na região visível do espectro eletromagnético, onde há uma maior quantidade de fótons para serem absorvidos. Sendo assim, se o *Bandgap* do semicondutor for ca. de 2,0 eV, a maior parte dos fótons da região visível presente na luz solar seria absorvida pelo semicondutor. Adicionalmente, na busca de elevadas eficiências, o coeficiente de absorção da luz (tanto na região visível quanto ultravioleta) e a mobilidade dos elétrons e buracos devem ser bem elevadas nos semicondutores utilizados.³¹

O fotoanodo pode ser constituído por semicondutores nanoestruturados como nano esferas, nano bastões e nano tubos de óxidos metálicos como TiO_2 , ZnO, Nb_2O_5 ou Ta_2O_5 (semicondutores do tipo n). Na última década, a busca por dispositivos que apresentam ótimas propriedades elétricas como zero resistência em série e resistência paralela infinita, tem resultado no estudo sistemático de nanoestruturas apresentando vários formatos, contudo a

melhor relação entre geração de fotocorrente e condutividade tem sido obtida pela combinação de nanopartículas de TiO₂ de 20 nm aproximadamente esféricas e nanopartículas de TiO₂ de 400 nm que tem a função de aumentar o espalhamento de luz dentro do dispositivo. Nestes filmes mesoporosos as nanopartículas são interconectadas em uma rede tridimensional que permite a condução eletrônica e ao mesmo tempo permite a permeação do par redox.³²⁻³⁴

2.1.7. Medidas dos Parâmetros Elétricos da Célula

2.1.7.1. Curvas de Corrente *versus* Potencial

Os parâmetros elétricos de uma célula solar podem ser obtidos através de curvas de corrente *versus* potencial (curvas IV), que podem ser interpretadas em analogia ao comportamento de um diodo no escuro, uma vez que é descrita através da equação de Shockley para um diodo. Quando aplicamos potencial a um diodo no escuro, a barreira de potencial pode ser vencida e elétrons vão fluir através do diodo; para gerar a corrente, os elétrons devem se recombinar em algum ponto da célula.

Sob iluminação a geração de energia ocorre dentro da célula e a direção da corrente é invertida em comparação a um diodo no escuro. Como a densidade de portadores de carga aumenta exponencialmente à partir do potencial aplicado, observamos o comportamento retificador da célula. A diferença de potencial entre os dois contatos (eletrodos) é igual à separação das energias dos níveis de quasi-fermi (energia dos elétrons e buracos móveis). A célula solar produz o máximo de fotocorrente quando não houver uma diferença de potencial no circuito, ou seja, em condição de curto-circuito (I_{sc}). Seguindo o mesmo raciocínio, a voltagem máxima é obtida quando a corrente é zero, sendo chamado de potencial de circuito aberto (V_{oc}). O controle da eficiência da célula solar pode ser obtido através de outros parâmetros que também são extraídos da curva IV, como a potência máxima (P_{max}), potência teórica (P_{th}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η).

A corrente gerada pela célula solar (I) é determinada pela subtração da corrente gerada pela luz (I_L) da corrente do diodo no escuro (I_E) Equação 3. A corrente que passa pela carga é dada pela Equação 4, onde podemos observar a expressão matemática de I_E em função da corrente de saturação (I_0) do diodo.

$$I = I_L - I_E \quad \text{Equação 3}$$

$$I = I_L - I_o \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad \text{Equação 4}$$

Em condições de *curto-circuito*, toda a corrente passa através da carga externa. Entretanto, em condições de *circuito aberto*, toda a corrente elétrica gerada pela luz passa através do diodo. O potencial de circuito aberto é definido pela Equação 5.

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left[\left(\frac{I_L}{I_o} \right) + 1 \right] \quad \text{Equação 5}$$

Ambas, I_L e I_o dependem da estrutura do dispositivo, entretanto é o valor de I_o que determina o potencial de circuito aberto em dispositivos práticos. I_o pode variar muitas ordens de magnitude, dependendo da geometria e processamento do material semiconductor empregado.

A potência máxima, P_{max} , produzida pelo dispositivo é alcançada quando a resistência externa se iguala à resistência interna da célula solar, ou seja, o produto de corrente *versus* potencial é máximo. Este ponto corresponde à corrente máxima (I_m) e o potencial máximo (V_m). Definimos o fator de forma, FF, Equação 6, como a razão entre a potência produzida pela célula solar e a potência teórica, P_{th} , quanto mais à curva *IV* se aproxima da forma retangular, maior é a potência máxima e a eficiência.

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{th}} = \frac{I_m \times V_m}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Equação 6}$$

A eficiência de conversão de energia solar em eletricidade para uma célula solar, η , é definida como potência gerada no ponto máximo, P_{max} , em condições padrão bem definidas, dividida pela potência da radiação incidente, Equação 7. As condições mais frequentes são de irradiância 100 mW cm^{-2} , espectro de referência AM 1.5 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$,

$$\eta = \left(\frac{P_{max}}{\text{Irradiância} \times \text{Área}} \right) \times 100\% \quad \text{Equação 7}$$

2.1.7.2. Medidas de Eficiência de Conversão de Luz Incidente em Corrente Elétrica (IPCE)

A eficiência de conversão de luz incidente em corrente elétrica pode ser expressa em termos da eficiência de coleta de luz, (LHE), relativa ao rendimento quântico para o processo

de injeção de elétrons, ϕ_{inj} e eficiência de coleta dos elétrons injetados pelo substrato coletor, η , Equação 8.³⁵

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \phi_{inj} \eta \quad \text{Equação 8}$$

O desempenho da célula solar é investigado através da resposta espectral do sistema, ou seja, pela curva IPCE *versus* comprimento de onda que pode ser representado pela Equação 9:

$$IPCE = \frac{\text{elétrons coletados}}{\text{fótons incidentes}} = \frac{\text{fotocorrente (A)} \times \frac{1}{e}}{\text{Irradiância (W)} / \text{energia do fóton (} hc / \lambda \text{)}} \quad \text{Equação 9}$$

Na Equação 9, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento da luz incidente e e é a carga elementar do elétron. As constantes c , h e e podem ser combinadas em um único termo e o resultado é a Equação 10:

$$IPCE = \frac{1250 \times \text{densidade de fotocorrente } (\mu\text{Acm}^{-2})}{\text{Irradiância } (\text{Wm}^{-2}) \times \lambda \text{ (nm)}} \quad \text{Equação 10}$$

2.1.7.3. Fatores que contribuem para diminuição na potência

A recombinação de pares elétron-buraco fotogerados resulta em uma fração significativa da perda de eficiência de células solares. A recombinação ocorre em sítios ocupados por impurezas, em defeitos da própria estrutura cristalina e na superfície do semiconductor. As impurezas, assim como os defeitos, originam níveis de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, agindo como armadilhas para o elétron fotogerado, que levam a um aumento da taxa de recombinação. Esta recombinação reduz tanto a voltagem como a corrente de saída em uma célula. A deposição de camadas de passivação de óxidos com grandes energias de *gap* tem resultado na diminuição das taxas de recombinação. Outra fonte de perda está na razão entre o número de portadores fotogerados e o número de portadores que atingem a junção e são coletados para o circuito externo. Em materiais cristalinos as propriedades de transporte são boas e o transporte dos portadores é muito efetivo. Em filmes policristalinos e amorfos, entretanto, a perda no transporte é muito grande devido à presença de contornos de grãos e uma estrutura não organizada, respectivamente.

A transmissão da corrente elétrica produzida por uma célula solar também envolve perdas ôhmicas. A resistência em série (R_s) afeta o desempenho da célula, principalmente pela redução do fator de preenchimento. Deste modo as Equações 4 e 5 podem ser modificadas pela adição de R_s , resultando nas Equações 11 e 12, onde m representa o fator de idealidade, que é um número entre 1 e 2 que tipicamente cresce enquanto a corrente decresce.

$$I = I_L - I_o \left[\exp \left(\frac{e(V + I_L R_s)}{mk_B T} \right) - 1 \right] \quad \text{Equação 11}$$

$$V_{oc} = \frac{mk_B T}{e} \ln \left[\frac{I_L}{I_o} + 1 \right] \quad \text{Equação 12}$$

2.2. SEMICONDUTORES

Os semicondutores são classificados de acordo com sua composição. Para que sejam classificados como semicondutores, o material precisa ter uma separação entre bandas de poucos elétrons-volt (0,2 a 4 eV, que corresponde a cerca de 100 e 200 kJ.mol⁻¹), que pode ser obtida através da combinação de metais como Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, dentre outros, e metaloides dos grupos 13 e 14 com calcogenetos e pnictogênios. Um fator adicional que afeta a separação entre as bandas nos semicondutores é o tamanho da partícula, assim como seu formato na escala nanométrica.³⁶

O estudo de semicondutores permitiu a descoberta de propriedades intrínsecas destes materiais que permitem uma grande variedade de aplicações práticas que vão desde fotocatalise e fotovoltaicos a foto-/eletrocromicos e sensores.³⁷ Estes estudos têm avançado a ponto de as teorias estarem em alguns casos ainda incompletas.³⁸ Existe um número bem grande de semicondutores conhecidos, no entanto, focaremos esta abordagem no TiO₂, uma vez que foi o material estudado neste trabalho.

2.2.1. Dióxido de Titânio (TiO₂)

Entre os óxidos nanocristalinos o TiO₂ tem sido o mais estudado devido a suas propriedades. Ele é uma substância não tóxica que permite sua aplicação como pigmento branco em tintas e cosméticos por exemplo. Adicionalmente, é extensivamente aplicado em células solares por ser transparente à luz visível e possuir um *Bandgap* de 3eV.³⁹ Ele existe em três formas cristalinas na natureza: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita

(ortorrômbica), no entanto a fase rutilo é a preferida na indústria de pigmentos, pois espalha a luz de maneira mais eficiente e é mais estável e durável que os pigmentos à base da fase anatase. De acordo com a literatura a fase rutilo é a termodinamicamente mais estável, contudo a fase anatase apresenta maior condutividade e menor recombinação dos portadores de carga sendo, portanto, mais utilizada para aplicação em células solares.^{37,40,41}

A geração de pares elétrons/buraco no TiO_2 ocorre através da incidência de luz ultravioleta. Para facilitar esse processo, pode-se utilizar um corante, como um complexo de rutênio, que possua mesmo nível de energia de Fermi que o semiconductor. Assim, os elétrons que estão no nível de valência do corante podem ser excitados e injetados na banda de condução do TiO_2 . Neste processo ocorre o surgimento de buracos nas moléculas de corante, que são estabilizados muito rapidamente, na escala de femtosegundos, por íons de iodo que estão no eletrólito. Além de converter energia solar em energia elétrica, as células solares que utilizam TiO_2 /corante podem ser usadas também como sinalizadores electrocrômicos, onde são exploradas as propriedades que as mesmas possuem de variar a cor do corante, quando passam do estado oxidado para o reduzido, por variação do potencial dos eletrodos.⁴²

2.2.2. Propriedades Estruturais do TiO_2

As 3 fases polimórficas principais do TiO_2 denominadas brookita, anatase e rutilo estão representadas na Figura 8 através de suas células unitárias características. Podemos observar que tais fases são formadas por sítios octaédricos ligeiramente distorcidos de Ti e O com pequenas diferenças no empacotamento dos átomos. Apesar de pequenas, estas diferenças afetam de forma significativa as propriedades do TiO_2 nas diferentes fases. Dentre as diferentes fases, destacam-se as fases anatase e rutilo como as mais estudadas, uma vez que são as mais comumente sintetizadas em laboratório e com maior aplicação fotocatalítica.^{43,44} As fases anatase e rutilo podem ser descritas em termos da cadeia do octaedro TiO_6 , onde cada íon Ti^{4+} é rodeado por seis íons O^{2-} . Além da diferença em termos da distorção do empacotamento dos átomos, estas fases também diferem em termos do padrão de arranjo dos octaedros. No rutilo, os octaedros apresentam uma leve distorção ortorrômbica, enquanto que na anatase há uma distorção significativa. Estas distorções na fase anatase fazem com que os comprimentos das ligações Ti-Ti sejam maiores, enquanto Ti-O sejam menores que da fase rutilo. Adicionalmente, na estrutura rutilo, cada octaedro possui dez octaedros vizinhos, enquanto que na anatase há apenas oito. Estas diferenças resultam em diferenças na densidade de massa e na estrutura das bandas eletrônicas entre estas duas formas do TiO_2 .

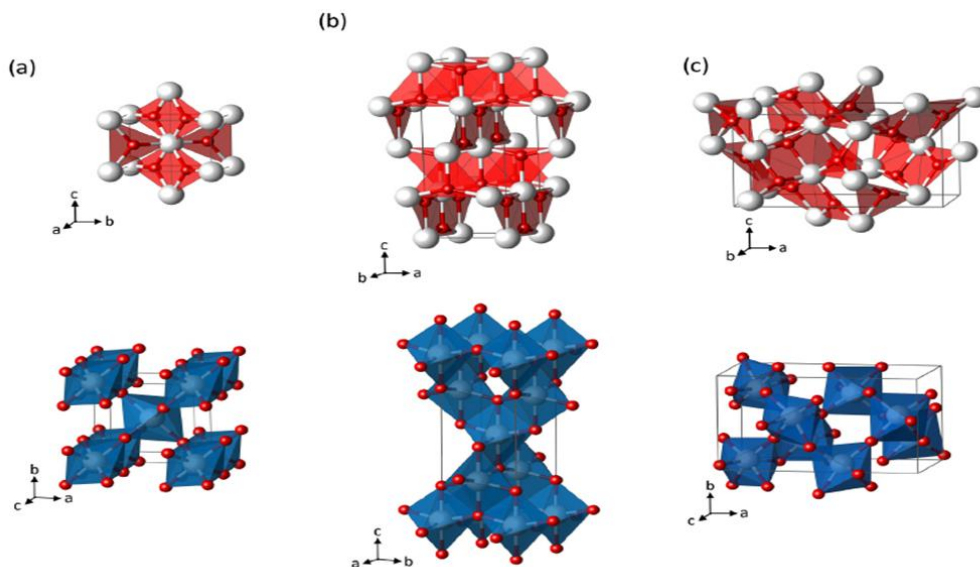


Figura 8. Células unitárias das fases: (a) rutilo (b) anatase e (c) e brookita.⁴⁵

Há vários estudos na literatura focados nas diferentes fases do TiO_2 . Por exemplo, cálculos teóricos para clusters com a estrutura Ti_nO_{2n} ($n=1-15$), mostraram que o titânio assume rapidamente um número de coordenação elevado quando n aumenta. Quando n é maior que 11, as partículas têm pelo menos um octaedro central rodeado por uma camada de superfície tetraédrica, bipiramidal trigonal e piramidal de base quadrada.⁴⁶ Em outro trabalho, foi demonstrada a dependência da estabilidade da fase anatase com a pressão, sendo observado que cristalitos menores são mais resistentes à pressão.⁴⁷ De acordo com estudos teóricos, a passivação da superfície também afeta a morfologia e estabilidade de fase do cristal. A passivação através da hidrogenação induz mudanças significativas na fase rutilo, mas não na fase anatase. No entanto, há uma dependência da morfologia / formato das nanopartículas de TiO_2 tanto na fase anatase quanto rutilo (Figura 9) com a fração de H e O contida no adsorbato, a qual pode ser monitorada através de medidas de pH.

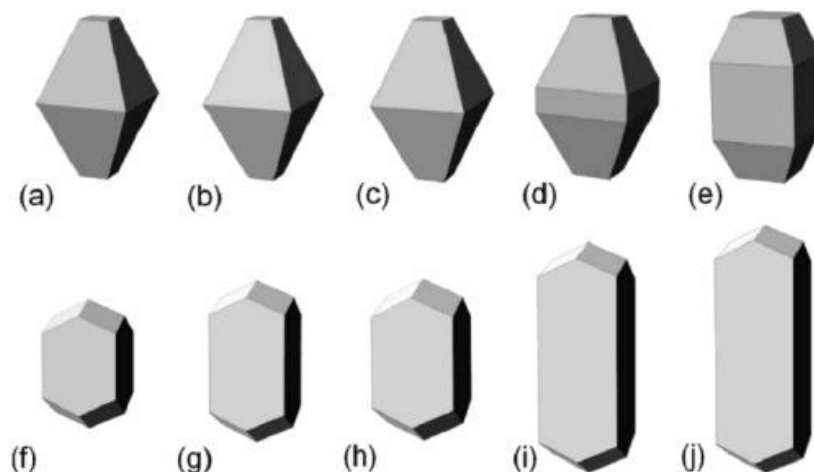


Figura 9. Morfologia prevista para anatase (em cima) e rutilo (em baixo) com a, f) hidrogenação da superfície; b, g) adsorbatos na superfície ricos em hidrogênio; c, h) superfícies hidratadas; d, i) adsorbatos pobres em hidrogênio; e, j) superfícies oxigenadas.⁴⁸

2.2.3. Estabilidade Termodinâmica do TiO₂

Normalmente a fase anatase é a fase mais produzida através de rotas hidrotérmicas, contudo, em alguns processos é observada a formação de pequenas quantidades de brookita e/ou rutilo. De acordo com a literatura, a fase rutilo é a termodinamicamente mais estável e as fases brookita e anatase podem ser transformadas irreversivelmente em rutilo.^{49,50} Trabalhos experimentais descritos na literatura mostram que essa estabilidade apresenta dependência com o tamanho da nanopartícula. É observado que em partículas menores que 10 nm a fase mais estável é a anatase, para tamanhos entre 11-35 nm a fase mais estável é a brookita e acima de 35 nm é a fase rutilo. Devido a esta relação entre a estabilidade da fase polimórfica com o tamanho de cristalito, nanopartículas na fase anatase são raramente obtidas com tamanhos maiores que 35 nm enquanto nanopartículas de TiO₂ na fase rutilo são raramente observadas com dimensões menores que 35 nm. A explicação para essa dependência vem da relação entre a contribuição da energia de superfície e a energia do bulk do material, para a estabilidade do sistema. A diminuição do tamanho resulta em um aumento da razão superfície/volume tornando a energia superficial um fator mais importante para a energia termodinâmica total da partícula.

Ao aquecer concomitantemente o TiO₂ durante a formação do grão, verifica-se que ocorrem as seguintes transformações: anatase para brookita para rutilo, brookita para anatase para rutilo e brookita para rutilo. Estas sequências de transformações demonstram que há um balanço energético muito próximo em função do tamanho da partícula. As entalpias de

superfície das três fases são suficientemente diferentes que podem fazer com que as fases brookita ou anatase sejam termodinamicamente estáveis em partículas pequenas.

2.2.4. Defeitos de Superfície

Discutindo-se semicondutores aplicados em dispositivos fotoeletroquímicos, um fator que deve ser ponderado é a recombinação de cargas que ocorrem na superfície do material devido à defeitos superficiais na estrutura do semicondutor. Especificamente no TiO_2 , observa-se principalmente defeitos dos tipos intersticiais, majoritariamente relacionados à átomos de Ti, e de vacância, majoritariamente relacionados à átomos de O, que servem como *trapping states*, ou seja, regiões de aprisionamento de cargas, para o par elétron-buraco, criando assim regiões passíveis de recombinação de cargas. Outro efeito superficial que contribui com este fenômeno é a quebra de simetria cristalina na superfície, devido à formação de espécies hidroxila.⁵¹ Em virtude disto, estudos baseados em espectroscopia de fotovoltagem de superfície mostram que a densidade de estados de superfície nas nanopartículas de TiO_2 são dependentes dos detalhes dos métodos de preparação.⁵² As nanopartículas de TiO_2 preparadas a partir de soluções básicas possuem mais estados de superfície do que aquelas preparadas a partir de soluções ácidas. No entanto, espécies do tipo Ti^{4+}OH podem aprisionar elétrons, na forma Ti^{3+}OH , agindo como centro de recombinação de cargas, e por consequência, diminuindo a eficiência de fotoconversão do dispositivo. Pode ainda ocorrer a formação de espécies radiculares provenientes de oxigênios em ponte e de hidroxilas terminais. Estas espécies servem como *trapping states* de buracos, e também formam pontos passíveis de recombinação de cargas.^{53,54} Uma maneira de se diminuir esse efeito de recombinação de pares é a passivação de defeitos superficiais, que pode ser feita através da deposição de outro semicondutor, dopagens, co-dopagens, utilização de compósitos carbonados, camadas finas de materiais isolantes e a utilização de estruturas *core/shell*.⁵⁵

2.3. MATERIAIS ISOLANTES

Estudos recentes demonstraram que finas camadas de materiais isolantes sobre a superfície de semicondutores são capazes de passivar defeitos superficiais, além de diminuir o efeito da quebra de simetria cristalina, diminuindo, portanto, a formação de *trapping states* relacionados a esses defeitos, e conseqüentemente, diminuindo a taxa de recombinação de pares elétron-buraco, melhorando a eficiência de fotoconversão.⁵⁶ Neste contexto, destaca-se a sílica que é um material dielétrico muito estudada devido sua facilidade de preparação e variedade de aplicação na indústria. Adicionalmente, Theuring e

colaboradores⁵⁷ demonstraram que a utilização deste material em células solares melhora o aprisionamento da luz, de forma semelhante à de nanopartículas plasmônicas de prata.

Durante a preparação da camada isolante de sílica, deve-se controlar a espessura para que haja melhoras nas respostas fotoelétricas do TiO₂. A literatura demonstra a deposição de camadas de sílica partindo-se da solução alcoólica de seu precursor orgânico. No entanto, sabendo-se que nanopartículas de sílica tem sua síntese amplamente descrita e discutida na literatura, sendo a principal rota sintética o método de Stöber,⁵⁸ e que através de modificações neste método pode-se sintetizar nanopartículas de diferentes tamanhos,⁵⁹ a síntese de estruturas *core/shell* de TiO₂ e SiO₂ se torna uma alternativa viável de interesse para DSSC's.

2.4. ESTRUTURAS CORE/SHELL

Estruturas *core/shell* são essencialmente estruturas compostas de um núcleo (*core*) que se encontra recoberto por uma casca (*shell*). O *core* e o *shell* podem ser constituídos de diferentes materiais ou do mesmo material com estruturas diferentes.⁶⁰ A disposição de diferentes materiais em camadas, permite a combinação de maneira efetiva de propriedades específicas de cada material, sem a interferência de propriedades indesejáveis para as devidas aplicações.

Por permitir a utilização de diversos materiais para a criação destas estruturas, podem-se formar materiais *core/shell* com diferentes formas e propriedades.⁶¹ Algumas das formas mais comuns são apresentadas na Figura 10, que ilustra por exemplo um *core* formado à partir de uma única esfera (Figura 10a) ou de agregados de pequenas esferas (Figura 10b), sendo ainda possível ter um pequeno *core* móvel (Figura 10c). A estrutura do *shell* pode ser feita de uma camada contínua (Figura 10a-c) ou de pequenas esferas conectadas (Figura 10d-f). Estruturas mais complexas também podem ser obtidas através da incorporação de pequenas esferas no *shell* (Figura 10g), com múltiplos *shells* (Figura 10h) ou com *shells* porosos (Figura 10i).

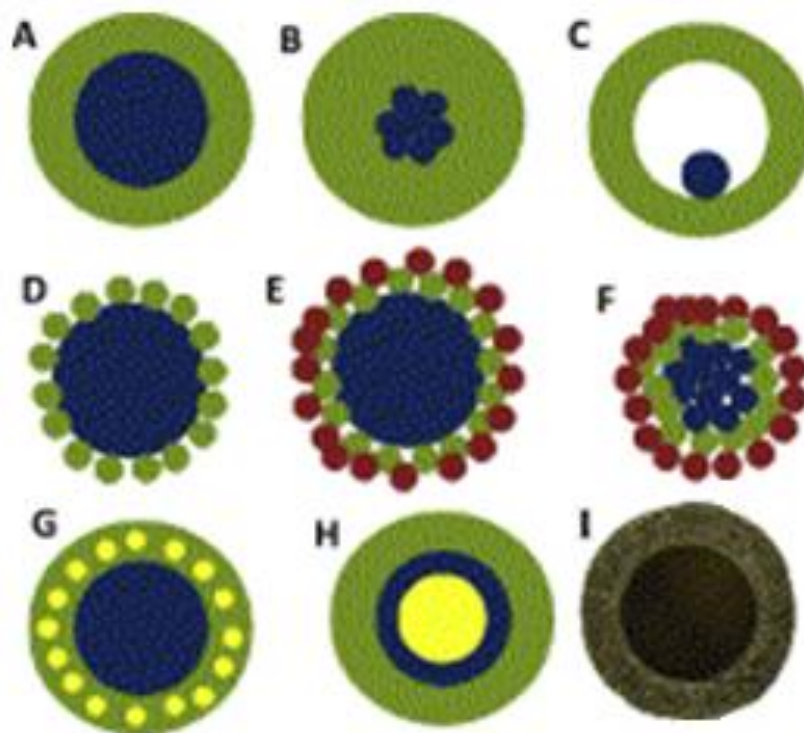


Figura 10. Figura ilustrativa de diferentes tipos de partículas com estruturas *core/shell*: (a) *core* formado de uma nanopartícula esférica, (b) *core* formado de um agregado de várias esferas pequenas, (c) *core* móvel dentro de um *shell* oco, (d) e (e) *core* esférico grande com um *shell* formado de pequenas esferas, (f) *core* formado de um agregado de várias esferas e *shell* formado de pequenas esferas, (g) *shell* contendo pequenas partículas incorporadas, (h) múltiplos *shells* e (i) *shell* porosa.⁶²

As partículas *core/shell* são sintetizadas usualmente através de processos que envolvem pelo menos duas etapas, onde sintetiza-se o *core* primeiro e o *shell* na sequência, cuja metodologia depende da natureza do *core* do *shell* e de suas morfologias. A escolha da metodologia a ser utilizada para aplicação em célula solar deve levar em consideração os níveis energéticos envolvidos, visto que a diferença entre os *Bandgaps* dos materiais constituintes do *core* e *shell* podem contribuir efetivamente para aumentar a separação dos pares elétron-buraco, diminuindo a taxa de recombinação de cargas. Essas diferenças de níveis energéticos têm sido amplamente discutidas em sistemas onde tanto o *core* quanto o *shell* são constituídos de materiais semicondutores, como demonstra a Figura 11.

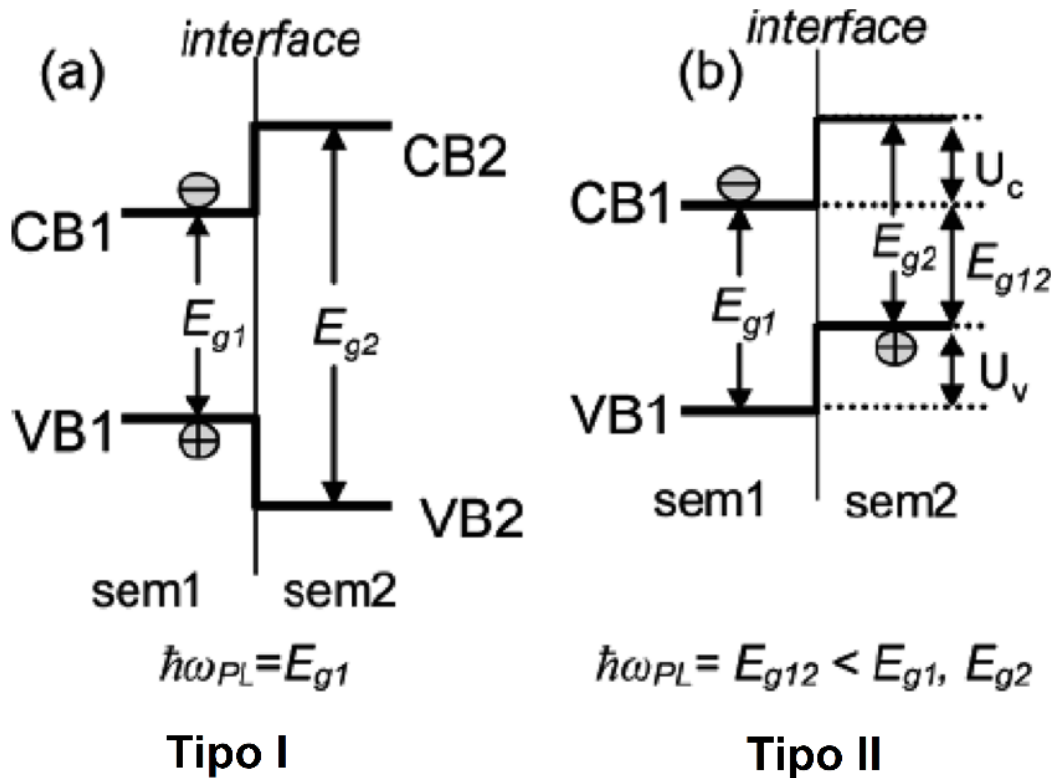


Figura 11. Diagrama de energia para estruturas *core/shell* utilizando dois semicondutores (sem1 e sem2) onde (a) um dos semicondutores (sem2) possui *Bandgap* maior que o outro e (b) ambos semicondutores possuem *Bandgaps* próximos, porém com posições deslocadas no diagrama de energia.

Estruturas *core/shell* do Tipo I (Figura 11a) em que o *Bandgap* do *core* é mais estreito que o *Bandgap* do *shell* gera um sistema de confinamento de cargas no *core* das estruturas, com o *shell* atuando como um sistema de passivação de superfície, resultando no aprimoramento das propriedades ópticas. Por outro lado, estruturas *core/shell* do Tipo I (Figura 11a) em que o *Bandgap* do *core* é maior que do *shell*, passam a ser denominados de Tipo I reverso, onde as cargas encontram-se parcialmente deslocalizadas na superfície das estruturas. A Figura 11b apresenta estruturas *core/shell* do Tipo II, onde ambos materiais possuem *Bandgap* próximos em energia, porém desalinhados no diagrama. Isso gera uma nova camada de depleção, confinando cargas diferentes em diferentes regiões da estrutura, com um portador de cargas confinado no *core*, enquanto o outro portador fica confinado no *shell*. Estes estudos sugerem que tanto a formação de *shells* de sílica sobre o *core* de TiO₂ quanto o oposto podem contribuir para o desempenho de células solares.

A utilização de um *shell* isolante em um sistema *core/shell* afeta propriedades como tamanho de cristalito, tamanho de poro e área superficial, além de diminuir os *trapping states*, e portanto a recombinação de carga. O controle da espessura do *shell* é de extrema

importância, pois filmes muito espessos podem isolar completamente o *core* semiconductor, bloqueando transferência de elétrons entre as partículas. Por outro lado, *shells* suficientemente finos permitem que ocorra apenas a passivação dos defeitos de superfície, resultando em melhoras dos parâmetros elétricos.⁶³

A utilização do material isolante como *core* e um semiconductor como *shell* pode influenciar a mobilidade de carga na superfície da nanoestrutura, podendo afetar o desempenho da célula solar. Adicionalmente, os materiais isolantes podem servir como moldes para a síntese de nanopartículas do material semiconductor, diminuindo a temperatura e energia necessários para a cristalização do mesmo. Concomitantemente, suas propriedades ópticas, como índice de refração, auxiliam no espalhamento e aprisionamento de luz dentro dos dispositivos, aumentando a eficiência de fotoconversão do material.⁶⁴

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ PARA O CORE

Nanopartículas de TiO₂ foram preparadas seguindo-se a metodologia descrita na literatura,⁶⁵ utilizando 15,64 mL de isopropóxido de titânio 97 %, onde foi adicionado gota-a-gota 5,72 mL de uma solução de ácido acético glacial a temperatura ambiente, sob vigorosa agitação por 15 minutos. Esta solução foi vertida em 72,5 mL de água, sob agitação, resultando na formação de um precipitado branco. Após 1 hora de agitação, adicionou-se, por gotejamento, 1 mL de ácido nítrico 63% (HNO₃ 63%) à solução, que foi então aquecida a 78°C por 2 horas, sob forte agitação para que ocorresse a peptização.

Este procedimento permite o crescimento de nanopartículas com cerca de 20 nm de diâmetro através de um sistema de autoclave à 250°C por 12 horas. Durante esse processo ocorreu a sedimentação das nanopartículas e para redispersá-las adicionou-se 0,6 mL de HNO₃ 63%, levando para um ultrassom de ponteira de 450 W por 30 ciclos de 2 segundos. A solução obtida foi centrifugada e lavada três vezes com etanol anidro para remover todo o excesso de ácido e água. Após estes ciclos de centrifugação, obteve-se um precipitado TiO₂ que foi mantido em etanol contendo traços de água (40% em massa de TiO₂). Essa amostra foi dividida em 4 alíquotas que foram tratadas termicamente sob 25°C, 500°C, 600°C e 800°C.

3.2. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SiO₂ DE 10 nm PARA O CORE

Nanopartículas de sílica de 10 nm foram sintetizadas através de uma adaptação ao método de Stöber,⁵⁹ onde 0,5 mL de TEOS (do inglês *tetraethyl orthosilicate*) foi adicionado em 11,68 mL de etanol absoluto em banho de ultrassom e mantida por 10 min, após este período foi adicionado 12,6 mL de água Milli-Q. Após 90 minutos de agitação adicionou-se 27,87 mL de NH₄OH 33% e a mistura foi mantida em banho de ultrassom por 3 horas, resultando num precipitado branco. A solução obtida foi centrifugada e lavada três vezes com etanol anidro para remover todo o excesso de base e água. O etanol utilizado nas lavagens foi removido por evaporação, resultando em um pó branco que foi finamente triturado em um graal de ágata. Essa amostra foi dividida em duas alíquotas que foram tratadas termicamente à 25° e 1000°C.

3.3. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SiO₂ DE 70nm PARA O CORE

Nanopartículas de sílica de ca. de 70 nm foram obtidas seguindo o método de Stöber, onde 5 mL de TEOS foi adicionado em 30 mL de etanol Absoluto em banho de ultrassom por 10 min, após este período, foi adicionado 1 mL de água Milli-Q. Após 90 minutos de agitação adicionou-se 2 mL de NH₄OH 33% e a mistura foi mantida em banho de ultrassom por 3 horas, resultando num precipitado branco. A solução obtida foi centrifugada e lavada três vezes com etanol anidro para remover todo o excesso de base e água. Após este processo, removeu-se o solvente, por evaporação, resultando em um pó branco que foi finamente triturado em um graal de ágata. Essa amostra foi dividida em duas alíquotas que foram tratadas termicamente à 25° e 1000°C.

3.4. SÍNTESE DAS ESTRUTURAS CORE/SHELL DE TiO₂/SiO₂

A síntese do *core/shell* de TiO₂/SiO₂ foi realizada através de um sistema de deposições sucessivas de dopamina e PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenodioxítiofeno)-poli(estireno sulfato)) na superfície do TiO₂, permitindo a condensação de uma solução alcoólica de TEOS em presença de NH₃. Partindo-se das dispersões de TiO₂ em etanol, previamente sintetizadas (segundo o método descrito na seção 3.1, com *cerca* 40 % em massa), lavadas, centrifugadas e tratadas termicamente, adicionou-se 1 mL de cloridrato de dopamina e deixou-se agitando vigorosamente, em um recipiente de Teflon, por 1h. Após este período a solução foi centrifugada e lavada com etanol absoluto três vezes, para remoção do excesso de dopamina. Adicionou-se então 1 mL de PEDOT-PSS sob agitação em copo de Teflon por 1h, após este período a solução foi centrifugada e lavada com etanol absoluto três vezes, para se remover o excesso de PEDOT-PSS. Adicionou-se então 19,21 mL de TEOS e deixou-se agitar por 10 min, seguindo da adição de 119,79 mL de NH₄OH 33%, permanecendo sob agitação por 24 h. Após este período a solução foi centrifugada e lavada com etanol absoluto três vezes, para se remover o excesso de base do meio, dividida em duas alíquotas e tratadas termicamente à 25°C e 1000°C.

3.5. SÍNTESE DAS ESTRUTURAS CORE/SHELL DE SiO₂/TiO₂

Partindo-se das dispersões de nanopartículas de SiO₂ previamente (sintetizadas segundo os métodos descritos nas seções 3.2 e 3.3), lavadas, centrifugadas e tratadas termicamente, adicionou-se 0,6 mL de isopropóxido de titânio, 3 mL de etanol anidro e 1,5 mL de trietilamina, resfriando a solução à 5 °C sob agitação vigorosa por 6 h. Observou-se que a solução se torna mais opaca e espessa com o passar do tempo. Após este período, a

solução é lavada e centrifugada para a remoção de excesso de reagentes e posteriormente seca à 100 °C, dividida em quatro alíquotas e tratada termicamente por 12h à 25°C, 500 °C, 600 °C ou 800°C.

3.6. PREPARO DAS PASTAS DAS ESTRUTURAS *CORE/SHELL*

Preparou-se uma solução com 5,6 % de etil-celulose 5-15 mPAS, 4,4 % de etil-celulose 30-60 mPAS, solubilizados em 2,145 mL de etanol anidro. Após a total solubilização das etil-celulose, adicionou-se 7,9 mL de tolueno a esta solução, que foi posteriormente adicionada a uma solução previamente preparada e homogeneizada contendo 25% em massa do *core/shell*. Em seguida, foram adicionados 65 % de terpineol, agitando a pasta obtida em ultrassom à 40°C até se tornar bem viscosa.

3.7. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Análises por difratometria de Raios-X foram realizadas utilizando-se um equipamento Siemens D-500 com geometria Bragg-Brentano com um tubo de radiação K_{α} Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), com varredura angular de 10° para 80° (2 θ) utilizando uma fenda divergente de 1° e uma fenda de recepção de 0,15°.

Análises de Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) foram realizadas utilizando-se um equipamento Bruker, modelo Alpha-P. Os espectros de infravermelho foram coletados na faixa de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} .

3.8. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

A caracterização óptica das estruturas foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro Uv-Vis Shimadzu UV-2450 em modo de Reflectância Difusa, fazendo uma varredura do espectro entre 280 nm e 800 nm. Através destas análises pode-se obter os *Bandgaps* das diferentes estruturas *core/shell* sintetizadas.

3.9. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

O tamanho e a morfologia das nanopartículas foram caracterizados através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), em um equipamento Libra Zeiss 120 kV.

3.10. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E FOTOELETROQUÍMICA

As propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas das estruturas foram avaliadas através de análises de voltametria linear, cronopotenciometria e impedância. As medidas foram realizadas em um potenciostato da marca AUTOLAB modelo PGSTAT 100N, em um intervalo de potencial entre +0,45 V e $V_{oc} + 0,1$ V, a uma velocidade de varredura de 10 mV/s. As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas em um simulador solar da marca Newport modelo 69911 e 67005, com uma lâmpada de xenônio (Xe) da marca Oriel. A potência luminosa utilizada foi de 100 mW/cm^2 (1 sol) calibrado com uma célula de silício padrão. Para simular o efeito filtro da atmosfera terrestre foi utilizado um filtro AM1.5 da marca Newport.

3.11. MONTAGEM DO ELETRODO

Devido a necessidade de uma superfície condutora e extremamente limpa para servir como base para a pasta de TiO_2 , utilizou-se placas de vidro (1,5 cm x 1,6 cm) recobertas com um filme fino de óxido de índio dopado com flúor (FTO) que foram submetidas a um rigoroso processo de limpeza, imergindo os substratos em uma solução de água e detergente por 1 hora a 60°C em banho de ultrassom UNIQUE, modelo USC-1600A de $135 \text{ W}_{\text{RMS}}$, seguido por lavagens com água destilada, etanol e acetona, sendo secos em uma estufa à 50°C para a evaporação dos solventes de limpeza. Depois de evaporada a acetona, o substrato foi exposto a uma lâmpada de luz ultravioleta de 200 W por 30 minutos. Finalizada a etapa de limpeza, o substrato foi imerso em uma solução alcoólica de TiCl_4 40 mM, a 70°C por 30 minutos para a formação de uma fina camada adesiva de TiO_2 , que foi posteriormente lavada com etanol anidro visando retirar qualquer excesso de TiCl_4 que ainda estivesse na superfície do substrato. Esta camada foi então sinterizada à 400°C em um forno tubular por 30 minutos.

As pastas preparadas com as amostras foram depositadas por serigrafia, sobre a superfície de FTO limpa. Após a deposição, esperou-se 10 minutos para que houvesse o nivelamento do filme obtido e então o substrato foi depositado sobre uma chapa de aquecimento a temperatura de 125°C por 10 minutos para que houvesse a evaporação dos solventes contidos na pasta. Após este período, repetiu-se a deposição de uma segunda camada de pasta e aquecimento a 125°C por 10 minutos. O substrato foi levado ao forno e aquecido lentamente a 450°C , para haver a remoção dos compostos orgânicos, sinterização do filme. Após a sinterização do filme, foi realizada uma nova imersão do substrato na solução de 40 mmol.L^{-1} de TiCl_4 a 70°C por 30 minutos, para que houvesse o aumento da

rugosidade do filme. O eletrodo foi então lavado novamente com etanol anidro, para a remoção de excesso de TiCl_4 , e levado ao forno a 400°C por 30 minutos. O filme sinterizado foi então imerso na solução do sensibilizador Di-tetrabutil amônio cis-bis(isotiocianato) bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutênio(II) (N719) por 24 horas para a adsorção do corante na superfície do eletrodo.

4. RESULTADOS

4.1. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

4.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Através de microscopia eletrônica de transmissão, pode-se obter várias informações sobre o material como morfologia, cristalinidade e diferença de fases. Essas últimas podem ser observadas através do contraste na imagem, que é diretamente afetado por essas propriedades, bem como pelo número atômico dos materiais analisados.⁶⁶ A Figura 12 (a) mostra uma micrografia das nanopartículas de TiO_2 obtidas através da metodologia descrita na seção 3.1 e nas e Figura 12 (b) e (c) estão apresentadas as imagens das nanopartículas de SiO_2 sintetizadas pelos métodos descritos em 3.2 e 3.3, respectivamente. Pode ser observada pouca variação de contraste devido à composição dos materiais, o que serve como indicativo que as amostras são provenientes de materiais puros. Adicionalmente, através destas imagens verifica-se a obtenção de nanopartículas de TiO_2 com aproximadamente 18 nm de diâmetro e estreita distribuição de tamanho (Figura 12a). Já a Figura 12 (b) nos mostra nanopartículas de SiO_2 de aproximadamente 10 nm, entretanto, a sua síntese não possui uma distribuição de tamanhos seletiva como pode ser observado pela presença de partículas muito maiores nas bordas da imagem. A Figura 12 (c) apresenta nanopartículas de SiO_2 de 70 nm, em média, com estreita distribuição de tamanhos.

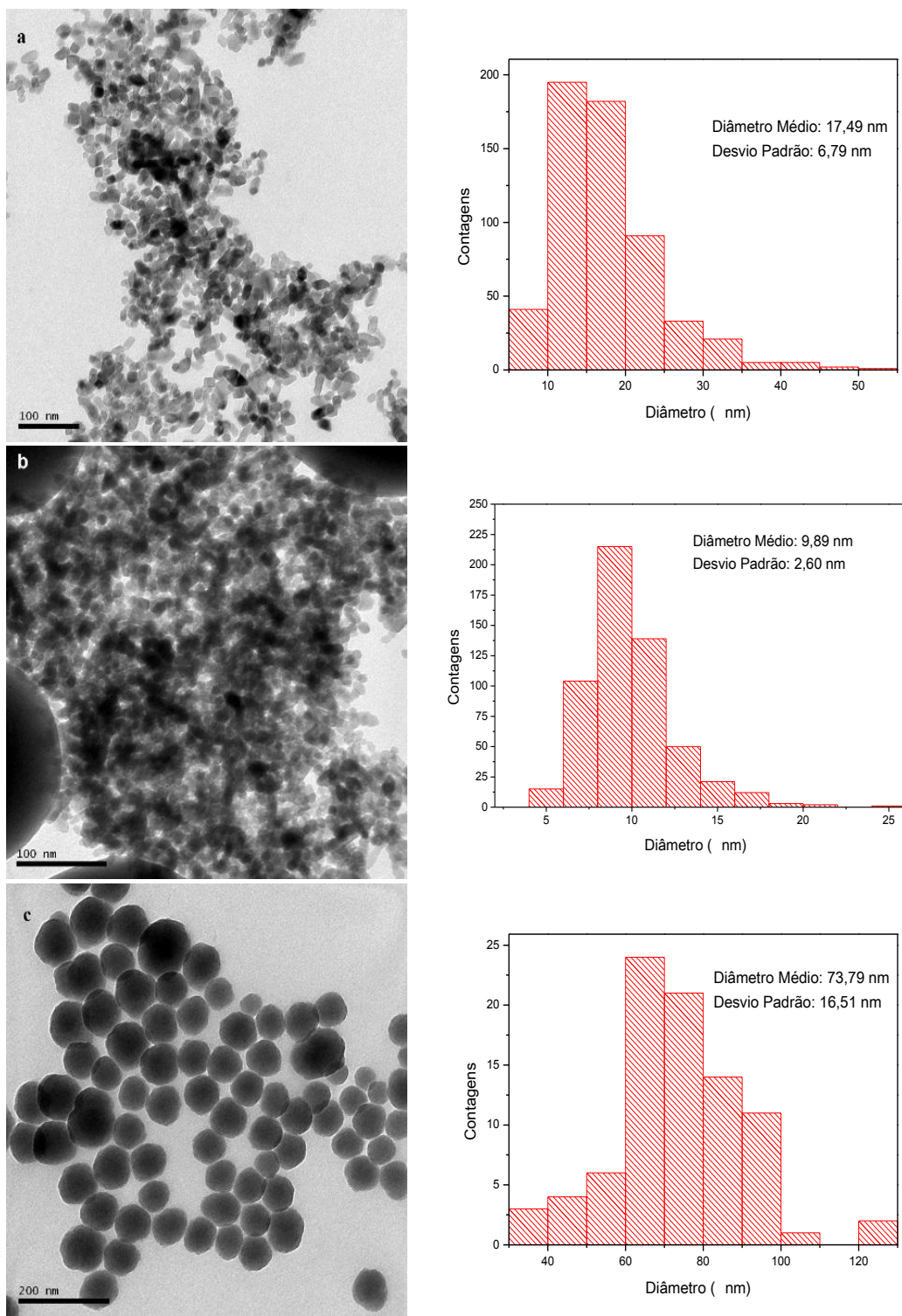


Figura 12. Imagens obtidas por TEM das nanopartículas de (a) TiO₂ sob magnificação de 200K, (b) SiO₂ de 10 nm sob magnificação de 300K e (c) SiO₂ de 70 nm sob magnificação de 150K e seus histogramas de distribuição de tamanho.

As maiores partículas de SiO₂ observadas na Figura 12 (b) foram separadas por centrifugação e podem ser observadas na Figura 13 (a). Estas partículas tem diâmetros entre

cerca 200-250 nm. Aumentando a magnificação da imagem, Figura 13 (b), podemos observar detalhes da superfície como a elevada rugosidade, o que aumenta consideravelmente a área superficial da estrutura. A presença destas grandes partículas não deve afetar negativamente a eficiência da célula solar, uma vez que a literatura mostra vários trabalhos onde sistemas *core/shell* constituídos de partículas com *core* de SiO₂ com aproximadamente 240 nm resultam em aumento de eficiência de fotoconversão, devido à efeitos de espalhamento da luz dentro do dispositivo.⁶⁴

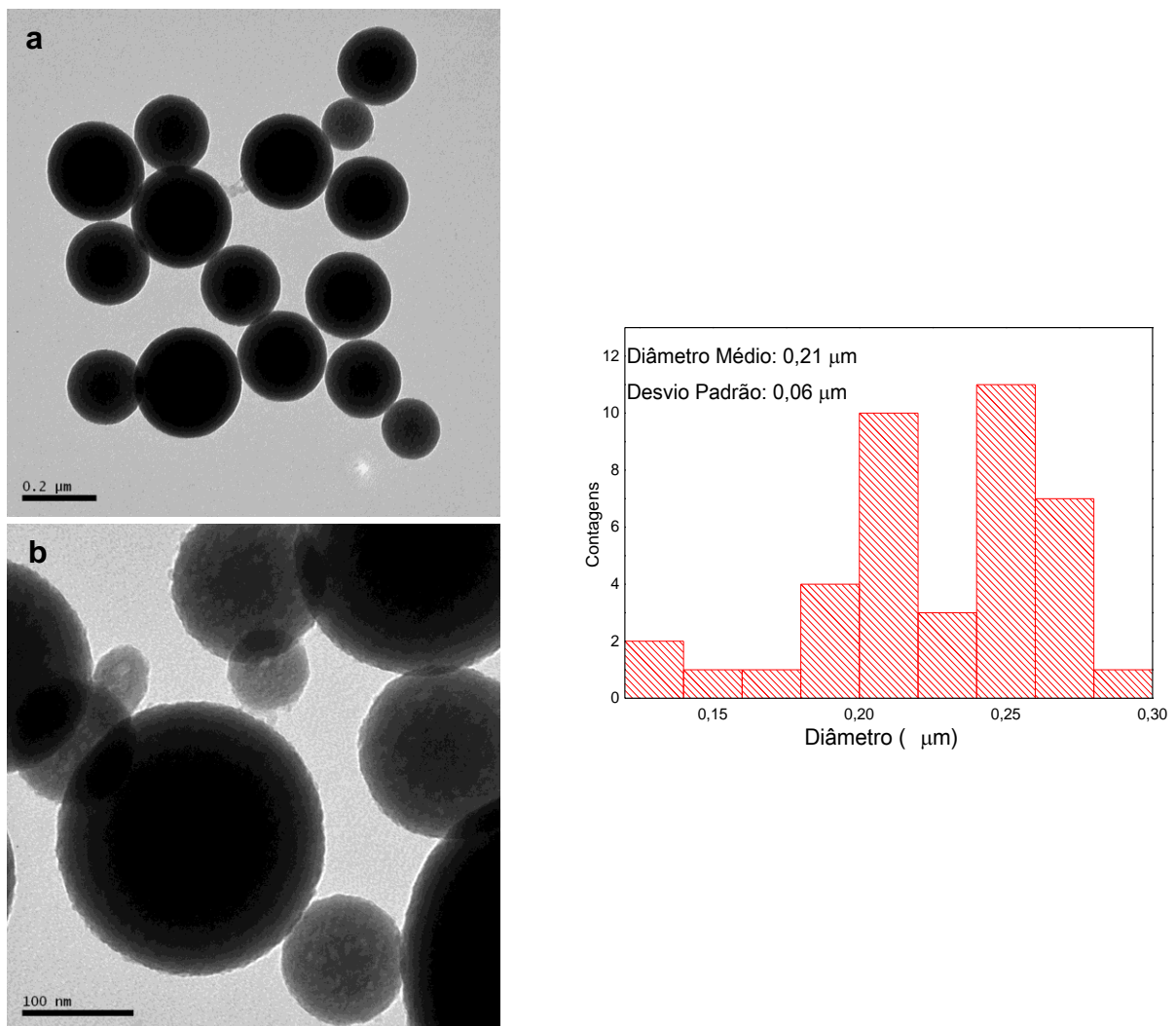


Figura 13. Imagens obtidas por TEM das Nanopartículas de SiO₂ após separação sob magnificação de (a) 100K e (b) 300K.

Devido ao seu comportamento semicondutor, energia de gap e posição energética da banda de valência e da banda de condução, e sua atividade catalítica, filmes e nanoestruturas de TiO₂ tem sido eficientemente empregadas em fotocatalise, *water splitting*, fotodegradação de polímeros e em células solares.⁶⁷⁻⁷⁶ Contudo esta forte atividade catalítica também degrada moléculas orgânicas que se adsorvem na sua superfície, que é um efeito indesejado quando se trabalha com células solares sensibilizadas por corantes orgânicos.

Adicionalmente, a presença de defeitos na superfície do TiO₂ resulta em aprisionamento de elétrons que foram fotoexcitados no corante e injetados na banda de condução do TiO₂, resultando em perda de eficiência nas células solares. Um terceiro fator a ser levado em consideração é que nanopartículas de TiO₂ com grande área de superfície não são termicamente estáveis e perdem área quando submetidas a elevadas temperaturas, como as temperaturas necessárias para obtenção das fases cristalinas anatase ou rutila e as temperaturas necessárias para sinterização das partículas na formação de um filme mesoporoso.^{77,78} Com o objetivo de resolver estes problemas, nanopartículas de TiO₂ tem sido encapsuladas com finas camadas de SiO₂. No caso da redução de área, o *shell* de sílica serve como suporte mecânico reduzindo os efeitos do tratamento térmico.⁷⁹⁻⁸⁴

Nas Figura 14 (a) e (b) pode ser observado as nanopartículas *core/shell* de TiO₂/SiO₂. Nestas imagens pode-se observar um contraste relativo ao número atômico, denotando diferença de composição entre o *core* e o *shell* na partícula. De acordo com estas imagens, verifica-se que a síntese permite a obtenção de nanoestruturas com estreita distribuição de tamanho. Através da Figura 14 (b), verifica-se que os *cores* de TiO₂ possuem cerca de 20 nm de diâmetro, enquanto os *shells* de SiO₂ possuem espessura de aproximadamente 5 nm. Como demonstrado por Tong, Hui *et al*,⁶³ a espessura do *shell* de SiO₂ é determinante para a manutenção dos parâmetros elétricos e estruturais do semicondutor que forma o *core*. Os autores observaram que nos sistemas *core/shell* com *shells* mais espessos, a resposta fotoeletroquímica foi menor e a proporção ideal de SiO₂ para TiO₂ nas amostras foi de 10 a 20%. Essa proporção também é favorável aos parâmetros estruturais do TiO₂, contribuindo para a formação de cristalitos menores e com maior área superficial específica.

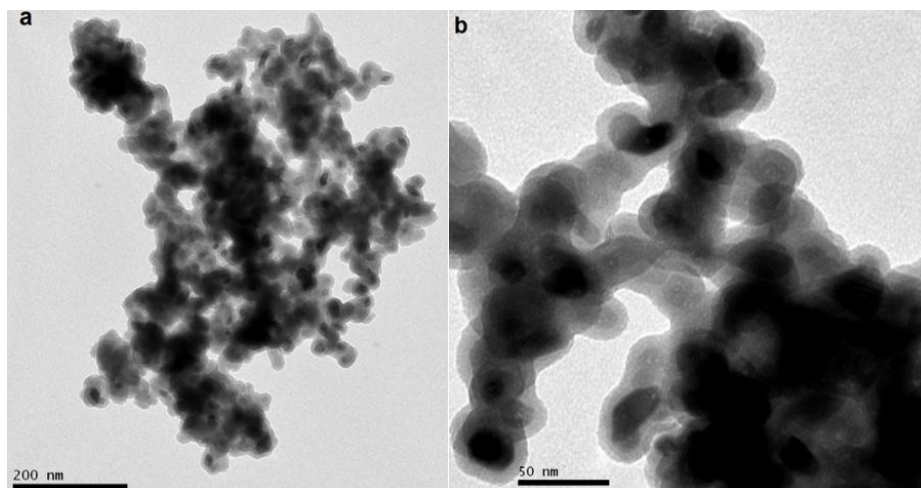


Figura 14. Imagens obtidas por TEM das estruturas *core/shell* de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sob magnificações de (a) 150K e (b) 500K.

Na Figura 15 são mostradas as estruturas *core/shell* de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. As partículas apresentam formato esférico bem definido, seguindo as características do *core* de SiO_2 (ver Figura 13). Na Figura 15 (b) podemos observar a presença de partículas com dois diâmetros médios, como descritos na discussão da Figura 13. Na Figura 15 (c) pode ser observada a formação de uma superfície rugosa, devido a formação de *shell* de TiO_2 sobre o *core* de SiO_2 .

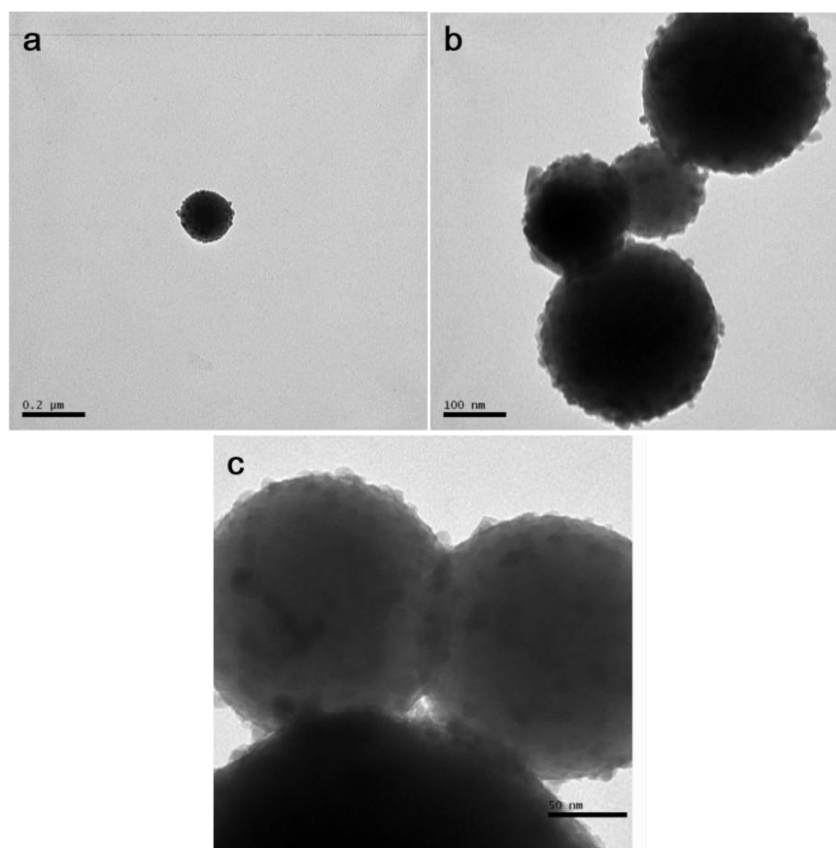


Figura 15. Imagens obtidas por TEM das estrutura *core/shell* de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sob magnificações de (a) 100K, (b) 200Ke (e) 500K.

4.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

4.2.1. Difração de Raios X

Antes da obtenção das estruturas *core/shell*, as nanopartículas de SiO₂ e TiO₂ que foram utilizadas como *core*, foram submetidas a tratamento térmico a temperaturas altas o suficiente para promover transições de fase polimórfica, estes tratamentos foram realizados com objetivo de determinar se a fase polimórfica do *core* poderia afetar as propriedades do *shell*. Como *core* de TiO₂ foram utilizadas nanopartículas amorfas e tratadas termicamente a 500, 600 e 800 °C, e como *core* de SiO₂ foram utilizadas nanopartículas amorfas e tratadas termicamente a 1000°C por 12 h. Na Figura 16 (a), podem ser observados os difratogramas das amostras de TiO₂ tratadas termicamente a 500, 600, e 800 °C. Os picos característicos da fase anatase (JCPDS # 84-1286) e da fase rutila (JCPDS # 76-0649), estão atribuídos nos difratogramas. Como pode ser observado a 500 °C há somente a fase anatase, a 600 °C parte da fase anatase é convertida em rutila, e em 800 °C somente a fase rutila é observada. A diferentes fases polimórficas do SiO₂ são bem evidentes na Figura 16 (b), podendo-se observar um pico em 21,9° (JCPDS # 82-1403) característico do SiO₂ em sua forma cristobalita e o halo característico do SiO₂ amorfo.

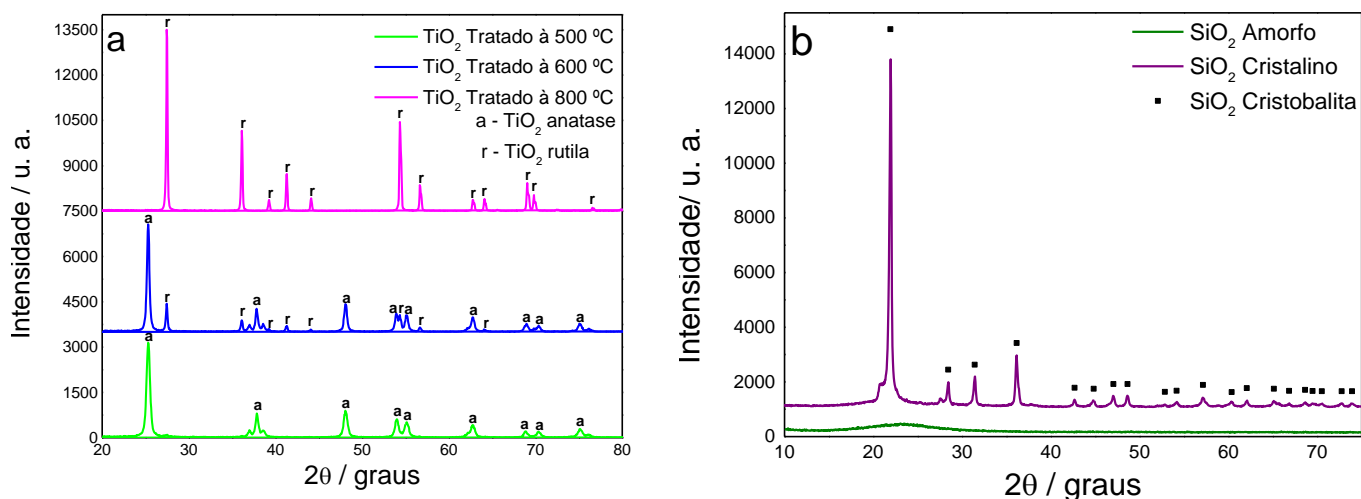


Figura 16. Difratograma das nanopartículas de (a) TiO₂ tratadas termicamente a diferentes temperaturas e (b) SiO₂ amorfo e cristalino.

Utilizando-se a equação de espaçamentos de planos para cristais com configuração tetragonal,⁸⁵ mostrada abaixo, pode-se determinar os parâmetros de rede para o TiO₂ e o SiO₂.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Equação 13}$$

Para o TiO₂, encontra-se parâmetros de rede *a* de valor 3,7854 e *c* de valor 9,5175, consideravelmente próximos aos valores descritos na carta cristalográfica (*a* = 3,7822 e *c* = 9,5023) do TiO₂ anatase. Para a fase rutila os parâmetros obtidos foram *a* com valor 4,5980 e *c* de valor 2,9609, que também se aproximam dos valores descritos na carta cristalográfica (*a* = 4,593 e *c* = 2,959). Ao calcular os parâmetros para a fase cristobalita do SiO₂, obtém-se os parâmetros de rede *a* com valor de 4,96800 e *c* com valor 6,97242, que são próximos dos valores de referência na carta cristalográfica (*a* = 4,97800 e *c* = 6,93210).

Nas Figuras 17 (a) e (b) são mostrados os DRX correspondentes às amostras com *core* de TiO₂ tratados a diferentes temperaturas e *shell* de SiO₂ amorfo. A amostra sem tratamento térmico Ti_{25°C}/Si_{25°C} apresenta apenas o halo amorfo relativo ao TiO₂ e SiO₂, enquanto a amostra tratada à 500°C (Ti_{500°C}/Si_{25°C}) apresenta os picos relativos às fases anatase em 25,3° e rutilo em 27,5° e a 600°C já não se observa a fase anatase, somente a fase rutila. É interessante observar que no DRX das nanopartículas de TiO₂ puras, à 500°C não era observada a formação da fase rutila. Portanto observa-se o efeito do *shell* de SiO₂ induzindo a transformação de anatase em rutila, em menores temperaturas. As amostras tratadas à 600°C e 800°C (Ti_{600°C}/Si_{25°C} e Ti_{800°C}/Si_{25°C}) apresentam apenas o pico relativo à fase rutilo. Quando comparado com o DRX das nanopartículas de TiO₂ puras é possível observar que a 600°C existe uma mistura das fases anatase e rutila. Não se observa picos característicos ao SiO₂, como esperado, uma vez que não houve cristalização do SiO₂ nestas estruturas.

Os difratogramas apresentados nas Figuras 17 (c) e (d) correspondem às amostras de *core* de TiO₂ tratado a diferentes temperaturas e *shell* de SiO₂ tratado à 1000°C. É importante ressaltar que nestas amostras, após depositar o *shell* de sílica sobre o *core* de TiO₂, a estrutura *core/shell* foi aquecida a 1000 °C, com objetivo de cristalizar o *shell* de SiO₂, logo devido a esta alta temperatura espera-se que todo TiO₂ esteja presente na forma de rutila. Contudo dois resultados interessantes são observados: i) não há pico de difração característico da fase cristobalita, que deveria aparecer na região dos 21,9° e ii) é observada a fase rutila na amostra Ti_{25°C}/Si_{1000°C} portanto a presença do *shell* de sílica tratada à 1000°C induz a mais fortemente a cristalização do TiO₂ anatase que o *shell* de sílica à temperatura ambiente. A não cristalização do SiO₂ pode ocorrer devido ao efeito do *core* TiO₂, aumentando a temperatura necessária

para promover a mudança de fase, que deveria ter ocorrido aos 1000°C. Considerando este resultado, não poderíamos, portanto, apresentar as amostras apresentadas nas Figuras 17c e 17d como sendo formadas por um shell cristalino de SiO₂, contudo esta nomenclatura será mantida para facilitar a identificação das amostras.

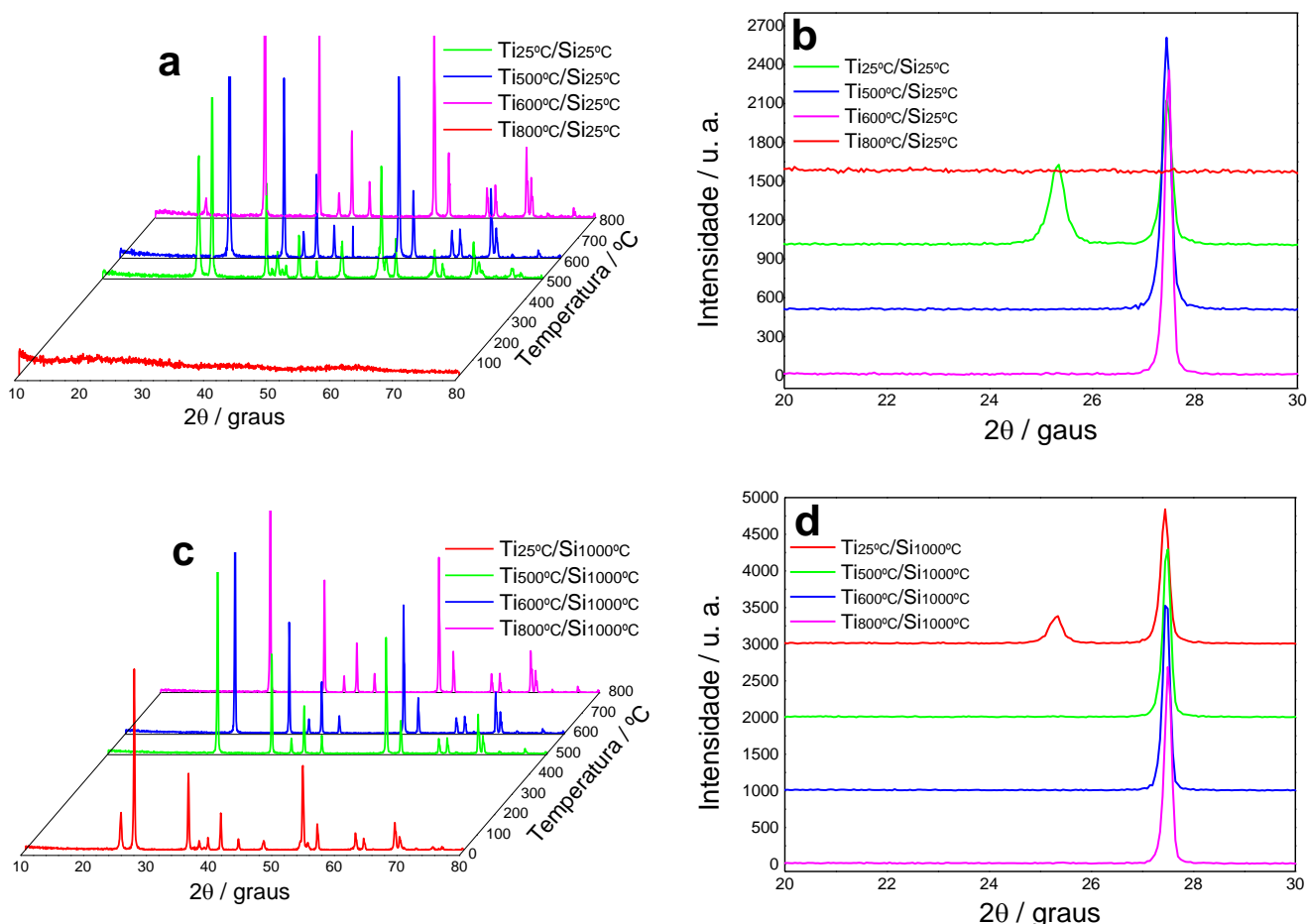


Figura 17. Difratoogramas das estruturas *core/shell* (a) *core* de TiO₂ tratado a diferentes temperaturas e *shell* de SiO₂ amorfo, e (c) *core* de TiO₂ tratado a diferentes temperaturas e *shell* de SiO₂ tratado à 1000°C. (b) e (d) apresentam as ampliações dos difratoogramas (a) e (c), respectivamente, na região onde ocorrem os picos principais das fases polimórficas de TiO₂ e SiO₂

A obtenção de estruturas *core/shell* através de rota sol-gel gera uma grande dificuldade em se controlar a espessura do *shell* de SiO₂, de maneira a garantir que esta camada seja espessa o suficiente para garantir estabilidade mecânica do *core*, proporcionar uma boa superfície de adsorção e bloquear a degradação catalítica, mas sem bloquear a transferência de carga do corante para o TiO₂. Portanto neste trabalho também foram obtidas estruturas *core/shell* onde o *core* é uma partícula de SiO₂ e o *shell* de TiO₂. O objetivo é avaliar se esta estrutura também pode reduzir a recombinação de cargas sem a necessidade de um fino controle da espessura do *shell*, já que agora o *shell* é o semicondutor e não o isolante.

Através dos difratogramas apresentados nas Figuras 18 (a) e (b) obtidos das estruturas formadas por um *core* de **SiO₂ amorfo** de 20 nm e *shell* de **TiO₂** tratado termicamente a diferentes temperaturas (25°C, 500°C, 600°C e 800°C), pode-se observar que nas temperaturas de tratamento térmico de 500°C e 600°C somente a fase anatase esta presente. Este comportamento é similar ao observado para as nanopartículas de TiO₂ puro (Figura 16) e portanto não acompanha o comportamento observado para as partículas com *core* de **TiO₂** e *shell* de **SiO₂** (Figura 17). Este resultado sugere que o *core* amorfo de **SiO₂** não afeta a estrutura do *shell* de **TiO₂**. Observa-se também o halo amorfo correspondente ao SiO₂ amorfo na região dos 20°.

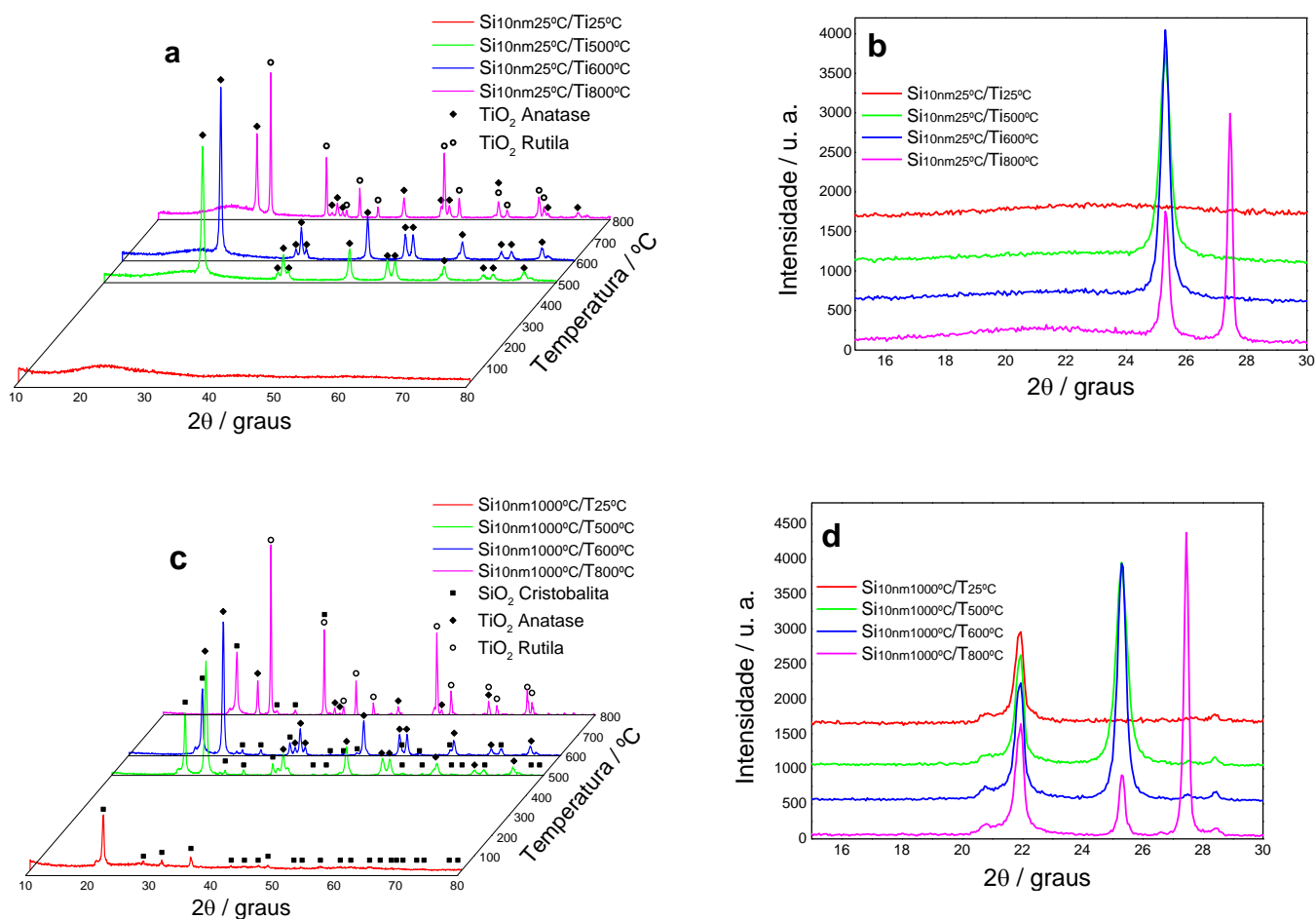


Figura 18. Difratogramas das estruturas *core/shell* (a) *core* de SiO₂ amorfo de 10 nm e *shell* de TiO₂ tratado a diferentes temperaturas, e (c) *core* de SiO₂ cristalino de 10 nm e *shell* de TiO₂ tratado a diferentes temperaturas. As Figuras 18 (b) e (d) apresentam as ampliações dos difratogramas (a) e (c), respectivamente, na região onde ocorrem os picos principais das fases polimórficas de TiO₂ e SiO₂.

Nas Figuras 18 (c) e (d) são mostrados os difratogramas correspondentes às estruturas que possuem *core* de **SiO₂ cristalino** de 10 nm e *shell* de TiO₂ tratado termicamente em diferentes temperaturas (25°C, 500°C, 600°C e 800°C). Nesta estrutura, pode ser observado o

pico característico da fase cristobalita do SiO_2 em $21,9^\circ$. É importante ressaltar que nestas amostras o tratamento termico do core de SiO_2 , aquecendo a 1000°C , foi realizada antes da deposição do **shell de TiO_2** . É interessante observar que todas as amostras *core/shell* que foram submetidas a tratamento térmico (500°C , 600°C e 800°C) apresentam os picos característicos da fase anatase do TiO_2 e mesmo a amostra tratada à 800°C apresenta ainda a fase anatase, além da fase rutilo (principal pico localizado em $27,5^\circ$). Este resultado mostra que embora o **core de SiO_2 amorfo** não afeta as propriedades do **shell de TiO_2** , o core de SiO_2 afeta retardando a transformação da fase anatase para a fase rutila. Este resultado é oposto ao observado para as estruturas com **core de TiO_2** e **shell de SiO_2** .

Foram realizados as mesmas análises para estruturas formadas por **core de SiO_2 amorfo de 70 nm** e **shell de TiO_2** tratado termicamente a diferentes temperaturas (25°C , 500°C , 600°C e 800°C). Os resultados foram similares aos obtidos para estruturas formadas por **core de SiO_2 amorfo de 10 nm** e **shell de TiO_2**

4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 19 (a) mostra o espectro de FTIR obtido do TiO_2 puro tratado termicamente a 500°C e 19 (b) mostra os espectros das amostras de SiO_2 amorfo e cristalino. Para o TiO_2 a banda observada na região entre 450 e 375 cm^{-1} é atribuída à vibração O-Ti-O do TiO_2 cristalino na fase anatase^{86,87} e o ombro em ca. 655 cm^{-1} é atribuído ao modo de vibração da ligação Ti-O-Ti.⁸⁸ Observa-se também em 3320 cm^{-1} a banda do estiramento O-H, devido à presença destas espécies na superfície do TiO_2 . Na Figura 19 (b), a intensa banda em ca. de 1082 cm^{-1} é atribuída a vibrações de estiramento assimétrico das ligações do siloxano (Si-O-Si).^{89,90} As bandas em ca. 500 e 800 cm^{-1} são atribuídas à presença dos grupos siloxanos simétricos e a banda observada em 947 cm^{-1} , no espectro do SiO_2 amorfo, é correspondente ao estiramento das ligações Si-OH.⁹¹

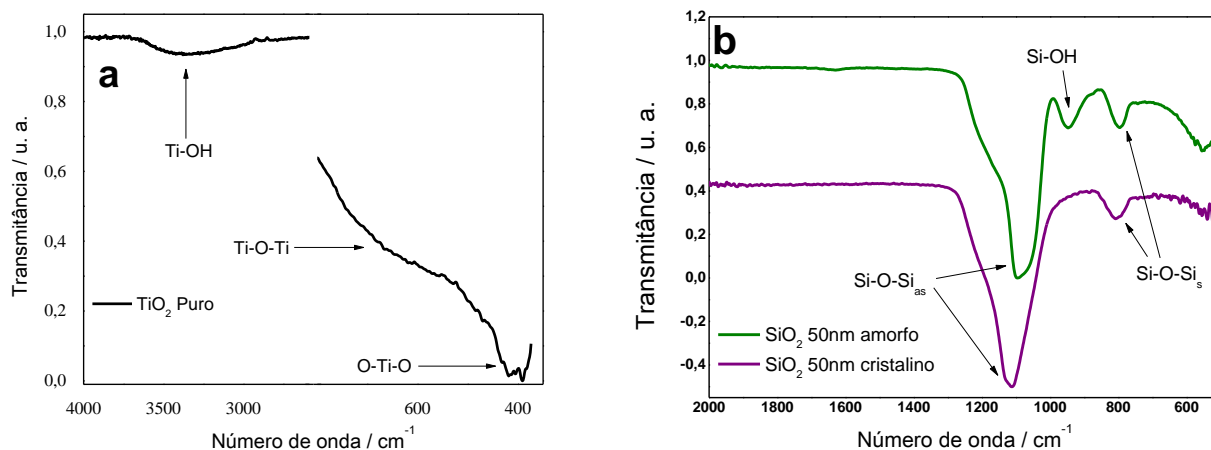


Figura 19. Espectro de Infravermelho de nanopartículas de (a) TiO_2 puro e (b) nanopartículas de SiO_2 em sua forma amorfa e cristalina.

Para tentar observar a formação da estrutura core/shell e se existem ligações do tipo Ti-O-Si na interface entre os materiais, foram obtidos espectros de FTIR das amostras *core/shell* utilizando *core* de TiO_2 tratados a diferentes temperaturas e encapsulados com **SiO_2 amorfo** (Figura 20 (a)) e após tratamento térmico à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ para cristalizar a sílica (Figura 20 (b)). Na Figura 20 (a) para as amostras formadas por um **core amorfo** e tratado termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$, pode ser observada uma intensa banda de vibração em 450 e 375 cm^{-1} , atribuída à vibração O-Ti-O e ombro em ca. 650 cm^{-1} atribuído ao modo de vibração da ligação Ti-O-Ti.⁸⁶⁻⁸⁸ Para as amostras obtidas sobre *cores* tratados termicamente a 600 e $800\text{ }^\circ\text{C}$ é observada uma sobreposição dos modos de vibração, resultando em uma larga banda entre 400 e ca. 800 cm^{-1} , que pode ser atribuída a mistura de modos de vibração de Ti-O-Ti, Si-O-Si e Ti-O-Si. Nos espectros das amostras com **core de TiO_2** tratado a diferentes temperaturas e **shell de SiO_2 tratado à 1000°C** (Figura 20 b), pode-se observar comportamento similar. Contudo os modos de vibração relativos ao SiO_2 em ca. 1093 cm^{-1} e ca. 1220 cm^{-1} são mais intensos para a amostra $\text{Ti}800^\circ\text{C}$.^{89,90}

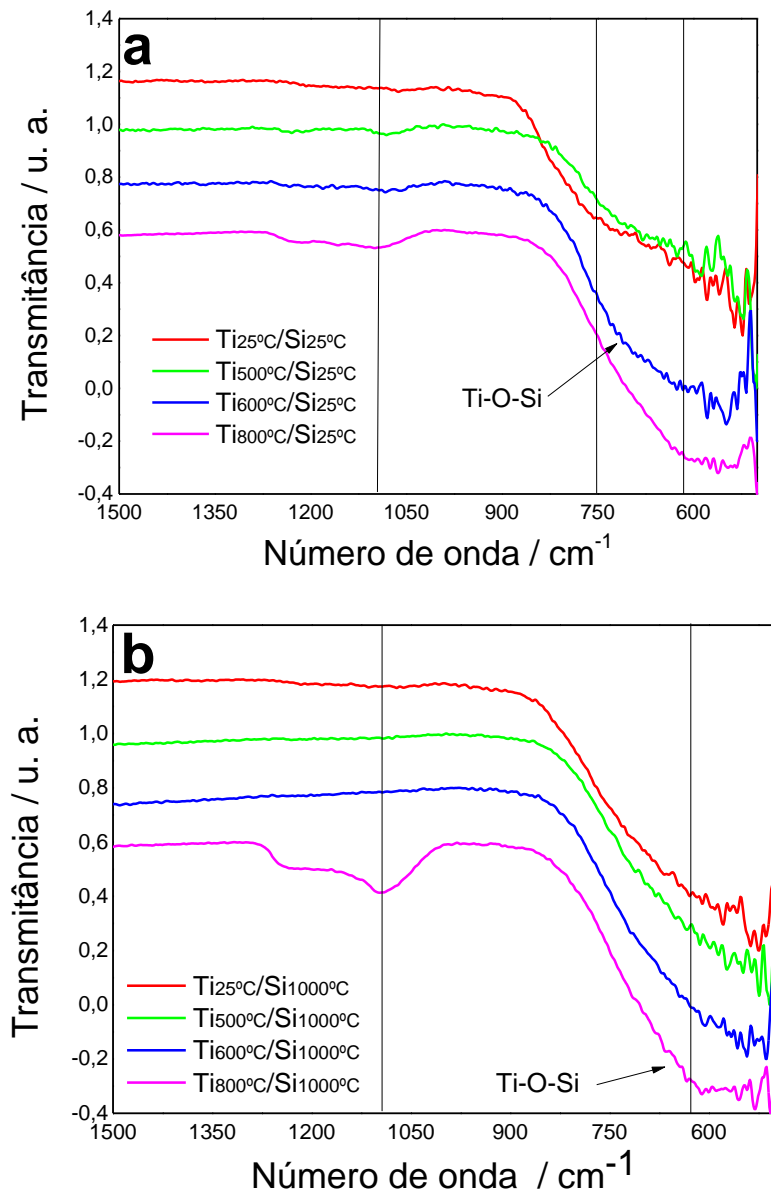


Figura 20. Espectros de Infravermelho das estruturas *core/shell* (a) *core* de TiO₂ tratado a diferentes temperaturas e *shell* de SiO₂ amorfo, e (b) *core* de TiO₂ tratado a diferentes temperaturas e *shell* de SiO₂ tratado à 1000°C.

Foram obtidas estruturas *core/shell* utilizando *cores* de SiO₂ com dois tamanhos (20 e 70 nm) para avaliar seu efeito na eficiência das células solares, uma vez que partículas maiores de SiO₂ poderiam contribuir para o espalhamento de luz no dispositivo. Na Figura 21 (a) são mostrados os espectros de FTIR das amostras que possuem ***core* de SiO₂ de 10 nm amorfo e *shell* de TiO₂** tratado a diferentes temperaturas. É possível observar que modo de vibração característico de ligações Si-O-Si em ca. de 1091 cm⁻¹ se desloca para ca. de 1120 cm⁻¹ a medida que a estrutura é aquecida de 25 até 800 °C. Este deslocamento sugere uma pequena reorganização na estrutura da amostra, que causa o deslocamento do pico, visto que este deslocamento para maiores números de onda é coerente com o aumento da

temperatura de tratamento.⁹² Na Figura 21 (b), que mostra os espectros das estruturas **com core de SiO₂ de 10 nm cristalino e shell de TiO₂** tratado a diferentes temperaturas, observamos uma diminuição na intensidade relativa dos picos atribuídos às vibrações de estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si.

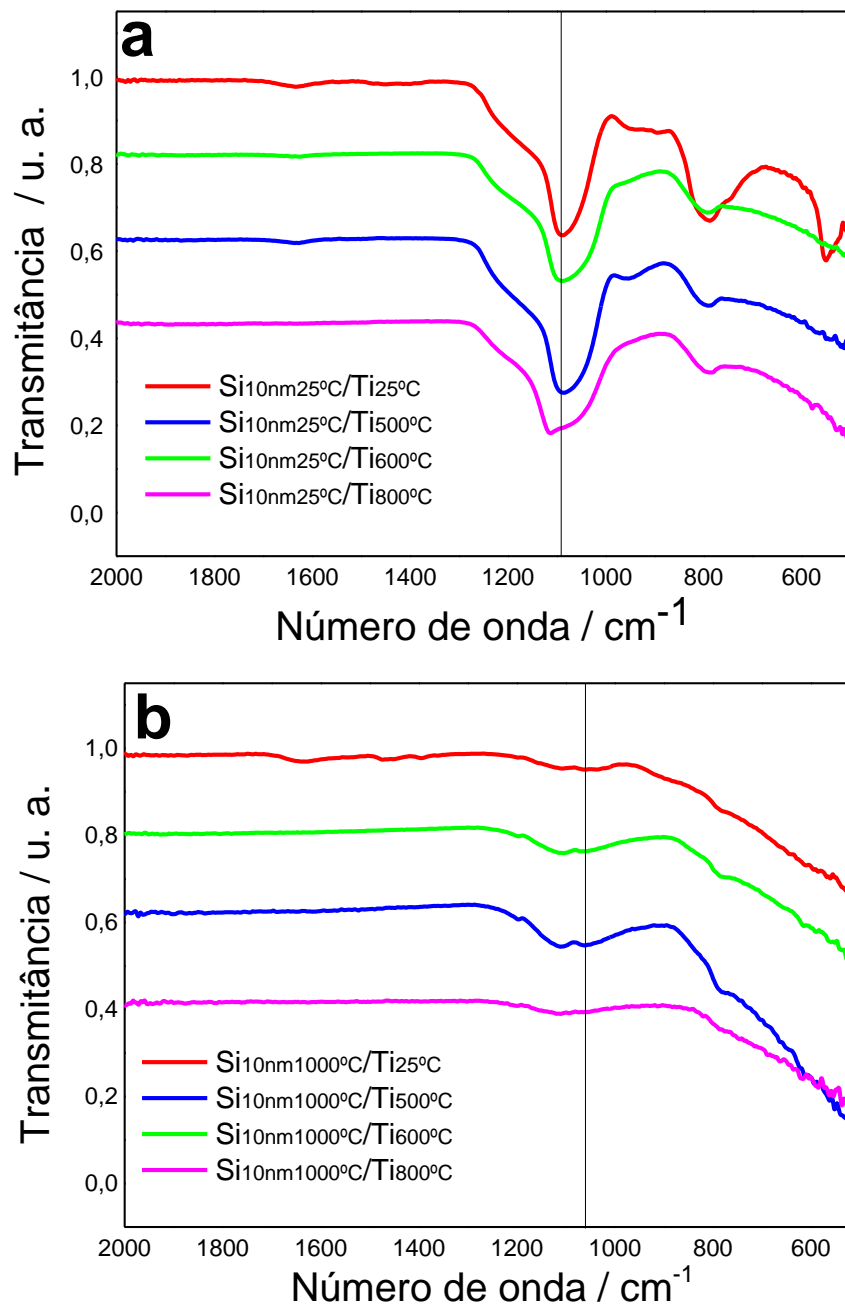


Figura 21. Espectros de Infravermelho das estruturas *core/shell* (a) *core* de SiO₂ amorfo de 10 nm e *shell* de TiO₂ tratado a diferentes temperaturas, e (b) *core* de SiO₂ cristalino de 10 nm e *shell* de TiO₂ tratado a diferentes temperaturas.

Na Figura 22 são mostrados os espectros das amostras que possuem **core de SiO₂ de 70 nm amorfo** e **shell de TiO₂** tratado a diferentes temperaturas, podemos observar o alargamento e deslocamento para maiores números de onda de banda na região dos 1070 cm⁻¹ de acordo com o tratamento térmico, sendo o maior alargamento na amostra tratada à 800°C. Esta região da banda é atribuída às vibrações de estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si, e devido ao tratamento térmico e possível reorganização dos átomos na estrutura do material, é condizente com o alargamento e deslocamento da banda.^{89,90,92} A Figura 22 (b) correspondente às amostras que possuem **core de SiO₂ de 70 nm cristalino** e **shell de TiO₂** tratado a diferentes temperaturas, podemos observar o alargamento e o aumento de intensidade da banda na região dos 1113 cm⁻¹ de acordo com o tratamento térmico, sendo o maior alargamento na amostra tratada à 600°C. Observa-se também um deslocamento da banda em direção aos menores números de onda na amostra tratada à 800°C, este deslocamento é condizente com o rearranjo estrutural da sílica cristalina sob altas temperaturas.⁹² Esta região da banda é atribuída às vibrações de estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si.

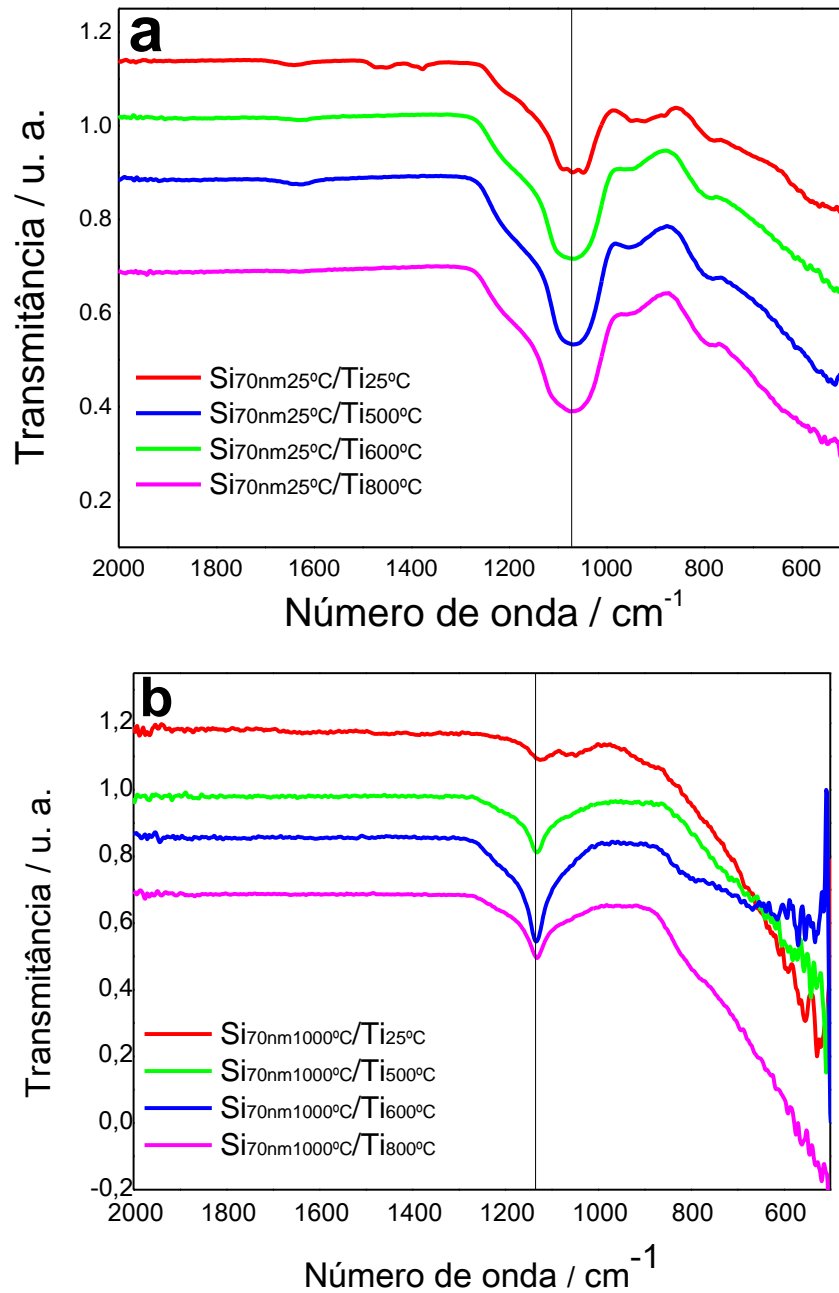


Figura 22. Espectro de Infravermelho das estruturas *core/shell* (a) *core* de SiO₂ amorfo de 70 nm e *shell* de TiO₂ tratado a diferentes temperaturas, e (b) *core* de SiO₂ cristalino de 70 nm e *shell* de TiO₂ tratado a diferentes temperaturas.

Com base nos resultados obtidos nessa seção, podemos observar a influência dos diferentes *cores* e *shells* nas estruturas, havendo deslocamentos de banda perceptíveis em função das temperaturas de tratamento necessárias para as amostras.

4.3. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

A influência da utilização do SiO₂ no *Bandgap* das estruturas, tanto como *core* quanto como *shell*, e o efeito do tratamento térmico podem ser avaliados através de medidas de espectroscopia na região do ultravioleta e visível através do método de reflectância difusa. O *Bandgap* pode ser classificado como direto ou indireto, onde um *bandgap* é dito como direto quando a energia mínima da banda de condução se localiza exatamente acima da energia máxima da banda de valência, o caso onde isso não ocorre é dito *bandgap* indireto. Para o *bandgap* direto, os orbitais no topo da banda de valência e na base da banda de condução do cristal tem o mesmo vetor de onda, enquanto para materiais com *bandgap* indireto os vetores de onda são diferentes para a banda de valência e a banda de condução.⁹³ As energias de *gap* para as transições direta e indireta foram determinadas através da equação de Tauc, plotando espectros de $(\alpha h\nu)^m$ em função da energia da radiação incidente ($h\nu$).^{37,41,94} Onde α é o coeficiente de absorção, $m = 2$ para transição direta e $m = 1/2$ para transição indireta. Através do espectro que mostra a transição para *bandgap* direto e indireto, Figura 23 (a) e 23 (b) respectivamente, podemos medir a energia de *Bandgap* direto e indireto do TiO₂ puro como sendo ca. de 3,2 eV e 3,1 eV respectivamente.

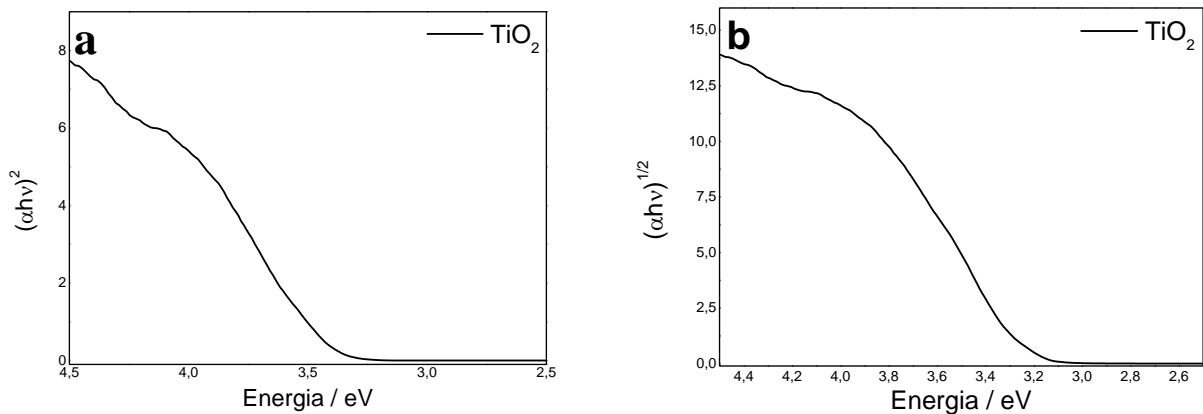


Figura 23. Reflectância Difusa do TiO₂ puro onde (a) *Bandgap* Direto e (b) *Bandgap* Indireto

A Figura 24 mostra os espectros de absorção para transições diretas e indiretas das estruturas *core/shell* usando **core de TiO₂** tratado termicamente a diferentes temperaturas e **shell de SiO₂ amorfo** (Figuras 24 a e b) e **shell de SiO₂ tratado à 1000°C** (Figuras 24 c e d). É importante considerar que o *bandgap* do SiO₂ tanto amorfo como cristalino é cerca de 9 eV,⁹⁵⁻⁹⁹ contudo, alguns autores que conduziram estudos teóricos e experimentais sugerem

que em 9 eV ocorrem somente transições diretas de bandgap enquanto as transições indiretas ocorreriam somente em 11 eV.¹⁰⁰⁻¹⁰² Portanto a borda de absorção entre 3,5 e 3,0 é característica do *core* de TiO₂. Como pode ser observado tanto o bandgap direto como o indireto se tornam menores a medida que a temperatura de tratamento térmico varia de 25 para 800 °C (Tabela 1).

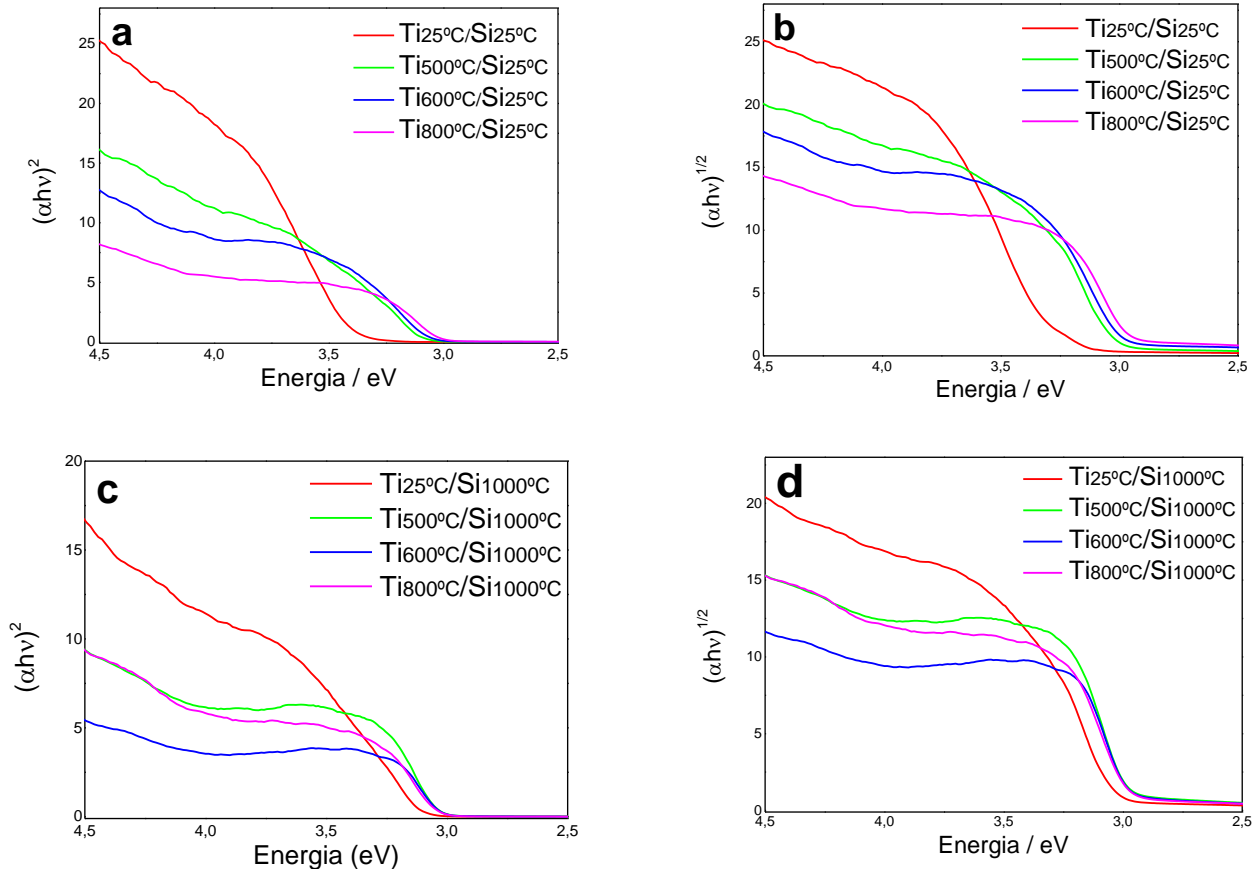


Figura 24. Reflectância Difusa onde (a) Bandgap Direto e (b) Bandgap Indireto das estruturas *core/shell* de TiO₂/SiO₂ partindo de um *core* de TiO₂ tratado termicamente – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um *shell* de SiO₂ amorfo e (c) *Bandgap* Direto e (d) *Bandgap* Indireto das estruturas *core/shell* de TiO₂/SiO₂ partindo de um *core* de TiO₂ tratado termicamente – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um *shell* de SiO₂ tratado à 1000°C.

Esta dependência do bandgap do TiO₂ com a temperatura já foi anteriormente descrita na literatura.^{103,104} A explicação para este comportamento é uma soma de dois fatores: i) o tamanho de cristalito aumenta com a temperatura, enfraquecendo efeitos de confinamento e causando uma diminuição da energia de gap e ii) considerando-se que o *Bandgap* da fase rutilo é menor que o da fase anatase¹⁰⁵, o resultado obtido condiz com a transição para a fase rutila como observado através das análises de DRX.

Como pode ser observado, existe uma menor variação do bandgap nas estruturas que estamos rotulando como tendo um shell cristalino, contudo como observado através das análises de XRD, nas estruturas core-shell, não há de fato a formação de um **shell de SiO₂ tratado à 1000°C**. Portanto sugerimos que ao tratar termicamente a estrutura core-shell a 1000 °C (Figuras 24c e d), nos reduzimos drasticamente os efeitos do tratamento previo do core a diferentes temperaturas.

Tabela 1. Energias de *Bandgap* das estruturas *core/shell* de TiO₂/SiO₂ partindo de um *core* de TiO₂ previamente tratado termicamente – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um *shell* amorfo de SiO₂ e para as estruturas *core/shell* de TiO₂/SiO₂ partindo de um *core* de TiO₂ tratado termicamente – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um *shell* cristalino de SiO₂.

Amostra	Energia de <i>Bandgap</i>	
	Direto	Indireto
Ti _{25°C} / Si _{25°C}	3,4 eV	3,3 eV
Ti _{500°C} / Si _{25°C}	3,1 eV	3,0 eV
Ti _{600°C} / Si _{25°C}	3,0 eV	3,0 eV
Ti _{800°C} / Si _{25°C}	3,0 eV	2,9 eV
Ti _{25°C} / Si _{1000°C}	3,1 eV	3,0 eV
Ti _{500°C} / Si _{1000°C}	3,0 eV	3,0 eV
Ti _{600°C} / Si _{1000°C}	3,0 eV	3,0 eV
Ti _{800°C} / Si _{1000°C}	3,0 eV	3,0 eV

A Figura 25 mostra os espectros de absorção para transições diretas e indiretas de todas as estruturas *core/shell* formadas com **core de SiO₂ com cerca de 10 nm de diâmetro amorfo** (Figuras 26 a e b) e **core de SiO₂ cristalino** (Figuras 26 c e d) e **shell de TiO₂** tratados termicamente a diferentes temperaturas. Os valores de bandgap são mostrados na Tabela 2. Assim como observado na Figura 25 e Tabela 1, ambos bandgap direto e indireto do TiO₂ se tornam menores a medida que a temperatura de tratamento térmico varia de 25 para 800 °C. Contudo o perfil espectral das amostras utilizando SiO₂ amorfo ou SiO₂ cristalino são

significativamente diferentes, sugerindo uma maior formação de fase cristalina de TiO_2 sob o *core* cristalino de SiO_2 . Este resultado está alinhado com os dados de XRD (Figura 19) que mostra maior cristalinidade do TiO_2 sobre SiO_2 cristalino.

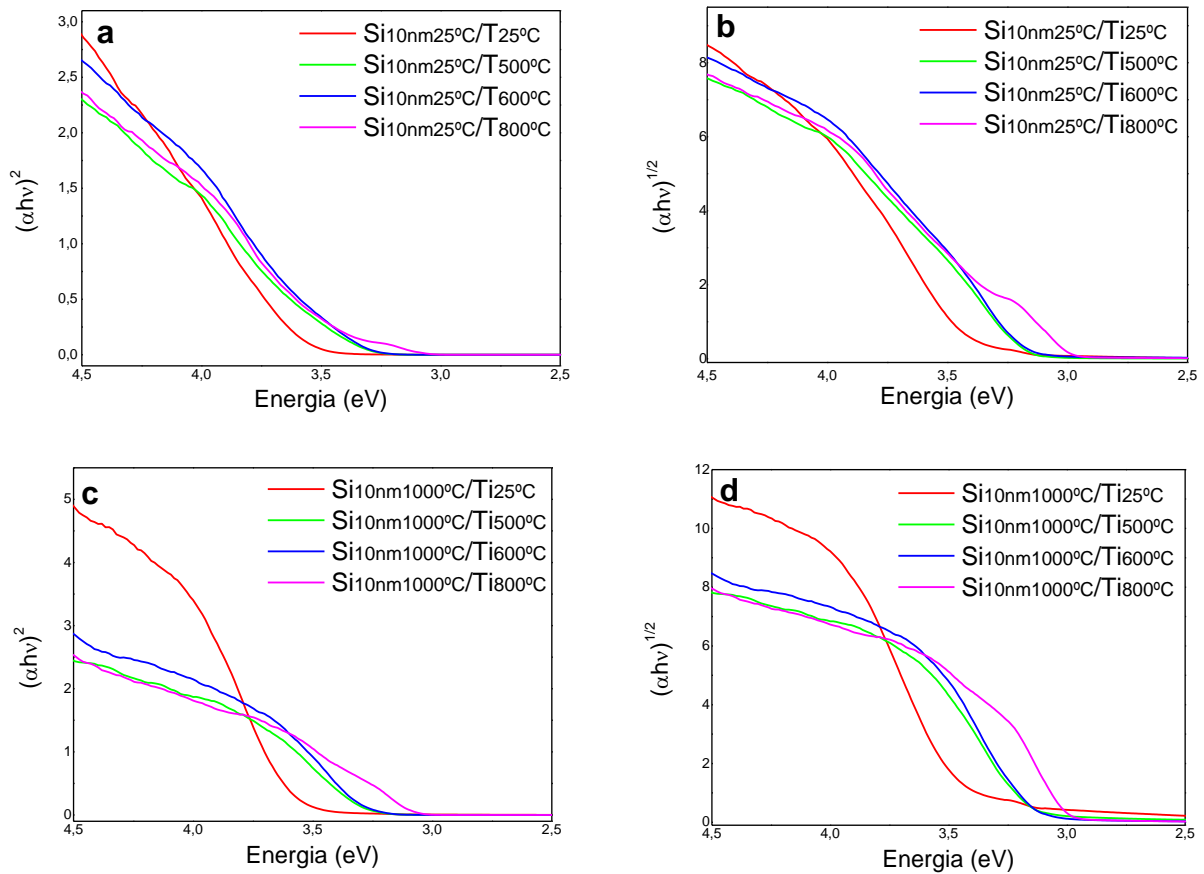


Figura 25. Reflectância Difusa onde (a) *Bandgap* Direto e (b) *Bandgap* Indireto das estruturas *core/shell* de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ partindo de um *core* amorfo de SiO_2 de 10 nm e realizando tratamento térmico no *shell* de TiO_2 – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e (c) *Bandgap* Direto e (d) *Bandgap* Indireto das estruturas *core/shell* de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ partindo de um *core* cristalino de SiO_2 de 10 nm e realizando tratamento térmico no *shell* de TiO_2 – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C.

Tabela 2. Energias de *Bandgap* para as estruturas *core/shell* de SiO₂/TiO₂ partindo de um *core* amorfo de SiO₂ de 10 nm e realizando tratamento térmico no *shell* de TiO₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e para as estruturas *core/shell* de SiO₂/TiO₂ partindo de um *core* cristalino de SiO₂ de 10 nm e realizando tratamento térmico no *shell* de TiO₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C.

Amostra	Energia de <i>Bandgap</i>	
	Direto	Indireto
Si _{10nm25°C} /Ti _{25°C}	3,4 eV	3,3 eV
Si _{10nm25°C} /Ti _{500°C}	3,2 eV	3,0 eV
Si _{10nm25°C} /Ti _{600°C}	3,1 eV	3,0 eV
Si _{10nm25°C} /Ti _{800°C}	3,1 eV	2,8 eV
Si _{10nm1000°C} /Ti _{25°C}	3,4 eV	3,4 eV
Si _{10nm1000°C} /Ti _{500°C}	3,0 eV	3,1 eV
Si _{10nm1000°C} /Ti _{600°C}	2,9 eV	3,0 eV
Si _{10nm1000°C} /Ti _{800°C}	2,7 eV	2,9 eV

Foram obtidos espectros de absorção para transições diretas e indiretas de todas as estruturas *core/shell* formadas com *core* de SiO₂ amorfo com cerca de 70 nm de diâmetro e de SiO₂ cristalino com cerca de 70 nm ambos com shell de TiO₂, tratados termicamente a diferentes temperaturas. Os resultados obtidos apresentam o mesmo comportamento que observado para as amostras com cores de SiO₂ de 10 nm (Tabela 2).

4.4. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

4.4.1. Voltametria Linear

A Figura 26 apresenta as medidas fotoeletroquímicas das amostras ***core/shell usando core de TiO₂ e shell de SiO₂***. Como é possível observar na Figura 26 (a) a resposta fotoeletroquímica para as amostras com *core* de titânia e *shell* de sílica amorfa depende

proporcionalmente da temperatura de tratamento térmico. A maior densidade de corrente foi obtida para a amostra $Ti_{25^{\circ}C}/Si_{25^{\circ}C}$ enquanto a menor densidade de corrente foi obtida da amostra $Ti_{800^{\circ}C}/Si_{25^{\circ}C}$. É importante observar que esta amostra não é completamente amorfa, como observado na Figura 17 (a), e que se encontra parcialmente na forma de anatase. Esta cristalização parcial ocorre devido a temperatura de calcinação necessária para sinterização do filme para a realização das análises fotoeletroquímicas. A Figura 26 (c) mostra as curvas LSV para amostras com *shell* de sílica cristalina. Como pode ser observado embora a maior densidade de corrente tenha sido obtida do $Ti_{25^{\circ}C}/Si_{1000^{\circ}C}$, quando comparado ao $Ti_{25^{\circ}C}/Si_{25^{\circ}C}$ a densidade de corrente é duas vezes menor. Este resultado pode estar relacionado a redução de área resultante do processo de cristalização da *shell* a $1000^{\circ}C$ que na verdade é experimentado por toda partícula. Adicionalmente a literatura mostra vários trabalhos onde se comprova uma grande redução na área superfície de TiO_2 após tratamento térmico.^{32,106} Adicionalmente podemos observar que $Ti_{500^{\circ}C}/Si_{1000^{\circ}C}$, $Ti_{600^{\circ}C}/Si_{1000^{\circ}C}$ e $Ti_{800^{\circ}C}/Si_{1000^{\circ}C}$ apresentam aproximadamente a mesma fotocorrente, devido a altas taxas de conversão para rutila. Lembrando que o tratamento térmico a $1000^{\circ}C$ é realizado sobre a estrutura core/shell.

Estes resultados mostram uma relação interessante entre as propriedades ópticas, fotoeletroquímicas, e morfológicas do semicondutor. Embora o filme $Ti_{25^{\circ}C}/Si_{25^{\circ}C}$ tenha apresentado a maior bandgap e, portanto, um menor número de pares elétron-buraco seja gerado para a mesma irradiação, considerando que o processo de cristalização envolve um processo construtivo e destrutivo, podemos sugerir que uma menor concentração de defeitos na amostra $Ti_{25^{\circ}C}/Si_{25^{\circ}C}$ contribui para a maior fotocorrente. As Figuras 26 (b) e 26 (d) mostram que não há corrente sendo gerada no escuro.

Um comportamento interessante é que os eletrodos obtidos com *core* de SiO_2 amorfo ou cristalino (Figura 28 a e c) apresentam densidade de corrente aproximadamente constante no intervalo de potencial entre ca. -0,1 e +0,4 V, contudo o perfil mais constante é obtido com SiO_2 cristalino.

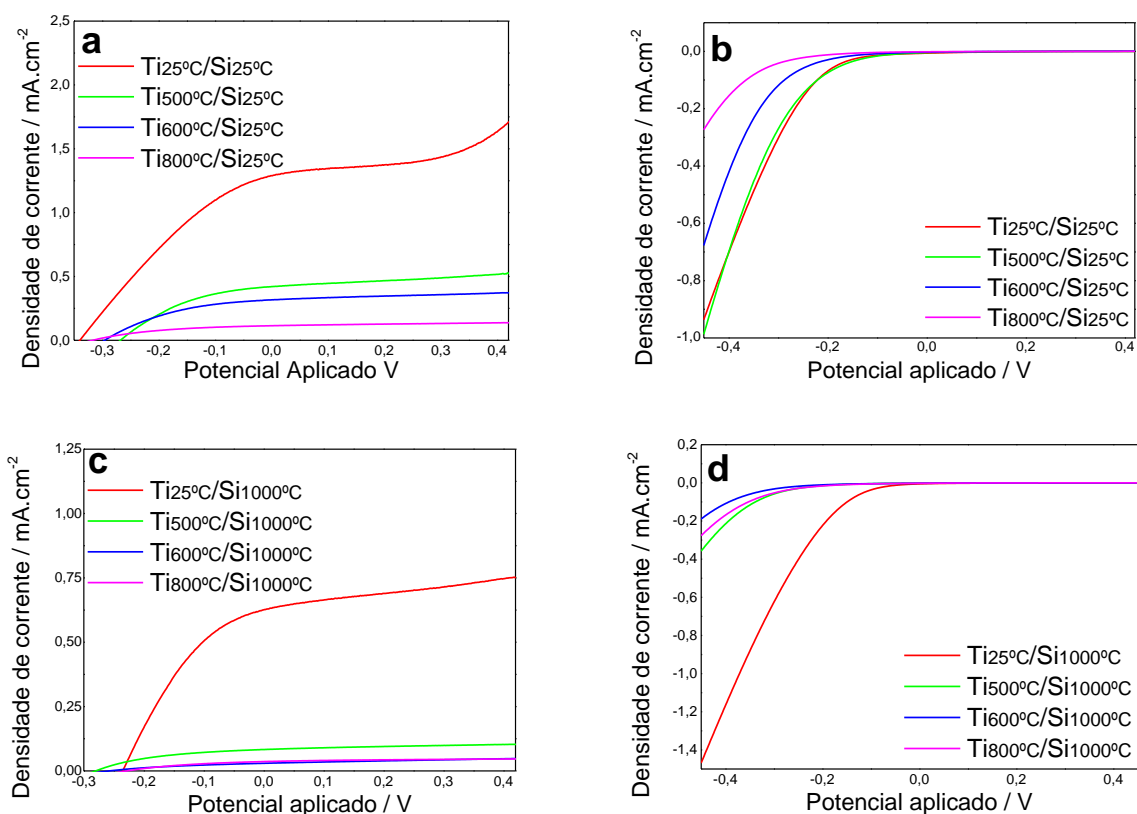


Figura 26. Voltametria Linear (a) sob incidência de luz e (b) no escuro das estruturas *core/shell* partindo de um *core* de TiO_2 tratado termicamente à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um *shell* de SiO_2 amorfo e Voltametria Linear (c) sob incidência de luz e (d) no escuro das estruturas *core/shell* partindo de um *core* de TiO_2 tratado termicamente à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um *shell* de SiO_2 tratado à 1000°C.

A Figura 27 mostra a dependência da densidade de corrente com a temperatura de tratamento térmico para estruturas formados por *core de TiO_2 e shell de SiO_2 amorfo e cristalino*. Como pode ser observado, embora o filme com SiO_2 cristalino apresente menor densidade de corrente média em todas as temperaturas, provavelmente devido a alta taxa de conversão do TiO_2 para fase rutila durante o tratamento da *shell*, os dois eletrodos apresentam o mesmo perfil de dependência.

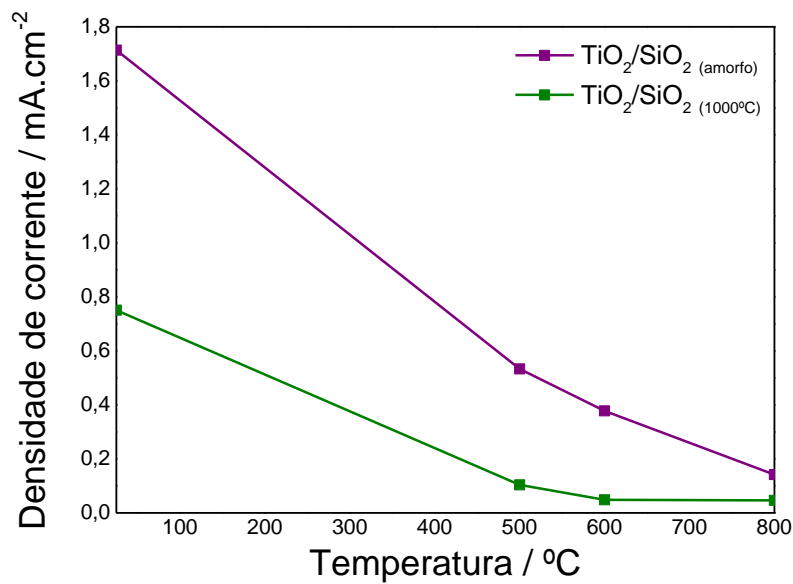


Figura 27: Densidade de corrente em função da Temperatura do tratamento térmico do *core* de TiO₂ nas amostras com *shell* de SiO₂ amorfo e tratado à 1000°C.

A Figura 28 apresenta as medidas fotoeletroquímicas das amostras ***core/shell* usando *core* de SiO₂ e *shell* de TiO₂**. Como é possível observar a amostra Si_{10nm25°C}/Ti_{25°C}, Figura 28 (a), gera densidade de corrente cerca de 40 vezes menor que seu inverso Ti_{25°C}/Si_{25°C}, Figura 26 (a), enquanto a amostra com *core* de SiO₂ cristalino (Si_{10nm1000°C}/Ti_{25°C}) apresenta densidade de corrente somente 4 vezes menor que seu inverso. Um resultado interessante é que as nanopartículas obtidas com *core* de SiO₂ cristalino apresenta fotocorrente muito superiores às amostras obtidas com *core* de SiO₂ amorfo. Adicionalmente é observado que os eletrodos obtidos com *core* de SiO₂ amorfo, Figura 28 (a), apresentam densidade de corrente pouco constante no intervalo de potencial entre ca -0,3 e +0,4 V, demonstrando comportamento Ôhmico. Contudo os eletrodos obtidos com *core* de SiO₂ cristalino apresentam maior estabilidade neste intervalo.

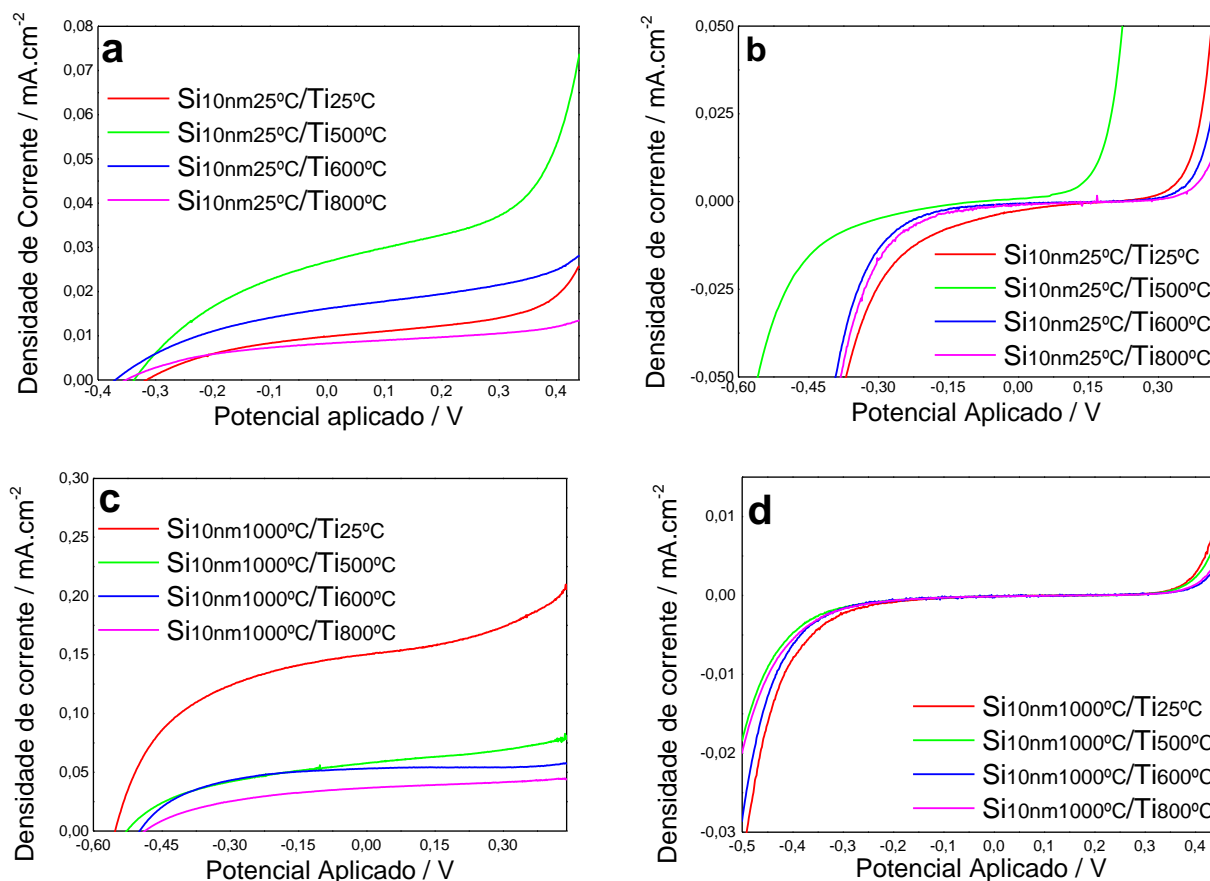


Figura 28. Voltametria Linear (a) sob incidência de luz e (b) no escuro das estruturas *core/shell* de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ partindo de um *core* amorfo de SiO_2 de 10 nm e realizando tratamento térmico no *shell* de TiO_2 – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e Voltametria Linear (c) sob incidência de luz e (d) no escuro das estruturas *core/shell* de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ partindo de um *core* cristalino de SiO_2 de 10 nm e realizando tratamento térmico no *shell* de TiO_2 – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C.

Contrariamente ao observado nos resultados apresentados na Figura 27, é possível observar na Figura 29 que a densidade de corrente gerada nos eletrodos com SiO_2 amorfo apresenta dependência menos linear com a temperatura que os eletrodos cristalinos. Este comportamento pode estar relacionado com as diferentes temperaturas onde ocorre as transições de fase nestes dois sistemas, como observado pelos difratogramas de XRD.

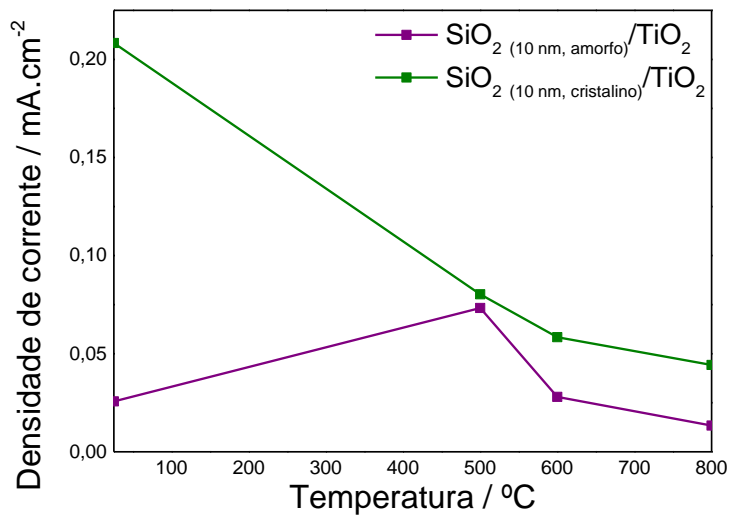


Figura 29: Densidade de corrente em função da Temperatura do tratamento térmico do *shell* de TiO₂ nas amostras com *core* de SiO₂ de 10 nm amorfo e cristalino.

As estruturas formadas por um **core de SiO₂ de 70 nm amorfo**, Figuras 30 (a) e (b) e **SiO₂ cristalino**, Figuras 30 (c) e (d), e *shell* de TiO₂ tratado termicamente em diferentes temperaturas, apresenta comportamento similar aos obtidos das estruturas formadas por um **core de SiO₂ de 10 nm**. É observado que os eletrodos obtidos com *core* de SiO₂ amorfo, apresentam densidade de corrente pouco constante no intervalo de potencial entre ca -0,3 e +0,4 V, demonstrando comportamento Ôhmico, contudo os eletrodos obtidos com *core* de SiO₂ cristalino apresentam maior estabilidade neste intervalo. As voltametrias obtidas no escuro (Figuras 30b e d) não apresentam fotocorrente, o que comprova a necessidade de luz para geração de corrente.

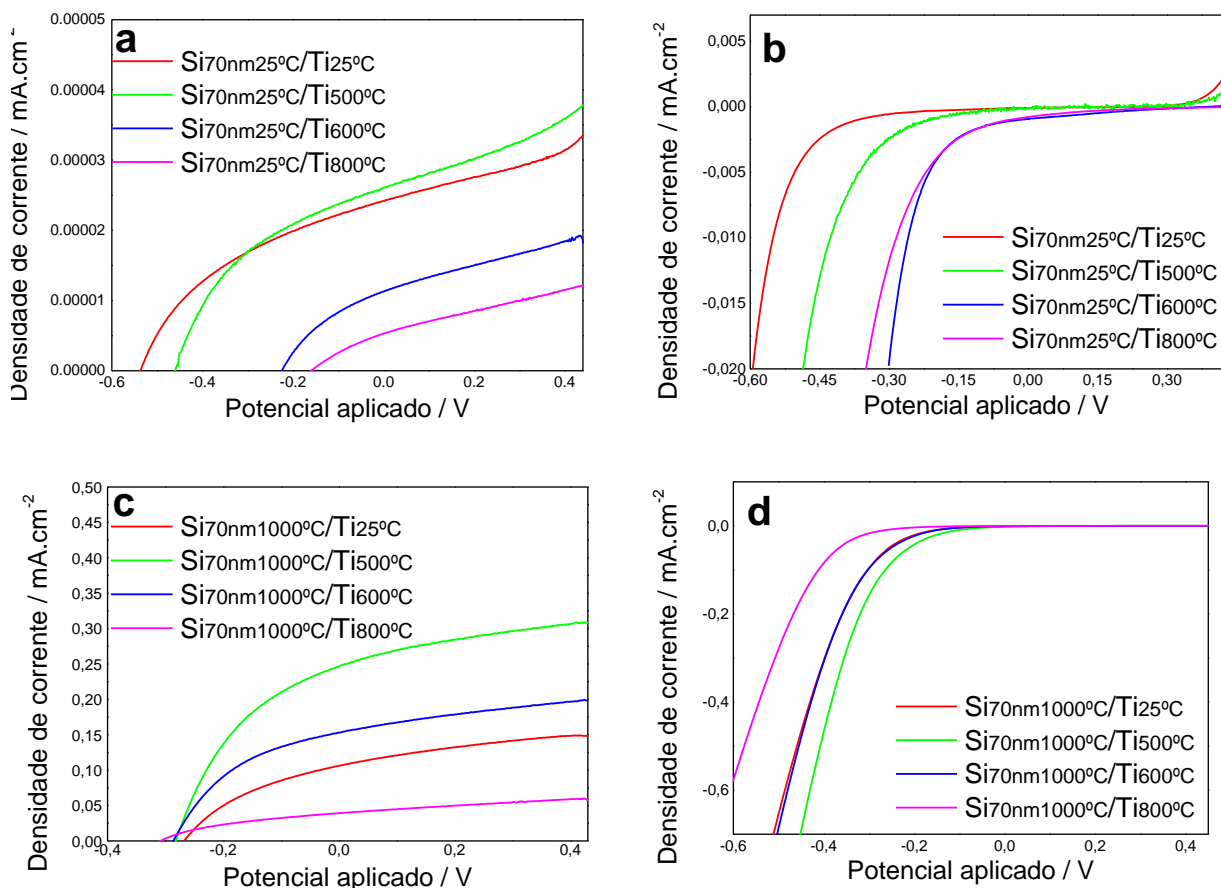


Figura 30. Voltametria Linear (a) sob incidência de luz e (b) no escuro das estruturas *core/shell* de SiO₂/TiO₂ partindo de um *core* amorfo de SiO₂ de 70 nm e realizando tratamento térmico no *shell* de TiO₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e Voltametria Linear (c) sob incidência de luz e (d) no escuro as estruturas *core/shell* de SiO₂/TiO₂ partindo de um *core* cristalino de SiO₂ de 70 nm e realizando tratamento térmico no *shell* de TiO₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C.

As espécies tratadas à 500 °C, tanto com *shell* amorfo quanto com *shell* cristalino (Figura 31), apresentam a maior fotocorrente. Entretanto os valores obtidos para as espécies com *shell* de SiO₂ tratado à 1000°C foram mais intensos do que nas amostras com *shell* amorfo. Considerando nanopartículas com *core* de TiO₂, o *shell* de SiO₂ deve ser fina o suficiente para permitir que os elétrons possam saltar de um grão para o outro sem sentir o efeito da *shell* isolante. Como pode ser observado nas imagens de TEM, a *shell* de SiO₂ tem cerca de 5 nm de espessura que é espessa o suficiente para afetar negativamente o transporte de carga. É interessante observar que todas as amostras que tem *core* ou *shell* de SiO₂ tratado à 1000°C apresentam fator de forma melhor que as amostras que tem *core* ou *shell* amorfo indicando a formação de um sistema com menor resistência em série, ou seja, os resultados sugerem que *shell* de SiO₂ tratado à 1000°C são menos resistivos que de SiO₂ amorfo.

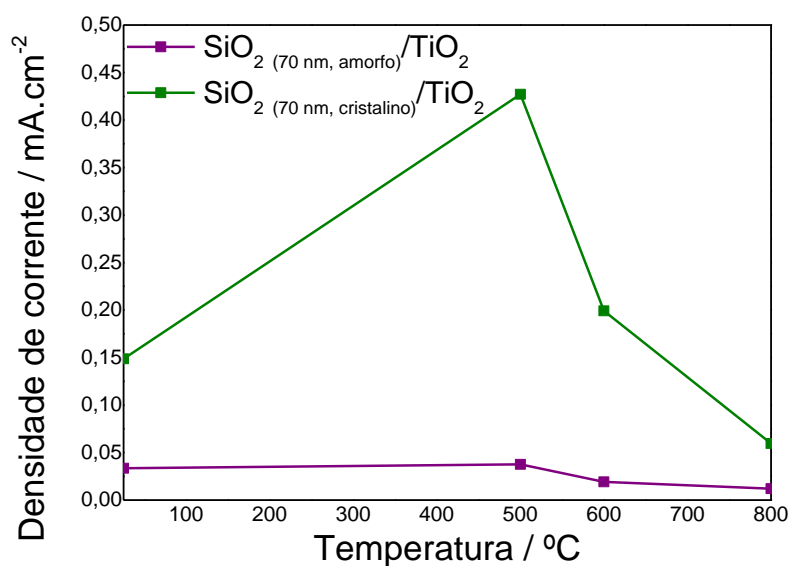


Figura 31: Densidade de corrente em função da Temperatura do tratamento térmico do *shell* de TiO₂ nas amostras com *core* de SiO₂ de 70 nm amorfo e cristalino.

4.4.2. Cronopotenciometria

Para eletrodos semicondutores mesoporosos, a fotovoltagem está relacionada com o acúmulo de elétrons fotogerados em estados eletrônicos do semicondutor. Medidas de fotopotencial são utilizadas para medir o potencial do eletrodo de trabalho em condição de circuito aberto (Figuras 32, 33 e 34). Sob iluminação por ftons com energia maior que a energia de bandgap do semicondutor, eletrons são acumulados no semicondutor induzindo o nível de Fermi a deslocar para potenciais mais negativos. Este deslocamento é medido como um deslocamento do potencial de circuito aberto. Quando a iluminação é cortada (no escuro) os eletrons fotogerados vão reagir ou recombinar até que o potencial seja restabelecido. Em semicondutores como o TiO₂, os buracos (orbitais vazios) são transferidos mais rapidamente para o eletrólito que os elétrons fotoexcitados, portanto um acúmulo de carga negativa ocorre sob iluminação. O tempo necessário para estabilização do potencial sob iluminação ou no escuro depende de fatores cinéticos de diferentes processos que ocorrem na interface semicondutor/eletrólito.^{107,109}

A análise do tempo de decaimento nos fornece informações sobre o tempo de recombinação do elétron, visto que defeitos de superfície resultam na recombinação do par elétron-buraco na estrutura do semicondutor. Segundo a literatura,^{110,111} a recombinação assistida por defeitos tende a ser mais lenta do que a recombinação direta entre elétron-

buraco, permitindo assim estimar o efeito da passivação de defeitos através de medidas cronopotenciométricas.

Os eletrodos preparados com as diferentes amostras foram analisados por um período de 300 segundos, sendo os primeiros 60 segundos no escuro, os 60 segundos seguintes sob a incidência de luz e os últimos 180 segundos no escuro. A solução eletrolítica utilizada para as análises fotoeletroquímicas consiste de uma solução de I_3^-/I^- . Na Figura 32 (a) e (c) podem ser observados as medidas de decaimento de potencial realizadas para os eletrodos contendo **core de TiO_2** e **shell de SiO_2 amorfo** e **shell de SiO_2 tratado à $1000^\circ C$** , respectivamente. Com o objetivo de avaliar os tempos necessários para que o potencial dos eletrodos retorne ao estado inicial (após cortar a iluminação), as curvas foram ajustadas por duplas exponencias de onde foram obtidos dois tempos de decaimento (Figuras 32 (b) e (d)). Como pode ser observado para as amostras com **shell de SiO_2 amorfo**, o decaimento inicial ocorre de forma assistida por defeitos para as amostras $Ti_{500^\circ C}/Si_{25^\circ C}$ e $Ti_{800^\circ C}/Si_{25^\circ C}$, tendo as outras amostras o t_1 de decaimento direto elétron-buraco. Para as amostras com **shell de SiO_2 tratado à $1000^\circ C$** , apenas a amostra $Ti_{800^\circ C}/Si_{1000^\circ C}$ apresenta decaimento inicial lento, ou de origem assistida por defeitos. Isso sugere que para este grupo de amostras houve uma melhor passivação de superfície nas amostras com **shell de SiO_2 tratado à $1000^\circ C$** .

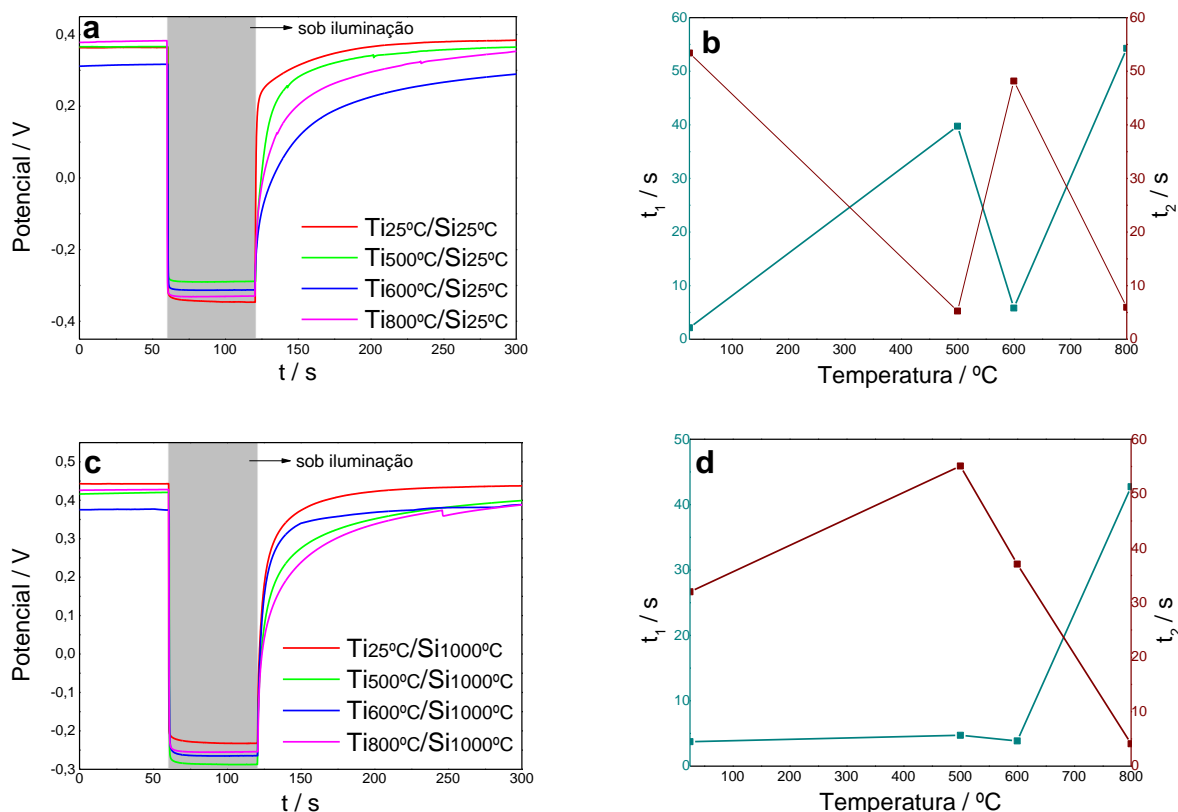


Figura 32. Cronopotenciometria onde (a) Potenciometria sob incidência de luz e (b) Tempos de meia vida de recombinação dos elétrons das estruturas *core/shell* partindo de um *core* de TiO₂ tratado termicamente à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um *shell* de SiO₂ amorfo e (c) Potenciometria sob incidência de luz e (d) Tempo de meia vida de recombinação dos elétrons das estruturas *core/shell* partindo de um *core* de TiO₂ tratado termicamente à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e um *shell* de SiO₂ tratado à 1000°C.

Na Figura 33 (a) e (c) podem ser observados as medidas de decaimento de potencial realizadas para os eletrodos contendo *core* de SiO₂ de 10 nm amorfo e cristalino e *shell* de TiO₂, respectivamente. As curvas foram ajustadas por duplas exponencias de onde foram obtidos dois tempos de decaimento, Figuras 33 (b) e (d). Assim como na Figura 33 é observada uma clara dependência do tempo de decaimento com a temperatura de tratamento térmico em ambos os sistemas. Ainda é observado que amostras com *core* de SiO₂ amorfo apresentam decaimento inicial lento, ou seja, assistido por defeitos de superfície, para as amostras tratadas à baixas temperaturas (Si_{10nm25°C}/Ti_{25°C} e Si_{10nm25°C}/Ti_{500°C}), entretanto as amostras tratadas em temperaturas mais altas ainda possuem um tempo total de decaimento (t₁+t₂) muito maior, implicando maior presença de defeitos de superfície nessas amostras. Nas amostras com *core* de SiO₂ cristalino apenas a amostra tratada termicamente à 800°C apresenta decaimento inicial assistido por defeitos de superfície, entretanto considerando-se o

tempo total de decaimento, as amostras tratadas à 600° e 800°C possuem menor tempo de decaimento, sugerindo menor quantidade de defeitos de superfície.

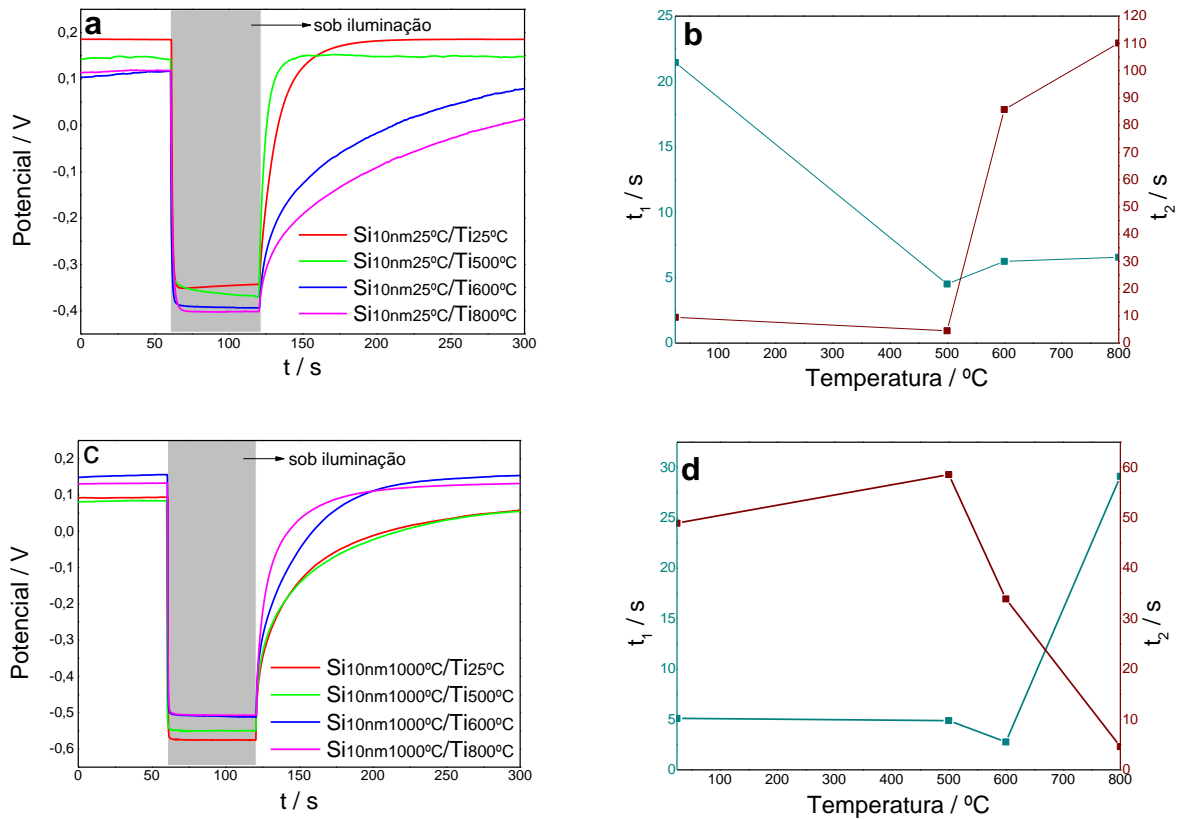


Figura 33. Cronopotenciometria onde (a) Potenciometria sob incidência de luz e (b) Tempos de meia vida de recombinação dos elétrons das estruturas *core/shell* partindo de um *core* amorfo de SiO₂ de 10 nm e realizando tratamento térmico no *shell* de TiO₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e (c) Potenciometria sob incidência de luz e (d) Tempo de meia vida de recombinação dos elétrons das estruturas *core/shell* partindo de um *core* cristalino de SiO₂ de 10 nm e realizando tratamento térmico no *shell* de TiO₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C.

Nas Figuras 34 (a) e (c) podem ser observados as medidas de decaimento de potencial realizadas para os eletrodos contendo **core de SiO₂** de ca. 70 nm amorfo e cristalino e **shell de TiO₂**. Embora a única diferença entre estas amostras e as amostras apresentadas na Figura 34 seja o maior *core* de SiO₂, como pode ser observado o perfil de decaimento das amostras é diferente. De acordo como a literatura, em uma partícula esférica o elétron se moverá pela superfície, uma vez que a resistência a mobilidade do elétron é menor na superfície que através do bulk. De alguma forma que ainda não entendemos esta maior área interfacial entre SiO₂/TiO₂ resulta em diferentes tempos de recombinação.

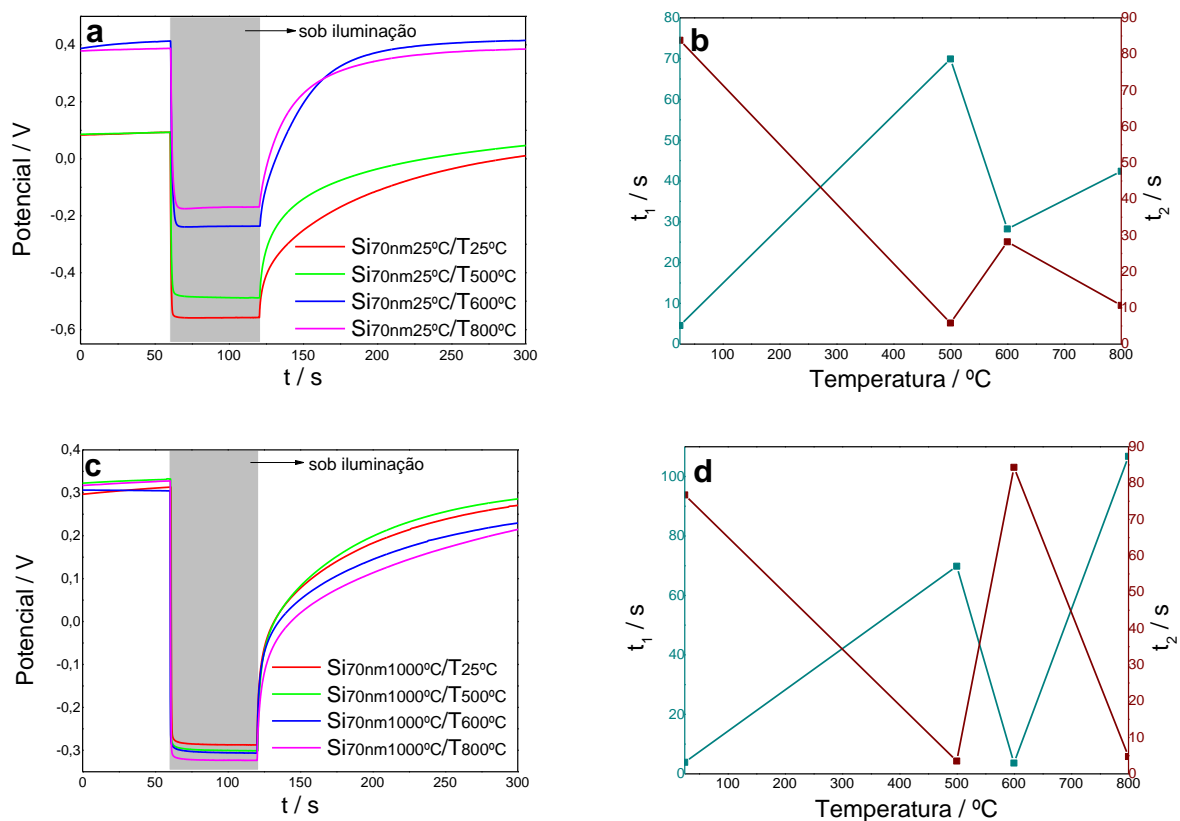


Figura 34. Cronopotenciometria onde (a) Potenciometria sob incidência de luz e (b) Tempos de meia vida de recombinação dos elétrons das estruturas *core/shell* partindo de um *core* amorfo de SiO₂ de 70 nm e realizando tratamento térmico no *shell* de TiO₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C e (c) Potenciometria sob incidência de luz e (d) Tempo de meia vida de recombinação dos elétrons das estruturas *core/shell* partindo de um *core* cristalino de SiO₂ de 10 nm e realizando tratamento térmico no *shell* de TiO₂ – à 25°C, 500°C, 600°C e 800°C.

4.4.3. Impedância

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica poderosa para a caracterização de sistemas eletroquímicos. No campo DSSC é uma das técnicas experimentais mais úteis que permite a caracterização simultânea dos diferentes processos que ocorrem na célula. Na medida de EIS a tensão da célula solar é perturbada pela modulação sinusoidal de pequena amplitude e a resposta da corrente resultante senoidal é medida em função da frequência de modulação. A dependência potencial da carga armazenada define a capacitância química de acúmulo de elétrons. A capacitância química C_{μ} é uma quantidade termodinâmica que reflete a capacidade de um sistema aceitar ou libertar portadores de carga, devido a mudança de potencial aplicado ou sob iluminação. Para os elétrons livres (banda de condução), a capacitância química pode ser obtida diferenciando a Equação abaixo:

$$C_{\mu}^{CB} = q^2 \frac{\partial n_c}{\partial_n E_F} = \frac{N_c q^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{(E_c - n E_F)}{k_B T}\right) \quad \text{Equação 14}$$

Esta equação define a capacitância associada a estados deslocalizados ou estados de transporte. No entanto, a maioria dos elétrons em um semiconductor nanoestruturado estão localizados em estados de armadilha (*trapping states*).

O transporte de elétrons em semicondutores nanoestruturados, em contraste com os semicondutores bulk, tem peculiaridades que surgem da presença de desordem no material. A consequência da desordem na estrutura eletrônica do material é o aparecimento de estados localizados,^{112,113} estados estes que afetam o transporte de elétrons pelo material.^{114,115} A quebra de simetria cristalina leva ao aparecimento de defeitos na rede tanto nos limites de grão quanto nas interfaces. Esses defeitos criam estados localizados para elétrons e buracos. Chamamos esses estados localizados de "armadilhas", porque atuam como poços de potencial elétrico que imobilizam os portadores de carga em relação aos estados estendidos através dos quais a condução elétrica ocorre.¹¹⁶

Para elucidar o mecanismo de transferência de carga através da interface TiO₂/SiO₂ e SiO₂/TiO₂ em função da temperatura de tratamento térmico, foram obtidos gráficos de Nyquist (Figura 35).

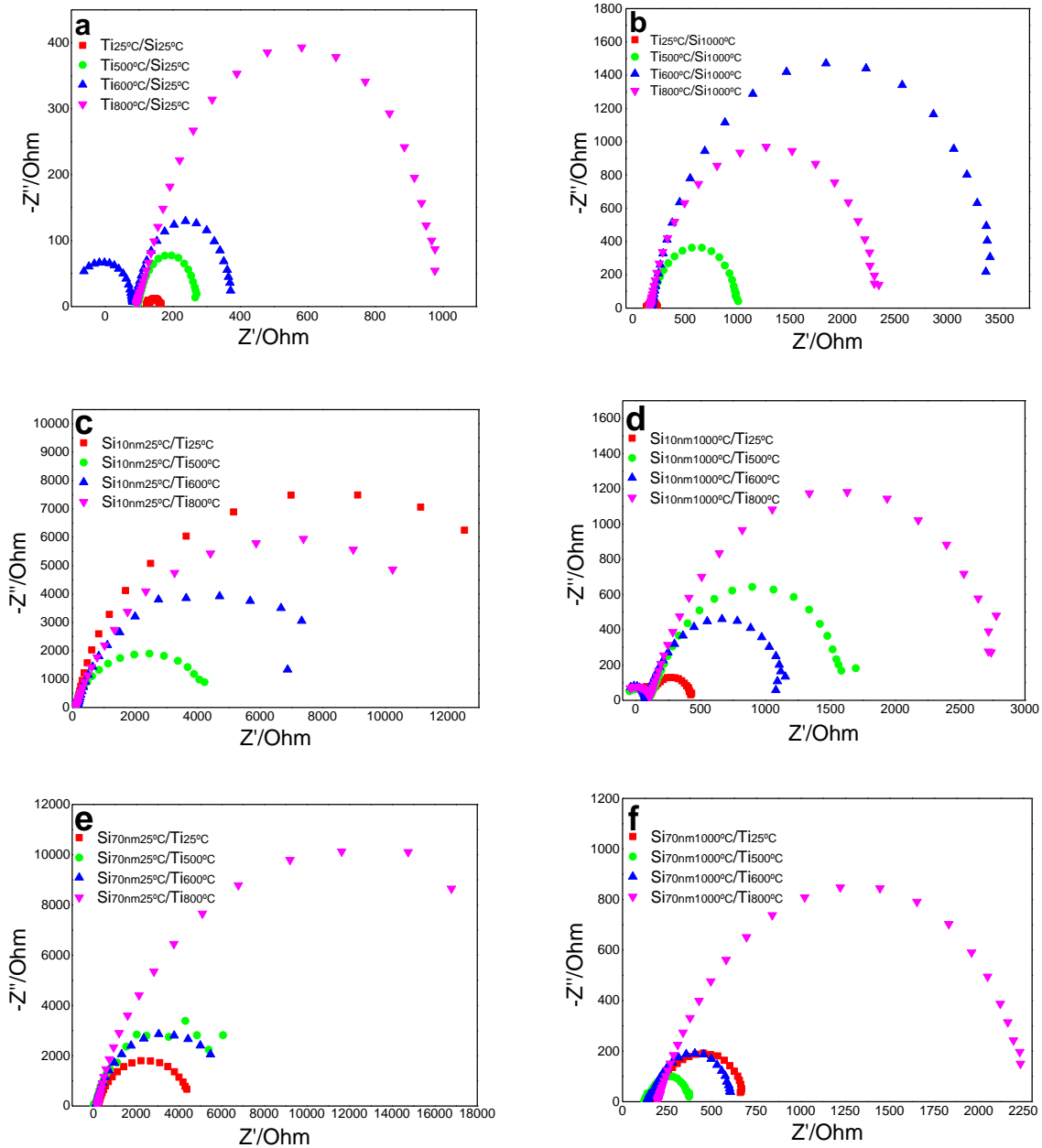


Figura 35. Impedância das estruturas *core/shell* onde: (a) *core* de TiO_2 tratado termicamente em diferentes temperaturas e *shell* de SiO_2 amorfo (b) *core* de TiO_2 tratado termicamente em diferentes temperaturas e *shell* de SiO_2 tratado à 1000°C , (c) *core* amorfo de SiO_2 de 10 nm *shell* de TiO_2 tratado termicamente em diferentes temperaturas, (d) *core* cristalino de SiO_2 de 10 nm e *shell* de TiO_2 tratado termicamente em diferentes temperaturas (e) *core* amorfo de SiO_2 de 70 nm e *shell* de TiO_2 tratado termicamente em diferentes temperaturas e (f) *core* cristalino de SiO_2 de 70 nm e *shell* de TiO_2 tratado termicamente em diferentes temperaturas.

Através dos gráficos de Nyquits (Figura 35) foram obtidos os dados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resistências obtidas à partir das representações de Nyquist

Amostra	Resistência (Ω)	Amostra	Resistência (Ω)
Ti _{25°C} /Si _{25°C}	166	Ti _{25°C} /Si _{1000°C}	199
Ti _{500°C} /Si _{25°C}	266	Ti _{500°C} /Si _{1000°C}	967
Ti _{600°C} /Si _{25°C}	373	Ti _{600°C} /Si _{1000°C}	3332
Ti _{800°C} /Si _{25°C}	978	Ti _{800°C} /Si _{1000°C}	2310
Amostra	Resistência (Ω)	Amostra	Resistência (Ω)
Si _{10nm25°C} /Ti _{25°C}	12564	Si _{10nm1000°C} /Ti _{25°C}	430
Si _{10nm25°C} /Ti _{500°C}	4216	Si _{10nm1000°C} /Ti _{500°C}	1695
Si _{10nm25°C} /Ti _{600°C}	6892	Si _{10nm1000°C} /Ti _{600°C}	1086
Si _{10nm25°C} /Ti _{800°C}	10251	Si _{10nm1000°C} /Ti _{800°C}	2745
Amostra	Resistência (Ω)	Amostra	Resistência (Ω)
Si _{70nm25°C} /Ti _{25°C}	4369	Si _{70nm1000°C} /Ti _{25°C}	666
Si _{70nm25°C} /Ti _{500°C}	6058	Si _{70nm1000°C} /Ti _{500°C}	377
Si _{70nm25°C} /Ti _{600°C}	5495	Si _{70nm1000°C} /Ti _{600°C}	610
Si _{70nm25°C} /Ti _{800°C}	16763	Si _{70nm1000°C} /Ti _{800°C}	2235

Nas Figuras 35 (a) e (b) pode ser observado que os eletrodos constituídos de *cores* de TiO₂ sem tratamento térmico e aquecidos a 500 °C apresentam a menor resistência. Este resultado é adequado quando comparamos com os dados de XRD que mostram somente a fase anatase nestas amostras. Para o grupo de amostras com *core* de TiO₂ e *shell* de SiO₂ amorfo, os resultados obtidos para a amostra Ti_{25°C}/Si_{25°C} foram melhores em seu grupo de amostras nas análises fotoeletroquímicas, apresentando melhor fotocorrente e menor resistência. Para o grupo de amostras com *core* de TiO₂ e *shell* de SiO₂ tratado à 1000°C, os resultados obtidos para a amostra Ti_{25°C}/Si_{1000°C} nas análises fotoeletroquímicas foram consistentemente melhores em seu grupo de amostras, possuindo melhor fotocorrente gerada, melhor dopagem de defeitos – e conseqüentemente menor tempo de decaimento – e menor resistência.

Na Figura 35 (c) pode ser observado que o eletrodo constituído de *core* de SiO₂ amorfo de 20nm e *shell* de TiO₂ aquecido a 500 °C (Si_{10nm25°C} /Ti_{500°C}) apresenta a menor

resistência. Este resultado é condizente com os resultados fotoeletroquímicos que apontam esta amostra como sendo a que obteve melhor fotocorrente e melhor dopagem de defeitos também. Comparando-se este resultado com as análises de DRX, observamos que esta amostra é composta exclusivamente pela fase anatase do TiO_2 . Na Figura 35 (d) pode ser observado que o eletrodo constituído de *core* de SiO_2 cristalino de 20nm e *shell* de TiO_2 sem tratamento térmico ($\text{Si}_{10\text{nm}1000^\circ\text{C}}/\text{Ti}_{25^\circ\text{C}}$) possui a menor resistência entre as amostras de seu grupo. Comparando este resultado com os obtidos anteriormente, observa-se que a amostra $\text{Si}_{10\text{nm}1000^\circ\text{C}}/\text{Ti}_{25^\circ\text{C}}$ também apresentou melhor fotocorrente gerada, mas obteve um maior tempo de decaimento eletrônico. Pode-se inferir que, devido ao *shell* de TiO_2 não ter mudado de sua fase amorfa para a fase anatase, a passivação da superfície não tenha sido completamente efetiva.

Na Figura 35 (e) pode ser observado que o eletrodo constituído de *core* de SiO_2 amorfo de 50nm e *shell* de TiO_2 sem tratamento térmico ($\text{Si}_{70\text{nm}25^\circ\text{C}}/\text{Ti}_{25^\circ\text{C}}$) apresenta a menor resistência entre as amostras de seu grupo, entretanto ao se comparar este resultado com os outros obtidos previamente, observa-se que neste grupo de amostras, nenhuma amostra apresentou resultados consistentemente melhores que as outras. Na Figura 35 (f) pode ser observado que o eletrodo constituído de *core* de SiO_2 amorfo de 50nm e *shell* de TiO_2 aquecido a 500 °C ($\text{Si}_{70\text{nm}1000^\circ\text{C}}/\text{Ti}_{500^\circ\text{C}}$) possui menor resistência. Comparando este resultado com os obtidos anteriormente observamos que esta amostra possui o melhor desempenho dentre as amostras de seu grupo, possuindo baixa resistência, melhor resposta fotoelétrica e menor tempo de decaimento.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas estruturas *core/shell* de TiO_2 e SiO_2 variando-se a composição química, morfológica e estrutural do *core* e do *shell*, visando estudar os efeitos dessas variações nas propriedades fotoeletroquímicas do eletrodo utilizado em dispositivos fotoeletroquímicos.

Com base nos resultados obtidos, observamos a influência dos diferentes *cores* na cristalização dos diferentes *shells*, tal como o retardo da transição de fase em função da temperatura aplicada para o tratamento térmico. Observou-se também uma modificação no *Bandgap* das estruturas em função da temperatura de tratamento térmico e da espessura da camada de SiO_2 , mostrando uma correlação entre a fase polimórfica do TiO_2 resultante dos tratamentos térmicos e a interação com o material isolante.

As análises fotoeletroquímicas determinam que a utilização de um material isolante em estruturas *core/shell* agem como passivadores de defeitos de superfície, diminuindo o tempo de decaimento assistido por defeitos superficiais, evitando esse tipo de recombinações. Entretanto a espessura dessa camada deve ser controlada para não afetar as demais propriedades elétricas do eletrodo, como evidenciado pelas análises de Impedância.

6. BIBLIOGRAFIA

-
- [1] Grätzel, M. *Nature*, **2001**, 414, 6861, 338-344.
- [2] Cheng, Z.; *Solar nanocomposite materials*. INTECH Open Access Publisher, **2011**.
- [3] Vallêra, A. M.; *Gazeta da Física*, **2006**, 10-16.
- [4] Oliveira, I.S.; De Jesus, V. L. B.; *Introdução À Física Do Estado Sólido*; Livraria da Física; Brasil, 2ª ED., **2011**.
- [5] O'Regan, B.; Grätzel, M.; *Nature*, **1991**, 353, 737-740.
- [6] Gerischer, H.; *Z. Physik. Chem.*, **1960**, 26, 223-47, 325-38.
- [7] Gerischer, H.; *Z. Phys. Chem.*, **1961**, 27, 48.
- [8] Gerischer, H.; *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 11, 1677-1699.
- [9] Nozik, A. J., Memming, R.; *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 31, 13061-13078.
- [10] Finklea, H. O.; *Semiconductor electrodes*, Elsevier, New York – USA **1988**.
- [11] Adaptado de: <https://photochemistry.wordpress.com/page/2/> - acessado em 17 de outubro de **2016** às 13:00h
- [12] Fujishima, A.; Honda, K.; *Nature*, **1972**, 238, 37.
- [13] Nogueira, A. F., Célula Solar de Grätzel. **2001**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [14] Smart, L.; Moore, E. *Solid State Chemistry, an Introduction*. Chapman & Hall, 2ª Ed., Londres, **1995**.
- [15] Funaki, T.; Funakoshi, H.; Kitao, O.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Kasuga, K.; Sayama, K.; Sugihara, H.; *Angew Chem Int Ed Engl*, **2012**, 51, 1-5. doi:10.1002/anie.201108738
- [16] Shockley, W.; Queisser, H. J. *J. Appl. Phys.*, **1961**, 32, 510-519.
- [17] Schaller, R. D.; Sykora, M.; Pietryga, J. M.; Klimov, V. I.; *Nano Lett.*, **2006**, 6, 424-429.
- [18] Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H.; *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6595-6663.
- [19] Wu, J.; Lan, Z.; Lin, J.; Huang, M.; Huang, Y.; Fan, L.; Luo, G.; *Chem. Rev.*, **2015**. doi:10.1021/cr400675m
- [20] Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashri-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; *Nat. Chem.*, **2014**, 6, 242-247.

-
- [21] Xin, X.; He, M.; Han, W.; Jung, J.; Lin, Z.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2011**, 50, 11541.
- [22] Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33 (5), 269–277.
- [23] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M.; *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 402–407.
- [24] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Aranyos, V.; Hagfeldt, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1806–1811.
- [25] Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Charvet, R.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 14341.
- [26] Nusbaumer, H.; *Alternative Redox Systems for the Dye-Sensitized Solar Cell*. **2004**, Tese (Doutorado em Química) – École Polytechnique Fédérale de Lausanne – Lausanne.
- [27] Papageorgiou, N.; Athanassov, Y.; Armand, M.; Bonhôte, P.; Petterson, H.; Azam, A.; Grätzel, M.; *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 3099–3108.
- [28] Adaptado de: <http://ccisolar.caltech.edu/index.php?module=webpage&id=113&page=3> – acessado em 17 de outubro de **2016** às 13:00h
- [29] Sun, Y., Rogers, J. A., Andrew, W., *Semiconductor Nanomaterials for Flexible Technologies: From Photovoltaics and Electronics to Sensors and Energy Storage*, 1st ed., Elsevier, **2010**.
- [30] Sorrell, C. C., Nowotny, J., Sugihara, S.; *Materials for Energy Conversion Devices*, 1st ed., Woodhead Publishing, **2005**.
- [31] Bockris, J. O'M. and Khan, S.U.M., *Surface electrochemistry: A molecular level approach*, Plenum express, New York, **1993**.
- [32] Laranjo, M. T., Ricardi, N. C., Arenas, L. T., Benvenutii, E. V., de Oliveira, M. C., Santos, M. J. L., Costa, T. M. H.; *J. Sol-Gel Sci Technol.*, 72, 273-281, **2014**. doi:10.1007/s10971-014-3341-5
- [33] Anta, J. A.; Guillén, E.; Tena-Zaera, R.; *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 11413–11425.
- [34] Chetri, P.; Basyach, P.; Choudhury, A.; *Chem. Phys.*, **2014**, 434, 1–10.
- [35] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6382-6390.
- [36] Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Weller, M. T.; Armstrong, F. A.; *Química Inorgânica*. 4ed. Bookman, **2008**.
- [37] Chen, X.; Mao, S.S.; *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891-2959.

-
- [38] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, Jhon Wiley & Sons, INC., 8^a Ed. **2005**.
- [39] Munnix, S.; Schemeits, M.; *Phys. Rev. B*, **1985**, 31, 3369.
- [40] Fattakhova-Rohlfing, D., Zaleska, A. e Bein, T.; *Chem. Rev.*, **2014**, 144 (19), 9487-9558. doi:10.1021/cr500201c
- [41] Karvinen, S.; *Solid State Sci.*; **2003**, 5, 811–819.
- [42] Agnaldo, J. S., Bastos, J. B. V., Cressoni, J. C. e Viswanathan, G. M.; *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **2006**, 28, 1, 77 – 84.
- [43] Liu, Y.; Li, J.; Wang, M.; Li, Z.; Liu, H.; He, P.; Yang, X.; Li, J; *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 1643–1649.
- [44] Singh, M. P.; Singh, R. K.; Chandra, S.; *Prog. Mater. Sci.*, **2014**, 64, 73–120.
- [45] Landmann, M.; Rauls, E.; Schmidt, W. G.; *J. Phys. Condens. Matter*, **2012**, 24, 195503.
- [46] Hamad, S.; Catlow, C. R. A.; Woodley, S. M.; Lago, S.; Mejias, J. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15741.
- [47] Swamy, V.; Kuznetsov, A.; Dubrovinsky, L. S.; Caruso, R. A.; Shchukin, D. G.; Muddle, B. C. *Phys. ReV. B* **2005**, 71, 184302/1.
- [48] Barnard, A. S.; Curtiss, L. A.; *Nano Lett.*, **2005**, 5, 1261.
- [49] Grzmil, B.; Gleń, M.; Kic, B.; Lubkowski, K.; *Pol. J. Chem. Technol.*, **2013**, 2. 15, 73-80.
- [50] Zhang, H.; Banfield, J. F.; *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2073–2076.
- [51] Morgan, B. J.; Watson, G. W.; *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 5.
- [52] Qian, X.; Qin, D.; Song, Q.; Bai, Y.; Li, T.; Tang, X.; Wang, E.; Dong, S.; *Thin Solid Films*, **2001**, 385, 152.
- [53] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann D. W.; *Chem. Rev.*; **2014**, 114, 9919–9986.
- [54] Llansola-Portoles, M. J., Bergkamp, J. J., Finkelstein-Shapiro, D., Sherman, B. D., Kodis, G., Dimitrijevic, N. M., Gust, D., Moore, T. A., Moore, A. L., *J. Phys. Chem.*, **2014**, 118, 10631–10638.
- [55] Pan, X., Yang, M. Q., Fu, X., Zhang, N., Xu, Y. J.; *Nanoscale*, **2013**, 5, 3601–3614.
- [56] Palomares, E.; Clifford, J. N.; Haque, S. A.; Lutz, T. Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 475.
- [57] Theuring, M., Wang, P. H., Vehse, M., Steenhoff, V., von Maydell, K., Agert, C., Brolo, A. G., *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 3302–3306.
- [58] Stöber, W.; Fink, A.; *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 62—69.

-
- [59] Rao, K. S., El-Hami, K., Kodaki, T., Matsushige, K., Makino, K.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 289 125–131.
- [60] Hayes, R., Ahmeda, A., Edge, T., Zhang, H.; *J. Chromatogr. A*, **2014**, 1357, 36–52.
- [61] Chaudhuri, R. G.; Paria, S. *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 2372.
- [62] DeStefano, J. J., Schuster, S. A., Lawhorn, J. M., Kirkland, J.J.; *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1258.
- [63] Tong, H., Enomoto, N., Inada, M., Tanaka, Y., Hojo, J.; *Electrochim. Acta*, **2014**, 130, 329–334.
- [64] Son, S., Hwang, S. H., Kim, C., Yun, J. Y., Jang, J.; *Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 4815–4820.
- [65] Barbé, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzmann, F.; Shklover, V; Grätzel, M.; *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, 80, 12, 3157-3171.
- [66] Reimer, L., Kohl, H., *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, Springer, 5^a Ed., **2008**.
- [67] Li, Y.; Zhang, H.; Guo, Z.; Han, J.; Zhao, X.; Zhao, Q.; Kim, S. J.; *Langmuir*, **2008**, 24, 8351–8357.
- [68] Chen, Y.; Franzreb, M.; Liu, R.; Chen, L.; Chang, C.; Yu, Y.; Chiang, P. C.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **2009**, 48, 7616–7623.
- [69] Li, G.; Zhang, D.; Yu, J. *Environ. Sci. Technol.*; **2009**, 43, 7079–7085.
- [70] Hong, X.; Wang, Z.; Cai, W.; Lu., F.; Zhang, J.; Yang, Y.; Ma, N.; Liu, Y.; *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 1548–1552.
- [71] Jagadale, T. C.; Takale, S. P.; Sonawane, R. S.; Joshi, H. M.; Patil, S. I.; Kale, B. B.; Ogale, S. B. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 14595–14602.
- [72] Shiraishi, Y.; Saito, N.; Hirai, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12820–12822.
- [73] Osterloh, F. E.; *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 35–54.
- [74] Nowotny, J.; Bak, T.; Nowotny, M. K.; Sheppard, L. R.; *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 18492–18495.
- [75] Kim, Y.; Kim, C.; Lee, Y.; Kim, K.; *J. Chem. Mater.*, **2010**, 22, 207–211.
- [76] Jang, S. R.; Lee, C.; Choi, H.; Ko, J. J.; Lee, J.; Vittal, R.; Kim, K.; *J. Chem. Mater.*, **2006**, 18, 5604–5608.
- [77] Li, W.; Ni, C.; Lin, H.; Huang, C. P.; Shah, S. I.; *J. Appl. Phys.*, **2004**, 96, 11, 6663-6668.

-
- [78] Perego, C.; Revel, R.; Durupthy, O.; Cassaignon, S.; Jolivet, J-P.; *Solid State Sci.*, **2010**, 12, 989-995.
- [79] Fu, X. A.; Qutubuddin, S.; *Colloids Surf., A*, **2001**, 178, 151-156.
- [80] Cheng, P.; Zheng, M. P.; Jin, Y.P.; Huang, Q.; Gu, M. Y.; *Mater. Lett.*, **2003**, 57, 2989
- [81] Hsu, W. P.; Yu, R.; Matijevic, E.; *J. Colloid Interf. Sci.*, **1993**, 156, 56.
- [82] Castillo, R.; Koch, B.; Ruiz, P.; Delmon, B.; *J. Mater. Chem.*, **1994**, 4, 903.
- [83] Hanprasopwattana, A.; Srinivasan, S.; Sault, A. G.; Datye, A. K.; *Langmuir*, **1996**, 12, 3173.
- [84] Kim, K. D.; Bae, H. J.; Kim, H. T.; *Colloid Surf. A*, **2003**, 224, 119.
- [85] Cullity, B. D.; *Elements of X-Ray Diffraction*; Addison-Wesley Publishing Company, INC., Massachusetts, **1956**.
- [86] Music, S.; Gotic, M.; Ivanda, M.; Popovic, S.; Turkovic, A.; Trojko, R.; Sekulic, A.; Furic, K.; *Mater. Sci. Eng. B.*, **1997**, 47, 33.
- [87] Tian, J.; Wang, J.; Dai, J.; Wang, X.; Yin, Y.; *Surf. Coat. Technol.*, **2009**, 204, 723.
- [88] McDevitt, N. T.; Baun, W. L.; *J. Spectrochim. Acta*, **1964**, 20, 799.
- [89] Bensaha, R.; Bensouyad, H.; *InTech*, **2012**, 207-234. DOI: 10.5772/51155.
- [90] Hirose, M.; Hiroshima, M.; Yasaka, T.; Takakura, M.; Miyazaki S.; *Microelectron. Eng.*, **1993**, 22, 3-10.
- [91] Parida, S. K.; Dash, S.; Patel, S.; Mishra, B. K.; *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 121, 77-110.
- [92] Abadi, M. H. S.; Delbari, A.; Fakoor, Z.; Baedi, J.; *Journal of Ceramic Science and Technology*, **2014**, 6, 1, 41-46.
- [93] Seo, D-K.; Hoffman, R.; *Theor. Chem. Acc.*, 1999, 102, 23-32.
- [94] Mao, Y.; Wong, S. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 8217–8226.
- [95] C. Bosio and W. Czaja, *Europhys. Lett.* 24, 197 (1993)
- [96] G. L. Tan, M. F. Lemon, D. J. Jones, and R. H. French, *Phys. Rev. B* 72, 205117 (2005)
- [97] Z. A. Weinberg, G. W. Rubloff, and E. Bassous, *Phys. Rev. B* 19, 3107 (1979).
- [98] T. H. DiStefano and D. E. Eastman, *Solid State Commun.* 9, 2259 (1971).
- [99] C. Itoh, K. Tanimura, N. Itoh, and M. Itoh, *Phys. Rev. B* 39, 11183 (1989).
- [100] C. Itoh, K. Tanimura, N. Itoh, and M. Itoh, *Phys. Rev. B* 39, 11183 (1989)
- [101] J. R. Chelikowski and M. Schluter, " *Phys. Rev. B* 15, 4020 (1977).
- [102] N. F. Mott, in *The Physics of SiO₂ and Its Interfaces*, edited by S. T. Pantelides (Pergamon, New York, 1978), p. 80

-
- [103] Xiaodong, W.; Guangming, Wu; Bin Zhou, Jun Shen *Materials* 2013, 6, 2819-2830
- [104] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *Mater. Lett.*, 57 (2002), pp. 355–360
- [105] Zhu, T.; Gao, S-P.; *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118 11385-11396.
- [106] Laranjo, M. T.; Ricardi, N. C.; Arenas, L. T.; Benvenutii, E. V.; de Oliveira, M. C.; Buchner, S.; Santos, M. J. L.; Costa, T. M. H.; *J. Solid State Electrochem.*, 2016, 20, 1731-1741.
- [107] Barnes, P.; Anderson, A.; Juozapavicius, M.; Liu, L.; Li, X.; Palomares, E.; Forneli, A.; O'Regan, B.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 3547– 3558.
- [108] Zaban, A.; Greenshtein, M.; Bisquert, J.; *ChemPhysChem*, **2003**, 4, 859–864.
- [109] Ansari-Rad, M.; Abdi, Y.; Arzi, E.; *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 10867–10872.
- [110] Khan, S.; Zapata, M. J. M; Pereira, M. B.; Gonçalves, R. V.; Strizik, L.; Dupont, J.; Santos, M. J. L.; Teixeira, S. R.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 23952-23962.
- [111] Meekins, B. H.; Kamat, P. V.; *ACS Nano*, **2009**, 3, 3437-3446.
- [112] Bisquert, J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 49–72.
- [113] Street, R. A.; Krakaris, A.; Cowan, S. R.; *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, 21, 4608-4619.
- [114] Mott, N. F.; *Philos. Mag.*, **1968**, 17, 1259–1268.
- [115] Barnes, P. R. F.; Anderson, A. Y.; Durrant, J. R.; O'Regan, B. C.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13.
- [116] Vanmaekelbergh, D.; de Jongh, P. E.; *Phys. Rev. B*, **2000**, 61.