REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

INCORPORAÇÃO SONOQUÍMICA DE $CaCuSi_4O_{10}$ EM FOTOÂNODOS DE TiO_2 PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE

SONOCHEMICAL INCORPORATION OF $CaCuSi_4O_{10}$ INTO TiO_2 PHOTOANODES FOR APPLICATION IN DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

INCORPORACIÓN SONOQUÍMICA DE $CaCuSi_4O_{10}$ EN FOTOÁNODOS DE TiO_2 PARA APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTE

Felipe Rodrigues da Silva
Doutorando, Laboratório de Filmes Finos em Energias Renováveis (LAFFER), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, CE, Brasil
E-mail: prof.feliperodrigues18@gmail.com
Orcid: https://0000-0003-1224-8364

João Dionízio de M. Neto
Doutorando, Laboratório de Filmes Finos em Energias Renováveis (LAFFER), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, CE, Brasil
E-mail: Joao.dionizio@ifce.edu.br
Orcid: https://000-0003-1054-0257

José Souto Sarmento
Doutor, Grupo de Química de Materiais Avançados (GQMat), Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, CE, Brasil
E-mail: josesoutosarmento@gmail.com
Orcid: https://009-0003-1161-4999

Handerson J. dos Prazeres
Mestre, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Fortaleza, CE, Brasil
E-mail: fisicahanderson@gmail.com
Orcid: https://0009-0005-5583-3629

William Neves da Silva
Doutorando, Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil
E-mail: williamrns88@gmail.com

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

Orcid: https://0000-0002-4731-095X

Francisco Nivaldo. A. Freire
Doutor, Laboratório de Filmes Finos em Energias Renováveis (LAFFER), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, CE, Brasil
E-mail: nivaldo@ufc.br
Orcid: https://0000-0001-5449-2635

Resumo

Neste trabalho, investigou-se a incorporação de 5% em massa de $CaCuSi_4O_{10}$ (CCSO), conhecido como Azul Egípcio, em fotoânodos de TiO_2 para aplicação em células solares sensibilizadas por corante (DSSCs). Os filmes de TiO_2/CCSO foram preparados por rota sonoquímica e caracterizados quanto às propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotovoltaicas. As análises de DRX e Raman evidenciaram a preservação da fase anatase do TiO_2, enquanto MEV–EDS confirmou a presença de Ca, Cu e Si no fotoânodo compósito. A incorporação do CCSO produziu apenas pequena variação no *band gap*, de 3,43 eV para o TiO_2 puro para 3,46 eV no compósito. Entre os dispositivos de melhor desempenho, a DSSC contendo TiO_2/CCSO apresentou densidade de corrente de curto-circuito de 11,30 mA cm^{-2} e eficiência de 5,14%, comparadas a 10,80 mA cm^{-2} e 4,76% para o dispositivo de referência, respectivamente. A diferença relativa entre as eficiências desses dispositivos foi de aproximadamente 8%. Os resultados indicam que a incorporação sonoquímica de CCSO preserva as características estruturais do TiO_2 e demonstra o potencial do Azul Egípcio como fase funcional em fotoânodos para DSSCs.

Palavras-chave: células solares sensibilizadas por corante; dióxido de titânio; $CaCuSi_4O_{10}$; Azul Egípcio; sonoquímica.

Abstract

This study investigated the incorporation of 5 wt.% $CaCuSi_4O_{10}$ (CCSO), known as Egyptian Blue, into TiO_2 photoanodes for application in dye-sensitized solar cells (DSSCs). TiO_2/CCSO films were prepared via a sonochemical route and characterized in terms of their structural, morphological, optical, and photovoltaic properties. XRD and Raman analyses evidenced the preservation of the TiO_2 anatase phase, while SEM–EDS confirmed the presence of Ca, Cu, and Si in the composite photoanode. CCSO incorporation produced only a slight variation in the *band gap*, from 3.43 eV for pristine TiO_2 to 3.46 eV for the composite. Among the best-performing devices, the TiO_2/CCSO-based DSSC exhibited a short-circuit current density of 11.30 mA cm^{-2} and a power conversion efficiency of 5.14%, compared with 10.80 mA cm^{-2} and 4.76% for the reference device, respectively. The relative difference in efficiency between these devices was approximately 8%. These results indicate that the sonochemical incorporation of CCSO preserves the structural characteristics of TiO_2 and

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

demonstrates the potential of Egyptian Blue as a functional phase in photoanodes for DSSCs.
Keywords: dye-sensitized solar cells; titanium dioxide; $CaCuSi_4O_{10}$; Egyptian Blue; sonochemistry.

Resumen

En este trabajo se investigó la incorporación de un 5% en masa de $CaCuSi_4O_{10}$ (CCSO), conocido como Azul Egipcio, en fotoánodos de TiO_2 para su aplicación en celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSCs). Las películas de TiO_2/CCSO se prepararon mediante una ruta sonoquímica y se caracterizaron en términos de sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y fotovoltaicas. Los análisis de DRX y Raman evidenciaron la preservación de la fase anatasa del TiO_2, mientras que MEV–EDS confirmó la presencia de Ca, Cu y Si en el fotoánodo compuesto. La incorporación de CCSO produjo solamente una pequeña variación en la energía de *band gap*, de 3,43 eV para el TiO_2 puro a 3,46 eV para el compuesto. Entre los dispositivos de mejor desempeño, la DSSC basada en TiO_2/CCSO presentó una densidad de corriente de cortocircuito de 11,30 mA cm^{-2} y una eficiencia de conversión de energía de 5,14%, frente a 10,80 mA cm^{-2} y 4,76% para el dispositivo de referencia, respectivamente. La diferencia relativa entre las eficiencias de estos dispositivos fue de aproximadamente un 8%. Los resultados indican que la incorporación sonoquímica de CCSO preserva las características estructurales del TiO_2 y demuestra el potencial del Azul Egipcio como fase funcional en fotoánodos para DSSCs.
Palabras clave: celdas solares sensibilizadas por colorante; dióxido de titanio; $CaCuSi_4O_{10}$; Azul Egipcio; sonoquímica.

1. Introdução

As células solares sensibilizadas por corante (*Dye-Sensitized Solar Cells* – DSSCs) constituem uma alternativa fotovoltaica de terceira geração devido ao baixo custo de fabricação, à simplicidade de processamento e ao bom desempenho sob iluminação difusa (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; HAGFELDT et al., 2010). Nesses dispositivos, o fotoânodo desempenha papel fundamental na adsorção do corante, na coleta de elétrons fotoexcitados e no transporte de cargas até o circuito externo (HAGFELDT et al., 2010).

O dióxido de titânio (TiO_2) é amplamente empregado como fotoânodo devido à estabilidade química, baixo custo, abundância, baixa toxicidade e posição energética adequada da banda de condução (CHEN; MAO, 2007; DIEBOLD, 2003; HAGFELDT et al., 2010; SHALINI et al., 2017). Entretanto, sua elevada energia de

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

band gap restringe a absorção principalmente à região ultravioleta, tornando necessária a utilização de sensibilizadores capazes de aproveitar a radiação visível (SHALINI et al., 2017; GEETHA; SUGUNA; ANBARASAN, 2022). Entre eles, o corante de rutênio N719 destaca-se pela estabilidade fotoquímica e eficiente injeção de elétrons no TiO_2 (NAZEERUDDIN et al., 1993; NAZEERUDDIN et al., 2001). Ainda assim, perdas ópticas, limitações no transporte eletrônico e processos de recombinação de cargas permanecem como fatores que comprometem o desempenho das DSSCs (HAGFELDT et al., 2010; GEETHA; SUGUNA; ANBARASAN, 2022).

Uma estratégia para minimizar essas limitações consiste na modificação do TiO_2 com materiais cerâmicos funcionais, visando modificar propriedades ópticas, morfológicas e interfaciais do fotoânodo (SHALINI et al., 2017; GEETHA; SUGUNA; ANBARASAN, 2022). Nesse contexto, o $CaCuSi_4O_{10}$ (CCSO), conhecido como Azul Egípcio (*Egyptian Blue*), apresenta propriedades de interesse, como elevada estabilidade térmica e química, fotoluminescência e emissão no infravermelho próximo (NIR) (BINET et al., 2021; SELVAGGIO; KRUSS, 2022). Embora tradicionalmente conhecido como pigmento, o CCSO e estruturas derivadas têm despertado interesse em aplicações ópticas e fotônicas devido, particularmente, às suas propriedades de emissão no NIR (JOHNSON-MCDANIEL; SALGUERO, 2014; SELVAGGIO; KRUSS, 2022).

A deposição assistida por ultrassom constitui uma alternativa para a preparação de materiais compósitos, pois os fenômenos de cavitação acústica podem favorecer a dispersão das partículas, a homogeneização da suspensão e a interação entre seus constituintes (GEDANKEN, 2004). Apesar do crescente interesse pelo Azul Egípcio em aplicações ópticas e fotônicas, sua utilização como fase funcional em fotoânodos de TiO_2 para DSSCs, especialmente associada ao processamento sonoquímico, permanece pouco investigada, constituindo a motivação central deste trabalho.

Dessa forma, este trabalho investiga a incorporação de 5% em massa de $CaCuSi_4O_{10}$ em fotoânodos de TiO_2 processados por rota sonoquímica, avaliando seus efeitos sobre as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

fotovoltaicas. Para isso, foram empregadas difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia de raios X por dispersão de energia (MEV–EDS), espectroscopia UV–Vis com reflectância difusa e medidas de densidade de corrente–tensão (J–V) das DSSCs.

2. Revisão da Literatura

2.1 Células Solares Sensibilizadas por Corante (Dye-Sensitized Solar Cells – DSSCs)

As células solares sensibilizadas por corante (Dye-Sensitized Solar Cells – DSSCs) constituem uma tecnologia fotovoltaica de terceira geração que se destaca pelo baixo custo, simplicidade de fabricação e bom desempenho sob baixa intensidade luminosa e iluminação difusa. O desenvolvimento dessa tecnologia foi impulsionado pelo trabalho de O'Regan e Grätzel (1991), que demonstraram a utilização de filmes nanocristalinos de dióxido de titânio (TiO_2) sensibilizados por corante para conversão da energia solar em eletricidade (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; HAGFELDT et al., 2010).

O funcionamento das DSSCs baseia-se na separação entre os processos de absorção da luz e transporte eletrônico. A radiação é absorvida por moléculas sensibilizadoras adsorvidas sobre um filme semicondutor nanoporoso, enquanto os elétrons fotoexcitados são transportados pelo semicondutor (GRÄTZEL, 2001; HAGFELDT et al., 2010). A célula é constituída essencialmente por um substrato condutor transparente, geralmente FTO, um fotoânodo de TiO_2, um corante sensibilizador, um eletrólito contendo o par redox I^-/I_3^- e um contraeletrodo normalmente revestido com platina (HAGFELDT et al., 2010; GRÄTZEL, 2001).

Durante a operação, a absorção de fótons promove a excitação eletrônica do corante, seguida pela injeção dos elétrons na banda de condução do TiO_2. Esses elétrons são transportados até o substrato condutor e seguem pelo circuito externo. O corante oxidado é regenerado pelos íons iodeto (I^-) presentes no eletrólito,

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

enquanto o triiodeto (I_3^-) é reduzido no contraeletrodo, completando o ciclo eletroquímico (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; HAGFELDT et al., 2010; GRÄTZEL, 2001).

Entre os sensibilizadores empregados em DSSCs, os complexos de rutênio apresentam elevada eficiência e estabilidade. O corante N719 destaca-se pela absorção na região visível, estabilidade fotoquímica e alinhamento energético favorável com a banda de condução do TiO_2, sendo amplamente utilizado como referência em estudos de novos fotoânodos (NAZEERUDDIN et al., 1993; NAZEERUDDIN et al., 2001).

Apesar de suas vantagens, as DSSCs ainda apresentam limitações relacionadas à absorção óptica do TiO_2, à recombinação de cargas, às perdas no transporte eletrônico e à estabilidade dos componentes (HAGFELDT et al., 2010; SHALINI et al., 2017; GEETHA; SUGUNA; ANBARASAN, 2022). Diferentes estratégias vêm sendo investigadas para minimizar essas limitações, incluindo modificações do fotoânodo, novos sensibilizadores, otimização dos eletrólitos e incorporação de materiais funcionais (GREEN, 2003; SHALINI et al., 2017).

Nesse contexto, a incorporação de materiais cerâmicos com propriedades ópticas e luminescentes em fotoânodos de TiO_2 constitui uma alternativa para modificar o aproveitamento da radiação incidente e o desempenho fotovoltaico das DSSCs (GEETHA; SUGUNA; ANBARASAN, 2022; SHALINI et al., 2017). Entre esses materiais destaca-se o $CaCuSi_4O_{10}$, conhecido como Azul Egípcio, cujas propriedades serão abordadas na seção seguinte.

2.2 Dióxido de Titânio (TiO_2) como Fotoânodo em Células Solares Sensibilizadas por Corante

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos semicondutores mais utilizados como fotoânodo em células solares sensibilizadas por corante (DSSCs), devido à elevada estabilidade química e térmica, baixa toxicidade, abundância, baixo custo e compatibilidade eletrônica com diferentes corantes sensibilizadores (CHEN; MAO, 2007; DIEBOLD, 2003).

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

O TiO_2 apresenta três principais fases cristalinas: anatase, rutilo e brookita. Entre elas, a anatase é amplamente empregada em aplicações fotovoltaicas devido às suas propriedades superficiais e eletrônicas favoráveis, além da possibilidade de obtenção de filmes nanocristalinos porosos com elevada área disponível para adsorção do corante (DIEBOLD, 2003; HANAOR; SORRELL, 2011; SHALINI et al., 2017).

Eletronicamente, o TiO_2 é um semicondutor do tipo *n*, com energia de *band gap* de aproximadamente 3,0–3,2 eV, dependendo da fase cristalina e das condições de síntese (CHEN; MAO, 2007; DIEBOLD, 2003). Essa característica restringe sua absorção direta principalmente à região ultravioleta, correspondente a uma pequena parcela da radiação solar incidente, tornando necessária a utilização de corantes capazes de absorver luz visível e transferir elétrons para sua banda de condução (SHALINI et al., 2017; GEETHA; SUGUNA; ANBARASAN, 2022).

A microestrutura do filme também exerce influência significativa sobre o desempenho das DSSCs. A elevada área superficial e a porosidade favorecem a adsorção do corante e o aproveitamento da radiação incidente. Entretanto, características como espessura excessiva, defeitos estruturais, vacâncias de oxigênio, contornos de grão e impurezas podem dificultar o transporte eletrônico e favorecer processos de aprisionamento e recombinação de cargas (DIEBOLD, 2003; SHALINI et al., 2017; GEETHA; SUGUNA; ANBARASAN, 2022).

Diferentes estratégias têm sido investigadas para modificar as propriedades do TiO_2, incluindo controle morfológico, redução do tamanho das partículas, estruturas hierárquicas, camadas compactas, dopagem e incorporação de materiais funcionais (SHALINI et al., 2017; GEETHA; SUGUNA; ANBARASAN, 2022; BADR, 2019). Entre essas abordagens, a utilização de materiais cerâmicos e luminescentes pode contribuir para modificar a interação da radiação com o fotoânodo por mecanismos como espalhamento, emissão fotoluminescente e conversão espectral (GEETHA; SUGUNA; ANBARASAN, 2022).

Nesse contexto, o $CaCuSi_4O_{10}$, conhecido como Azul Egípcio, apresenta elevada estabilidade e propriedades ópticas e fotoluminescentes de interesse,

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

incluindo emissão no infravermelho próximo. Essas características justificam a investigação de sua incorporação em fotoânodos de TiO_2 como material funcional para aplicação em DSSCs.

2.3 Azul Egípcio ($CaCuSi_4O_{10}$): Estrutura, Propriedades e Aplicações em Conversão de Energia

O $CaCuSi_4O_{10}$, conhecido como Azul Egípcio (*Egyptian Blue*), é considerado um dos primeiros pigmentos sintéticos produzidos pela humanidade. Embora historicamente associado a pinturas, cerâmicas e objetos decorativos, estudos recentes demonstraram que esse material apresenta propriedades ópticas e eletrônicas de interesse para aplicações tecnológicas (BINET et al., 2021; SELVAGGIO; KRUSS, 2022).

Estruturalmente, o $CaCuSi_4O_{10}$ é um silicato cúprico de estrutura tetragonal, constituído por tetraedros de SiO_4 e íons Cu^{2+} coordenados por oxigênio. Essa organização cristalina proporciona elevada estabilidade química e térmica, característica favorável para aplicações em materiais submetidos a diferentes condições de processamento (BINET et al., 2021).

Uma das principais propriedades do Azul Egípcio é sua intensa fotoluminescência na região do infravermelho próximo (NIR), com emissão situada aproximadamente entre 910 e 950 nm. Essa resposta apresenta elevada estabilidade espectral e longo tempo de vida dos estados excitados, contribuindo para o interesse do material em aplicações fotônicas, sensores ópticos e sistemas de conversão de energia (BINET et al., 2021; SELVAGGIO; KRUSS, 2022). Além disso, o $CaCuSi_4O_{10}$ pode ser esfoliado em nanolâminas, preservando suas propriedades ópticas e ampliando as possibilidades de incorporação em diferentes matrizes (JOHNSON-MCDANIEL; SALGUERO, 2014).

As propriedades ópticas do $CaCuSi_4O_{10}$ também possibilitam sua utilização em sistemas relacionados ao aproveitamento da radiação solar. Dependendo da configuração do material, efeitos associados ao espalhamento e à modificação do caminho óptico podem favorecer a interação da radiação com o meio fotoativo

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

(RAJARAMANAN et al., 2023). Sua aplicação em concentradores solares luminescentes (*Luminescent Solar Concentrators* – LSCs) também tem sido investigada, evidenciando a combinação entre estabilidade e emissão no infravermelho próximo (RAJARAMANAN et al., 2023).

Apesar desses avanços, a utilização do Azul Egípcio em células solares sensibilizadas por corante ainda é pouco explorada, uma vez que grande parte dos estudos se concentra em suas propriedades espectroscópicas, luminescentes, sensores e concentradores solares (BINET et al., 2021; SELVAGGIO; KRUSS, 2022; RAJARAMANAN et al., 2023). Nesse contexto, sua incorporação em matrizes de TiO_2 constitui uma alternativa para investigar possíveis modificações nas propriedades ópticas e fotovoltaicas dos fotoânodos, ampliando as possibilidades de aplicação do $CaCuSi_4O_{10}$ em dispositivos de conversão de energia solar.

2.4 Deposição Sonoquímica de Filmes Finos

A sonoquímica compreende processos químicos e físicos induzidos pela propagação de ondas ultrassônicas em meios líquidos. A energia ultrassônica promove a formação, crescimento e colapso de microbolhas, fenômeno denominado cavitação acústica. Esse processo gera condições localizadas de elevada temperatura e pressão, além de microjatos e ondas de choque capazes de favorecer reações químicas, dispersar partículas e reduzir a formação de aglomerados (GEDANKEN, 2004).

A deposição assistida por ultrassom tem sido aplicada na preparação de nanomateriais, óxidos cerâmicos, semicondutores e compósitos devido à simplicidade operacional e à capacidade de promover dispersão eficiente das partículas. Os efeitos associados à cavitação favorecem a fragmentação de aglomerados e aumentam o contato entre os constituintes da suspensão, contribuindo para maior homogeneidade durante a preparação dos filmes (GEDANKEN, 2004).

Em sistemas baseados em TiO_2, uma dispersão adequada das partículas é particularmente importante para a obtenção de fotoânodos uniformes, uma vez que

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

características superficiais e microestruturais podem influenciar a adsorção do corante, o transporte eletrônico e o desempenho das células solares sensibilizadas por corante (SHALINI et al., 2017; GEETHA; SUGUNA; ANBARASAN, 2022). O processamento ultrassônico também facilita a incorporação de materiais funcionais à matriz semicondutora, favorecendo sua distribuição na suspensão e reduzindo a formação de regiões excessivamente aglomeradas.

A homogeneidade do sistema também pode influenciar as propriedades ópticas dos filmes, uma vez que a distribuição das partículas incorporadas interfere na interação entre a radiação incidente, o corante sensibilizador e o fotoânodo. Fenômenos como espalhamento da luz e aumento do caminho óptico podem contribuir para o aproveitamento da radiação incidente em sistemas fotovoltaicos (SHALINI et al., 2017; GEETHA; SUGUNA; ANBARASAN, 2022).

Dessa forma, a utilização do processamento sonoquímico na preparação do sistema $TiO_2/CaCuSi_4O_{10}$ constitui uma estratégia para favorecer a dispersão do material cerâmico na matriz semicondutora e a obtenção de filmes compósitos com maior uniformidade, justificando sua utilização na fabricação dos fotoânodos investigados neste trabalho.

2.5 Técnicas de Caracterização de Fotoânodos para Células Solares Sensibilizadas por Corante

A caracterização de fotoânodos destinados às células solares sensibilizadas por corante requer técnicas complementares para avaliar a estrutura cristalina, morfologia, composição química, propriedades ópticas e desempenho fotovoltaico dos materiais.

A difração de raios X (DRX) permite identificar as fases cristalinas e avaliar possíveis alterações estruturais decorrentes da incorporação de materiais secundários. A análise dos difratogramas também pode fornecer informações sobre parâmetros microestruturais, como tamanho médio de cristalito e deformações da rede cristalina (CULLITY; STOCK, 2001; BANTIKATLA; LATHA DEVI; BHOGOJU,

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

2021). Complementarmente, a espectroscopia Raman permite identificar modos vibracionais característicos e avaliar modificações relacionadas a defeitos, tensões ou interações entre diferentes fases. Para o TiO_2, os modos Raman característicos constituem importantes indicadores da presença da fase anatase (OHSAKA; IZUMI; FUJIKI, 1978; PORTO; FLEURY; DAMEN, 1967).

A microscopia eletrônica de varredura (SEM), associada à espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), permite investigar a morfologia, porosidade, distribuição das partículas e composição química dos filmes. Essas análises são particularmente relevantes para verificar a presença e a distribuição dos elementos constituintes em materiais compósitos (GOLDSTEIN et al., 2018).

As propriedades ópticas podem ser avaliadas por espectroscopia UV-Vis, possibilitando analisar a interação dos materiais com a radiação ultravioleta e visível. A energia de *band gap* pode ser estimada a partir dos dados ópticos empregando modelos como Kubelka-Munk e Tauc, permitindo avaliar possíveis modificações na estrutura eletrônica do semicondutor (PANKOVE, 1971; KUBELKA; MUNK, 1931; TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966; MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018).

O desempenho das DSSCs é avaliado por curvas densidade de corrente versus potencial (J–V), obtidas sob iluminação controlada. A partir dessas curvas são determinados parâmetros como tensão de circuito aberto (Voc), densidade de corrente de curto-circuito (Jsc), fator de forma (FF) e eficiência de conversão de potência (η), fundamentais para comparar o desempenho fotovoltaico dos dispositivos (GRÄTZEL, 2001; GREEN et al., 2015; KRISHNAPRIYA et al., 2021).

A utilização conjunta dessas técnicas permite correlacionar as características estruturais, morfológicas e ópticas dos fotoânodos com seu desempenho fotovoltaico, possibilitando avaliar a influência da incorporação do $CaCuSi_4O_{10}$ nos filmes de TiO_2 e nas DSSCs produzidas.

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

3. Metodologia

3.1 Síntese do material cerâmico (CCSO)

O material cerâmico $CaCuSi_4O_{10}$ (CCSO), conhecido como Azul Egípcio (*Egyptian Blue*), foi sintetizado pelo método convencional de reação no estado sólido, utilizando óxido de cobre (CuO, 99%, Vetec), dióxido de silício (SiO_2, 99,6%, Aldrich) e carbonato de cálcio ($CaCO_3$, 99%, Vetec) como precursores químicos (BINET et al., 2021). Os reagentes foram pesados de acordo com a proporção estequiométrica $CaCO_3$:CuO:SiO_2 de 1:1:4, correspondente à reação global:

$$CaCO_3 + CuO + 4\ SiO_2 \rightarrow CaCuSi_4O_{10} + CO_2 \uparrow$$

Os precursores foram homogeneizados em moinho planetário Pulverisette 6 (Fritsch), utilizando esferas de zircônia com diâmetro de 2,0 mm e recipientes de poliacetato com altura de 31,75 mm e diâmetro de 85,1 mm. Foi empregada uma relação bola:pó de 97,5 g:10 g, com velocidade de rotação de 360 rpm durante 3 h.

Após a moagem, o material foi submetido à calcinação em forno a 1050 °C durante 6 h, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1}, sob atmosfera de ar. Ao término do tratamento térmico, o material foi resfriado naturalmente no interior do forno até a temperatura ambiente. O pó cerâmico obtido foi então retirado, sem etapas posteriores de lavagem, armazenado em recipiente hermeticamente fechado e utilizado na preparação dos filmes finos.

A Figura 1 apresenta esquematicamente as principais etapas e condições experimentais empregadas na síntese do CCSO.

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

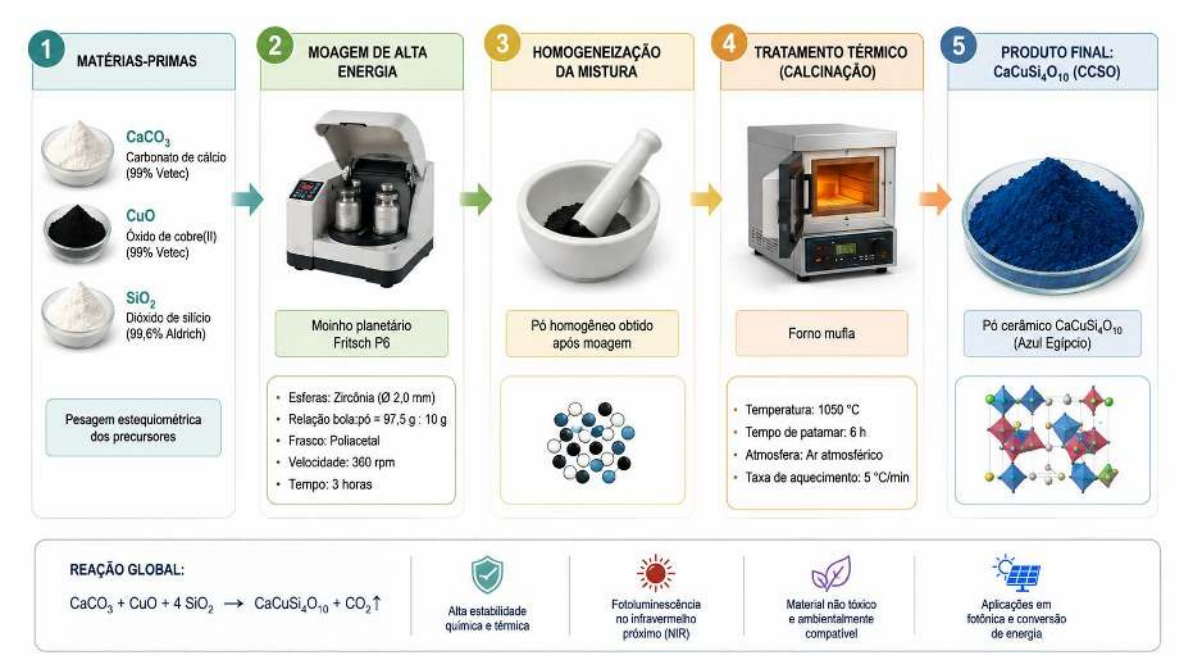


Figura 1. Fluxograma do processo de síntese do $CaCuSi_4O_{10}$ (CCSO, Azul Egípcio) pelo método de reação no estado sólido, incluindo a pesagem estequiométrica dos precursores, moagem de alta energia, homogeneização, calcinação a 1050 °C por 6 h em atmosfera de ar e obtenção do pó cerâmico após resfriamento natural até a temperatura ambiente.

3.2 Preparação da suspensão e deposição sonoquímica dos filmes finos

Para a preparação dos filmes compósitos, foi incorporado 5% em massa de $CaCuSi_4O_{10}$ (CCSO) ao dióxido de titânio (TiO_2). O TiO_2 utilizado foi adquirido comercialmente da Sigma-Aldrich (Titanium(IV) oxide, fase anatase, 99,8% de pureza, *trace metals basis*, produto nº 232033) e utilizado sem purificação adicional. Para cada preparação do compósito, foram utilizados 0,11875 g de TiO_2 e 0,00625 g de CCSO, correspondendo, respectivamente, a 95% e 5% da massa total de sólidos (0,125 g). Dessa forma, a concentração de 5% em massa de CCSO foi definida em relação à massa total de TiO_2 + CCSO.

Os pós foram inicialmente homogeneizados manualmente em almofariz de ágata durante 30 min. Em seguida, foram dispersos em 50 mL de água deionizada, resultando em uma concentração total de sólidos de 2,5 g L^{-1}. A suspensão foi mantida sob agitação magnética durante 1 h à temperatura de aproximadamente

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

25 °C.

O processamento sonoquímico foi realizado em banho ultrassônico QUIMIS, modelo Q336D, operando a uma frequência de 40 kHz e potência nominal de 120 W. A suspensão foi submetida à sonicação contínua durante 30 min, mantendo-se a temperatura do sistema em aproximadamente 25 °C. O emprego do ultrassom favorece a dispersão de materiais particulados por meio dos fenômenos associados à cavitação acústica (GEDANKEN, 2004).

Durante o processamento ultrassônico, os substratos de vidro condutor revestidos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foram mantidos imersos na suspensão e expostos ao campo de cavitação acústica. A sequência experimental utilizada na preparação e no processamento dos filmes é apresentada na Figura 2.



Figura 2. Representação esquemática do procedimento experimental empregado na preparação dos fotoânodos de TiO_2 puro e TiO_2/CCSO (5% em massa).

Após o processamento sonoquímico, os filmes foram secos em placa aquecedora a 80 °C durante 30 min e posteriormente submetidos a tratamento térmico em forno elétrico a 450 °C durante 2 h, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1}, em atmosfera de ar.

O mesmo protocolo experimental foi empregado para os fotoânodos de TiO_2 puro e TiO_2/CCSO (5% em massa), mantendo-se como variável experimental apenas a presença da fase $CaCuSi_4O_{10}$. As condições empregadas na preparação das suspensões, no processamento sonoquímico e no tratamento térmico são

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

resumidas na Figura 3.

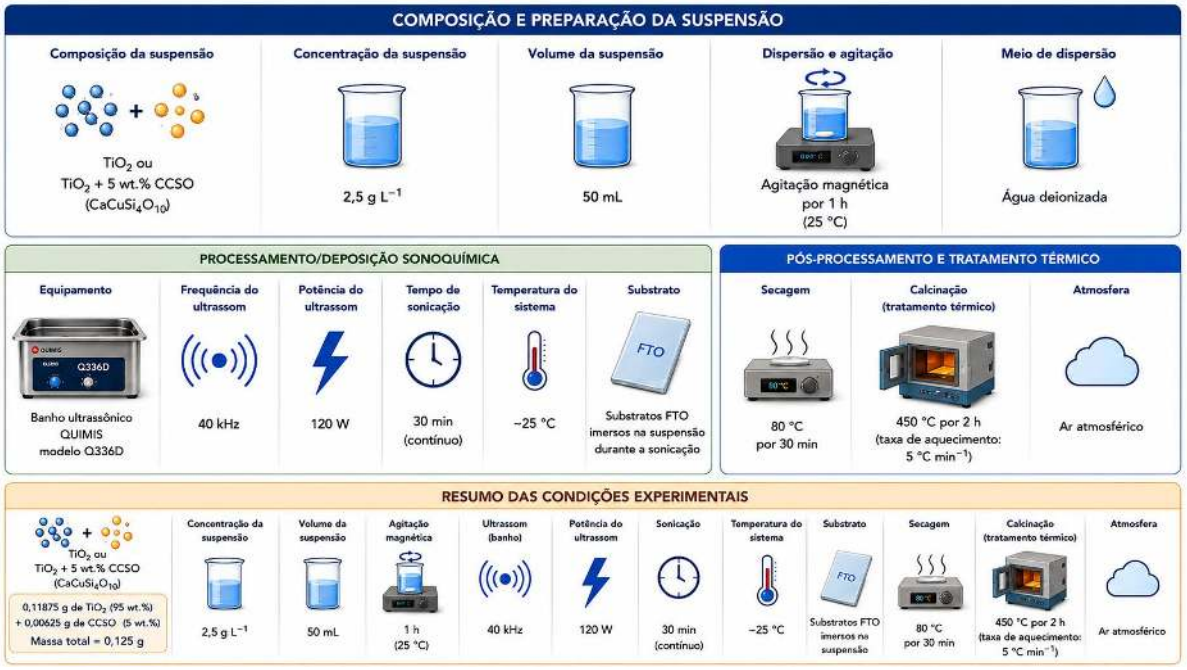


Figura 3. Parâmetros experimentais empregados na preparação dos fotoânodos de TiO_2 puro e TiO_2/CCSO (5% em massa), incluindo composição e concentração da suspensão, volume utilizado, condições de agitação magnética, frequência e potência do banho ultrassônico, tempo e temperatura de sonicação, condição do substrato FTO, secagem e tratamento térmico.

3.3 Montagem das células solares sensibilizadas por corante

Após o tratamento térmico, os filmes de TiO_2 puro e TiO_2/CCSO (5% em massa) foram utilizados como fotoânodos para a montagem das células solares sensibilizadas por corante (DSSCs). A sensibilização foi realizada por imersão dos fotoânodos durante 24 h em solução 0,5 mM do corante N719 (Ruthenizer 535-bisTBA, Solaronix), preparada em etanol. O N719 atua como sensibilizador, promovendo a absorção de radiação na região do visível e a posterior injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 (HAGFELDT et al., 2010).

Após a sensibilização, as células foram montadas em configuração tipo sanduíche, utilizando os fotoânodos sensibilizados e contraeletrodos de FTO platinizado (Solaronix). A separação e a selagem entre os eletrodos foram

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

realizadas utilizando Meltonix, delimitando a região interna da célula. O eletrólito comercial Iodolyte AN-50 (Solaronix), contendo o par redox I^-/I_3^-, foi introduzido entre o fotoânodo e o contraeletrodo.

A área ativa das DSSCs foi definida em 0,25 cm². A mesma configuração de montagem, sensibilização, eletrólito, contraeletrodo e área ativa foi empregada para as células contendo fotoânodos de TiO_2 puro e TiO_2/CCSO (5% em massa), de modo que a presença do CCSO constituiu a principal variável entre os dois grupos experimentais.

A arquitetura das DSSCs utilizadas neste trabalho é apresentada esquematicamente na Figura 4.

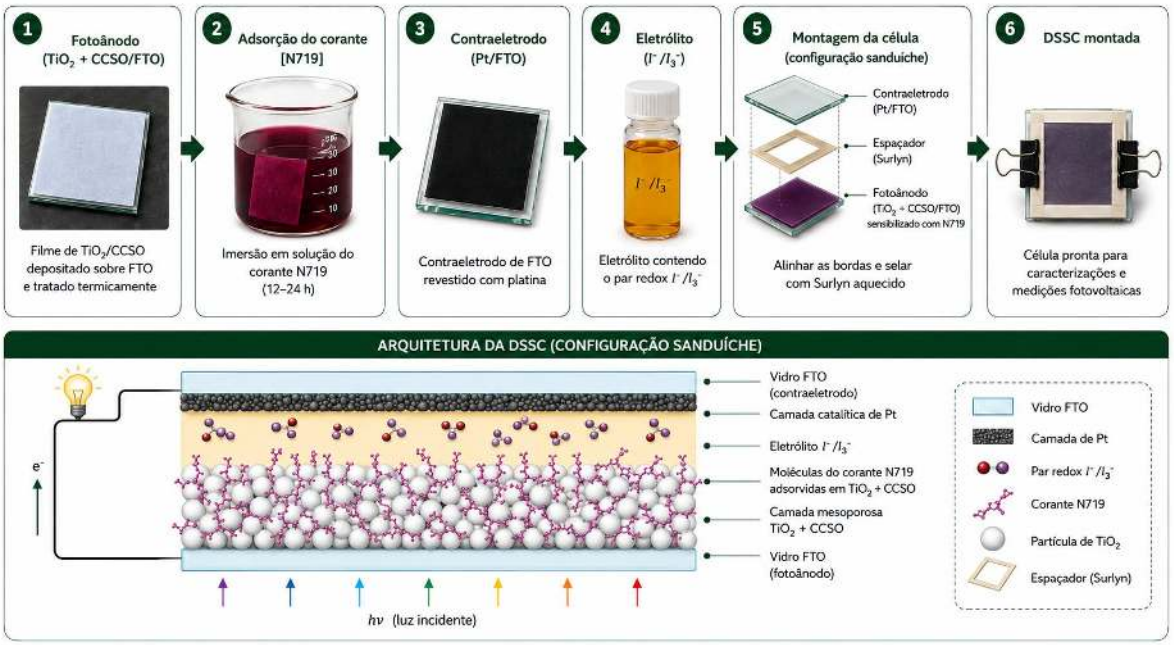


Figura 4. Arquitetura da célula solar sensibilizada por corante (DSSC) utilizada neste trabalho, constituídas por fotoânodo de TiO_2 puro ou TiO_2/CCSO (5% em massa) sensibilizado com N719 (Ruthenizer 535-bisTBA), eletrólito Iodolyte AN-50 contendo o par redox I^-/I_3^- e contraeletrodo de FTO platinizado, com selagem realizada utilizando Meltonix.

3.4 Caracterização dos Materiais e Avaliação Fotovoltaica

A caracterização estrutural das amostras foi realizada por difração de raios X

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

(DRX) em um difratômetro PANalytical X'Pert PRO, modelo MPD, utilizando radiação Cu Kα (λ = 1,5406 Å), operando a 40 kV e 40 mA. As medidas foram realizadas em geometria de feixe paralelo, utilizando monocromador, fenda de 1/4° e fenda Soller de 0,02°. O porta-amostras foi acoplado a um sistema *spinner*, e os difratogramas foram obtidos no intervalo de 10° a 70° (2θ), com passo de 0,013°.

As análises por espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro LabRAM Jobin-Yvon HORIBA, equipado com detector CCD (*charge-coupled device*) resfriado com nitrogênio líquido. Foi utilizado laser com comprimento de onda de 633 nm, focalizado sobre a superfície das amostras por meio de uma objetiva OLYMPUS de 100× e abertura numérica de 0,75, produzindo uma área de focalização de aproximadamente 4 μm^2.

A morfologia superficial e a composição química dos filmes foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio Inspect S50, localizado na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará (UFC), associado à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).

As propriedades ópticas foram investigadas por espectroscopia UV-Vis-NIR em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 equipado com esfera integradora ISR-2600Plus. Os espectros foram registrados na faixa de 200 a 1200 nm, com resolução espectral de 1 nm. Os dados de reflectância difusa foram empregados na avaliação das propriedades ópticas e na estimativa da energia de *band gap* por meio da transformação de Kubelka–Munk combinada ao método de Tauc.

A caracterização fotovoltaica das DSSCs foi realizada utilizando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N (Metrohm), controlado pelo software NOVA, versão 2.11. As medidas foram conduzidas sob iluminação solar simulada utilizando um simulador solar Ossila, série G200, ajustado para condições AM 1.5G. A irradiância foi calibrada em 100 mW cm^{-2} (1 sun) utilizando uma célula solar de referência de silício Newport/Oriel 91150V-KG5, equipada com filtro KG5. Adicionalmente, as células foram avaliadas sob irradiâncias de 0,033 e 0,067 W cm^{-2}. A área ativa considerada nas medidas foi de 0,25 cm^2.

Foram obtidas curvas de densidade de corrente em função da tensão (J–V), a partir das quais foram determinados a tensão de circuito aberto (Voc), a

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

densidade de corrente de curto-circuito (Jsc), o fator de preenchimento (FF) e a eficiência de conversão de potência (η) (HAGFELDT et al., 2010; GREEN et al., 2015).

Para cada condição experimental, foram fabricadas e caracterizadas cinco DSSCs independentes, correspondentes aos fotoânodos de TiO_2 puro e TiO_2/CCSO (5% em massa). Os parâmetros fotovoltaicos e as curvas J–V apresentados neste trabalho correspondem aos dispositivos de melhor desempenho obtidos em cada conjunto experimental. Dessa forma, esses resultados são apresentados como valores representativos dos melhores dispositivos obtidos e não como valores médios ou evidência de diferença estatisticamente significativa entre os grupos.

4. Resultados e Discussão

4.1 Análise Estrutural por Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi empregada para investigar a estrutura cristalina dos materiais sintetizados, identificar as fases presentes e avaliar a influência da incorporação do $CaCuSi_4O_{10}$ sobre a matriz semicondutora de TiO_2. Essa técnica é amplamente utilizada na caracterização de materiais cerâmicos e semicondutores por permitir a identificação das fases cristalinas, bem como a avaliação da cristalinidade e da estabilidade estrutural após diferentes etapas de processamento (CULLITY; STOCK, 2001; BANTIKATLA; LATHA DEVI; BHOGOJU, 2021).

A Figura 5 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para o TiO_2 puro, para o pigmento cerâmico $CaCuSi_4O_{10}$ (CCSO) sintetizado pelo método de reação no estado sólido e para o compósito TiO_2/CCSO contendo 5% em massa do material cerâmico. A comparação entre os difratogramas permitiu avaliar a coexistência das fases cristalinas e verificar possíveis alterações estruturais decorrentes da incorporação do CCSO.

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

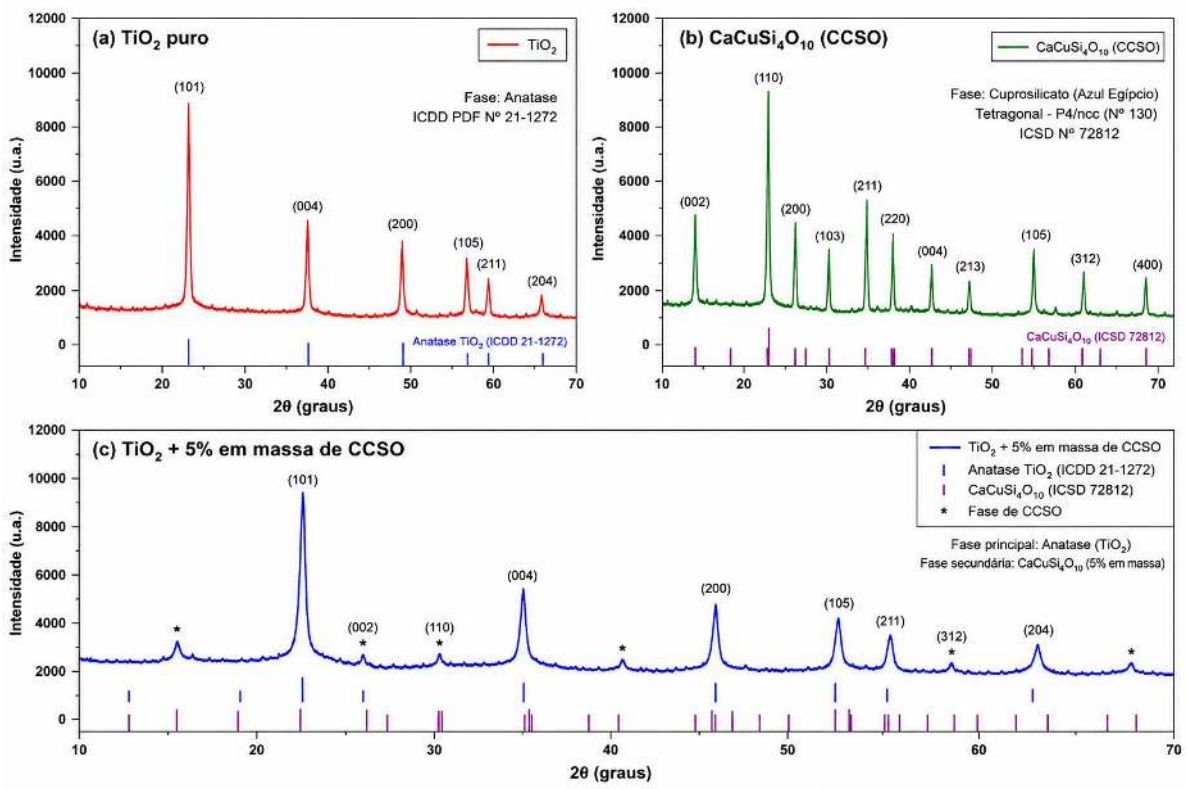


Figura 5: Difratogramas de raios X de (a) TiO_2 puro, (b) $CaCuSi_4O_{10}$ (CCSO) e (c) compósito TiO_2/CCSO contendo 5% em massa de CCSO.

O difratograma do TiO_2 puro evidencia a fase anatase, caracterizada pelo pico principal associado ao plano (101), além das reflexões correspondentes aos planos (004), (200), (105), (211) e (204), em concordância com o padrão ICDD PDF 21-1272 (DIEBOLD, 2003; HANAOR; SORRELL, 2011). A ausência de reflexões atribuídas às fases rutilo e brookita confirma a predominância da anatase, estrutura amplamente empregada em fotoânodos de DSSCs (CHEN; MAO, 2007; SHALINI et al., 2017).

O $CaCuSi_4O_{10}$ apresentou reflexões características da estrutura tetragonal da cuprorivaita, compatíveis com o padrão ICSD 72812. Não foram observadas reflexões evidentes atribuídas aos óxidos precursores, indicando a formação da fase cristalina desejada após o tratamento térmico a 1050 °C durante 6 h (BINET et al., 2021).

No compósito TiO_2/CCSO, as reflexões da anatase permanecem predominantes, enquanto picos de menor intensidade atribuídos ao $CaCuSi_4O_{10}$

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

confirmam a presença da fase cerâmica. A baixa intensidade dessas reflexões é compatível com a concentração de 5% em massa de CCSO e com as limitações da técnica para identificação de fases presentes em pequenas proporções (CULLITY; STOCK, 2001; BANTIKATLA; LATHA DEVI; BHOGOJU, 2021).

A Tabela 1 apresenta as principais reflexões cristalográficas identificadas para a fase anatase do TiO_2. Para o $CaCuSi_4O_{10}$, a identificação da fase foi realizada pela comparação do conjunto de reflexões experimentais com o padrão ICSD 72812, conforme apresentado na Figura 5.

Tabela 1. Principais reflexões cristalográficas identificadas para a fase anatase do TiO_2.

Material/Fase	Ângulo de difração (2θ)	Plano cristalográfico (hkl)	Padrão de referência
TiO_2 (anatase)	25,3°	(101)	ICDD PDF 21-1272
TiO_2 (anatase)	37,8°	(004)	ICDD PDF 21-1272
TiO_2 (anatase)	48,0°	(200)	ICDD PDF 21-1272
TiO_2 (anatase)	53,9°	(105)	ICDD PDF 21-1272
TiO_2 (anatase)	55,1°	(211)	ICDD PDF 21-1272

Fonte: O próprio autor.

A preservação das reflexões características da anatase após a incorporação de 5% em massa de CCSO, sem deslocamentos evidentes das principais reflexões dentro da resolução experimental utilizada, indica que o processamento sonoquímico seguido do tratamento térmico preservou globalmente a estrutura cristalina do TiO_2 (DIEBOLD, 2003; HANAOR; SORRELL, 2011). Entretanto, os resultados de DRX, isoladamente, não permitem excluir possíveis interações ou alterações estruturais em escala local.

A coexistência das reflexões características da anatase e da cuprorivaita evidencia a presença das duas fases cristalinas no compósito TiO_2/CCSO. Esse comportamento é relevante para a aplicação fotovoltaica, pois mantém a fase anatase, responsável pelo transporte eletrônico no fotoânodo, juntamente com o CCSO, material que apresenta propriedades ópticas e fotoluminescentes de interesse (SHALINI et al., 2017; GEETHA; SUGUNA; ANBARASAN, 2022; BINET

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

et al., 2021; SELVAGGIO; KRUSS, 2022).

4.2 Análise de Espectroscopia Ramam

A espectroscopia Raman foi utilizada como técnica complementar à difração de raios X (DRX) para avaliar a ordem estrutural de curto alcance e as propriedades vibracionais dos filmes. A Figura 6 apresenta o espectro Raman do compósito TiO_2/CCSO contendo 5% em massa de CCSO, com a identificação dos principais modos vibracionais observados.

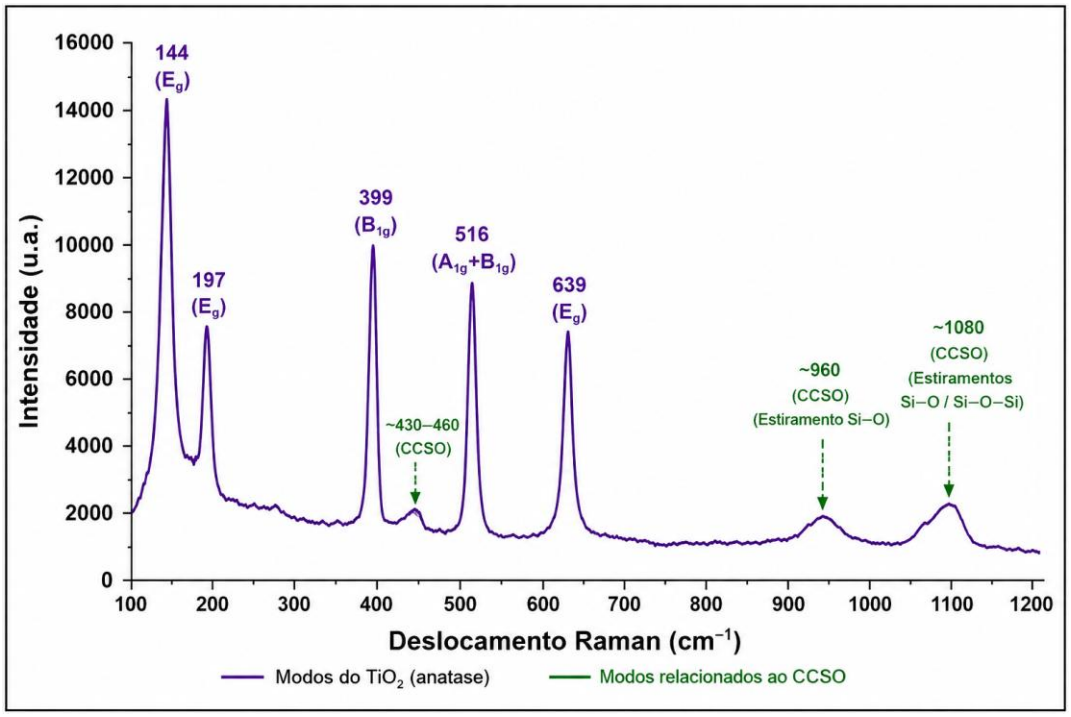


Figura 6. Espectro Raman do compósito TiO_2/CCSO contendo 5% em massa de CCSO, com indicação dos modos vibracionais associados à fase anatase e das contribuições relacionadas ao CCSO.

O espectro apresenta os modos vibracionais característicos da fase anatase do TiO_2, com bandas em aproximadamente 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 516 cm^{-1} (A_{1g} + B_{1g}) e 639 cm^{-1} (E_g). A presença bem definida desses modos confirma a preservação da fase anatase após a incorporação do CCSO, em

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

concordância com os resultados obtidos por DRX (DIEBOLD, 2003; HANAOR; SORRELL, 2011; OHSAKA; IZUMI; FUJIKI, 1978).

Além dos modos predominantes da anatase, observam-se contribuições de menor intensidade nas regiões de aproximadamente 430–460, 960 e 1080 cm^{-1}, indicadas na Figura 6 como relacionadas à presença do CCSO. As bandas em maiores números de onda podem estar associadas a vibrações envolvendo unidades silicatadas, incluindo modos de estiramento Si–O e Si–O–Si. A baixa intensidade dessas contribuições é compatível com a pequena proporção de CCSO presente no compósito (5% em massa) e com a predominância dos modos Raman da matriz de TiO_2 (JOHNSON-MCDANIEL; SALGUERO, 2014; NICOLA et al., 2024).

Não foram observadas alterações evidentes nas posições dos principais modos Raman da anatase dentro da resolução experimental utilizada. Em conjunto com os resultados de DRX, esse comportamento indica que a incorporação de 5% em massa de CCSO preservou globalmente a estrutura da fase anatase. Entretanto, a espectroscopia Raman, isoladamente, não permite excluir pequenas modificações estruturais ou interações locais na interface TiO_2/CCSO.

Assim, os resultados de Raman corroboram a análise por DRX, evidenciando a manutenção da estrutura anatase no compósito e a presença de contribuições vibracionais de baixa intensidade relacionadas ao material cerâmico, sem alterações estruturais macroscópicas evidentes na matriz de TiO_2 (HAGFELDT et al., 2010; DIEBOLD, 2003).

4.3 Caracterização Morfológica e Química (MEV–EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia dos fotoânodos e o efeito da incorporação de CCSO. Conforme mostrado na Figura 7a, o TiO_2 apresenta morfologia porosa constituída por partículas finas e aglomerados interconectados, característica favorável à adsorção do corante e à penetração do eletrólito em DSSCs (CHEN; MAO, 2007; GOLDSTEIN et al., 2018; HAGFELDT et al., 2010; GRÄTZEL, 2001).

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

No compósito TiO_2/CCSO (Figura 7b), a morfologia porosa característica da matriz de TiO_2 permanece preservada, embora sejam observadas variações locais no tamanho e na organização dos aglomerados. Essas características são compatíveis com modificações morfológicas decorrentes da incorporação da fase cerâmica, sem evidências, nas imagens apresentadas, de comprometimento significativo da estrutura porosa do filme (JOHNSON-MCDANIEL; SALGUERO, 2014; GOLDSTEIN et al., 2018).

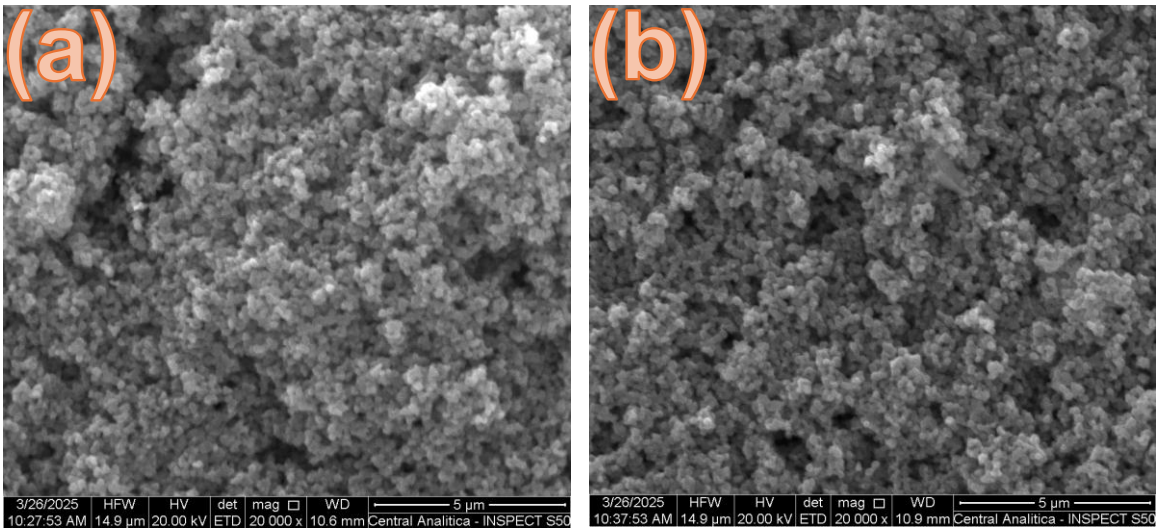


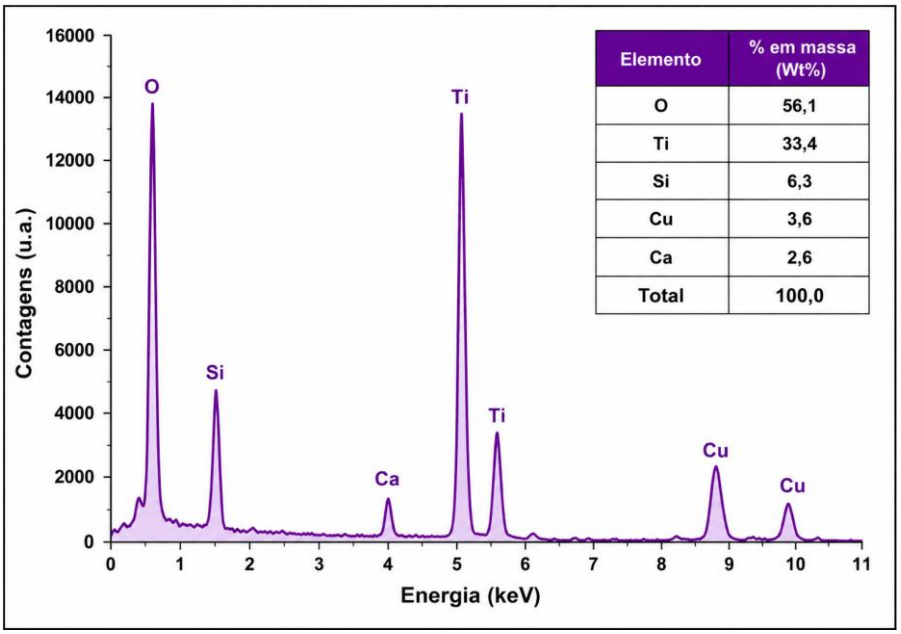
Figura 7. Micrografias de MEV dos fotoânodos de (a) TiO_2 puro e (b) TiO_2/CCSO contendo 5% em massa de CCSO. Barra de escala: 5 µm.

A análise por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), apresentada na Figura 8, evidenciou Ti e O, associados à matriz de TiO_2, bem como Ca, Cu e Si, elementos constituintes do $CaCuSi_4O_{10}$. A detecção simultânea desses elementos corrobora, em conjunto com os resultados de DRX e Raman, a presença do CCSO no fotoânodo compósito (GOLDSTEIN et al., 2018). Os valores obtidos por EDS devem ser considerados representativos da região analisada e de natureza semiquantitativa, não sendo utilizados para determinar diretamente a fração mássica global de CCSO no compósito.

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35



Elemento	% em massa (Wt%)
O	56,1
Ti	33,4
Si	6,3
Cu	3,6
Ca	2,6
Total	100,0

Figura 8. Espectro de EDS do fotoânodo TiO_2/CCSO (5% em massa), evidenciando a presença de Ti, O, Ca, Cu e Si na região analisada.

A preservação da morfologia mesoporosa associada à presença do CCSO é relevante para a aplicação fotovoltaica. O $CaCuSi_4O_{10}$ apresenta propriedades ópticas e luminescência intensa no infravermelho próximo, podendo contribuir para o gerenciamento da luz no fotoânodo e favorecer sua interação com o sistema sensibilizado por corante (BINET et al., 2021; JOHNSON-MCDANIEL; SALGUERO, 2014; NICOLA et al., 2024). Assim, os resultados de MEV–EDS demonstram que a incorporação de CCSO preservou a estrutura porosa do TiO_2 e confirmou a formação do fotoânodo compósito (CHEN; MAO, 2007; GOLDSTEIN et al., 2018).

4.4 Caracterização Óptica por UV–Vis, Reflectância Difusa e Band Gap

A espectroscopia UV–Vis e a reflectância difusa (DRS) foram utilizadas para avaliar as propriedades ópticas dos fotoânodos. A energia de band gap (E_g) foi estimada pela transformação de Kubelka–Munk associada ao método de Tauc (PANKOVE, 1971; KUBELKA; MUNK, 1931; TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966; MAKULA; PACIA; MACYK, 2018):

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

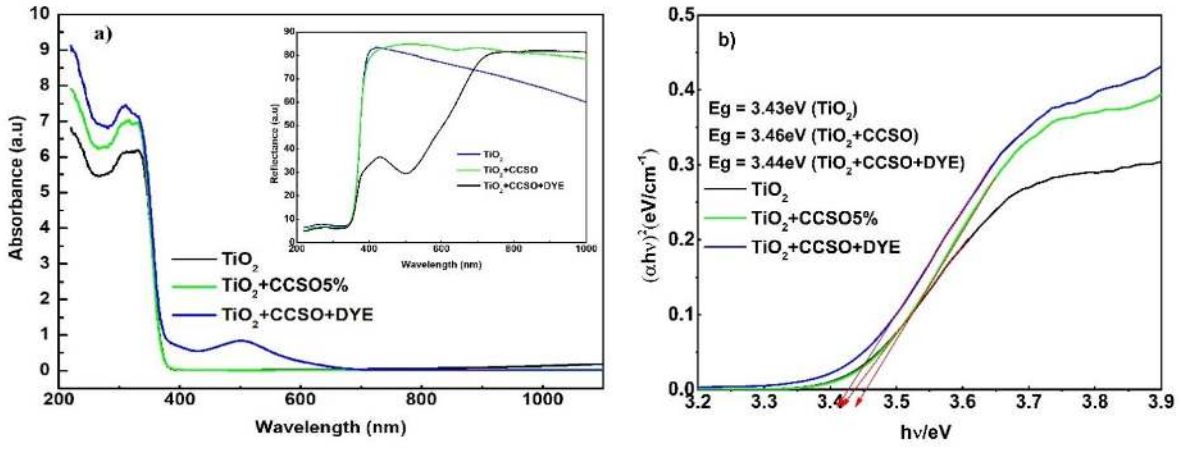
em que corresponde à reflectância difusa e à função de Kubelka–Munk.

A energia de *band gap* foi estimada pela relação de Tauc:

$$(F(R)h\nu)^n = A\left(h\nu - E_g\right)$$

em que $h\nu$ representa a energia do fóton, *A* é uma constante de proporcionalidade, E_g corresponde à energia de *band gap* e *n* depende da natureza da transição óptica. O valor de E_g foi determinado pela extrapolação da região linear do gráfico de Tauc até o eixo de energia (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966; MAKULA; PACIA; MACYK, 2018).

A Figura 9a mostra que o TiO_2 puro e o TiO_2/CCSO apresentam forte absorção no ultravioleta, com borda abaixo de aproximadamente 380 nm, característica da fase anatase (DIEBOLD, 2003; PANKOVE, 1971). Após a sensibilização com N719, observa-se uma banda próxima de 500 nm, acompanhada pela redução da reflectância nessa região, evidenciando a ampliação da absorção para o espectro visível promovida pelo corante (NAZEERUDDIN et al., 1993; NAZEERUDDIN et al., 2001).



CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

Figura 9. (a) Espectros de absorção UV–Vis com reflectância difusa (inserto) e (b) gráficos de Tauc dos filmes de TiO_2, TiO_2/CCSO (5% em massa) e TiO_2/CCSO sensibilizado com N719.

Os gráficos de Tauc (Figura 9b) forneceram valores de E_g de 3,43 eV para TiO_2, 3,46 eV para TiO_2/CCSO e 3,44 eV para TiO_2/CCSO/N719. A pequena variação após a incorporação do CCSO indica que a estrutura eletrônica do TiO_2 permanece essencialmente preservada (MAKULA; PACIA; MACYK, 2018).

Para o sistema TiO_2/CCSO sensibilizado com N719, a extrapolação forneceu um valor aparente de aproximadamente 3,44 eV. Entretanto, devido à contribuição das transições eletrônicas do corante para a resposta óptica do sistema sensibilizado, esse valor deve ser interpretado de forma comparativa, não sendo atribuído diretamente ao *band gap* intrínseco do semicondutor.

Embora a incorporação do CCSO não tenha produzido alteração expressiva na borda óptica do TiO_2, o $CaCuSi_4O_{10}$ apresenta propriedades ópticas e intensa emissão no infravermelho próximo (JOHNSON-MCDANIEL; SALGUERO, 2014; BINET et al., 2021; NICOLA et al., 2024). Essas características tornam o CCSO uma fase funcional de interesse para estudos de gerenciamento óptico em fotoânodos. Entretanto, os resultados de UV–Vis obtidos neste trabalho, isoladamente, não permitem atribuir o comportamento fotovoltaico a mecanismos específicos de conversão espectral.

Assim, a caracterização óptica demonstra que a incorporação de 5% em massa de CCSO preserva a resposta óptica fundamental associada à matriz de TiO_2, enquanto a sensibilização com N719 amplia significativamente a absorção na região visível, condição essencial para o funcionamento das DSSCs (HAGFELDT et al., 2010; GEETHA; SUGUNA; ANBARASAN, 2022).

4.5 Desempenho Fotovoltaico das DSSCs

O desempenho fotovoltaico das DSSCs foi avaliado por meio de curvas densidade de corrente–tensão (J–V), a partir das quais foram determinados a tensão de circuito aberto (Voc), a densidade de corrente de curto-circuito (Jsc), o

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

fator de preenchimento (FF) e a eficiência de conversão de energia (η) (HAGFELDT et al., 2010; GREEN et al., 2015).

O fator de preenchimento foi calculado de acordo com a Equação abaixo:

$$FF = \frac{V_{mp} \times J_{mp}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

em que V_{mp} e J_{mp} correspondem à tensão e à densidade de corrente no ponto de máxima potência (MPP), respectivamente.

A eficiência de conversão fotovoltaica foi determinada pela Equação abaixo, considerando potência luminosa incidente (P_{in}) de 100 mW cm^{-2}, correspondente à condição AM 1.5G utilizada nos ensaios (HAGFELDT et al., 2010; GREEN et al., 2015):

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \times 100$$

Os principais processos fotoeletroquímicos envolvidos no funcionamento da DSSC compreendem a fotoexcitação do corante N719 e a subsequente injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 (HAGFELDT et al., 2010; GREEN et al., 2015):

$$S + dye + h\nu \rightarrow S^*$$

$$S^* \rightarrow S^+ + e^-_{(TiO_2)}$$

em que (S) representa o corante N719 no estado fundamental, (S*) o estado fotoexcitado e $(e^-_{(TiO_2)})$ o elétron injetado na banda de condução do TiO_2.

Foram fabricadas e caracterizadas cinco DSSCs independentes para cada

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

condição experimental, utilizando fotoânodos de TiO_2 puro e TiO_2/CCSO contendo 5% em massa de CCSO. Para a comparação apresentada na Tabela 2 e na Figura 10, foi selecionado o dispositivo de melhor desempenho obtido em cada conjunto experimental. Portanto, os valores apresentados não correspondem às médias das cinco células fabricadas.

Tabela 2. Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de melhor desempenho das DSSCs baseadas em TiO_2 puro e TiO_2/CCSO (5% em massa).

Amostra	(V)	(mA cm⁻²)	FF	(%)
TiO_2 puro	0,70	10,80	0,63	4,76
TiO_2/CCSO (5%)	0,71	11,30	0,64	5,14

Fonte: o próprio autor.

Entre os dispositivos de melhor desempenho, a célula contendo TiO_2/CCSO apresentou (Jsc) de 11,30 mA cm⁻², (Voc) de 0,71 V, FF de 0,64 e eficiência de 5,14%, enquanto o dispositivo de referência apresentou 10,80 mA cm⁻², 0,70 V, 0,63 e 4,76%, respectivamente.

A diferença relativa entre as eficiências dos melhores dispositivos foi de aproximadamente 8,0%. Da mesma forma, foram observadas diferenças relativas de aproximadamente 4,6% em (Jsc), 1,4% em (Voc) e 1,6% no FF. Essas diferenças referem-se exclusivamente à comparação entre os dispositivos de melhor desempenho e não devem ser interpretadas como evidência de diferença estatisticamente significativa entre os grupos experimentais.

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

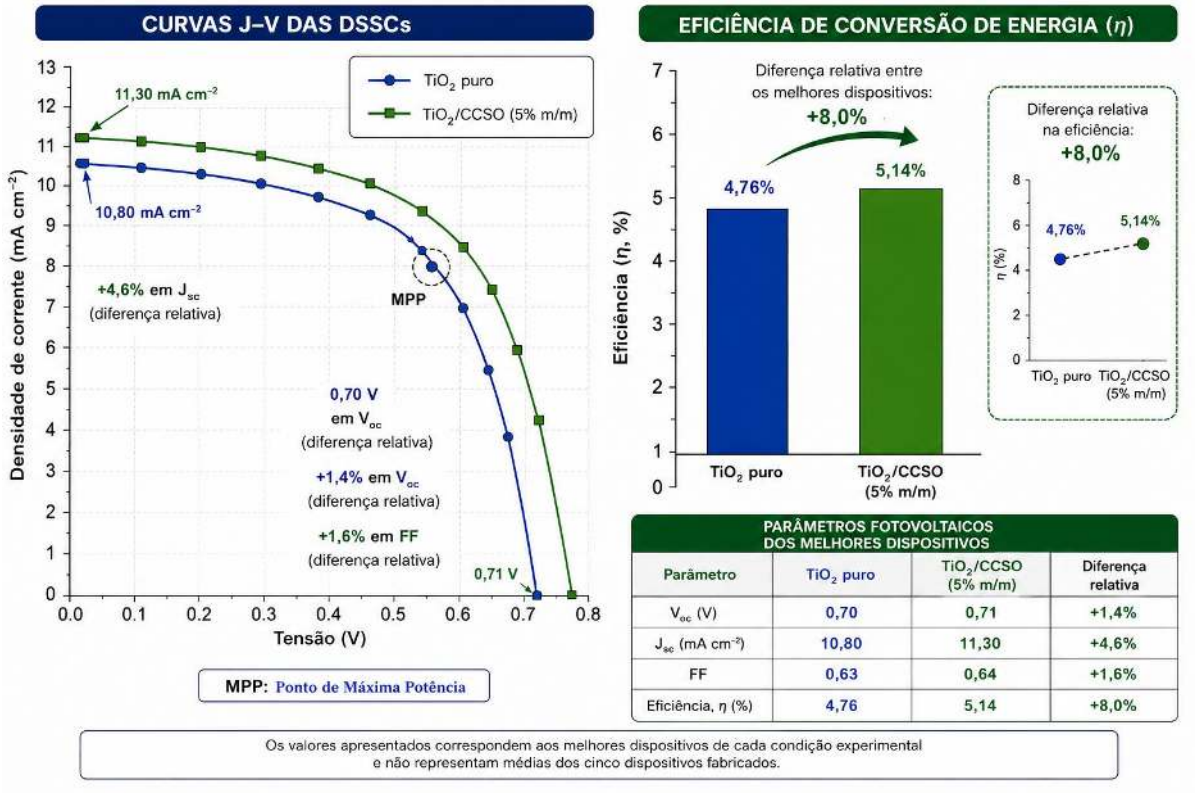


Figura 10. Curvas J–V e parâmetros fotovoltaicos correspondentes aos dispositivos de melhor desempenho obtidos para as DSSCs baseadas em TiO_2 puro e TiO_2/CCSO (5% em massa). Os valores apresentados correspondem aos melhores dispositivos de cada condição experimental e não representam médias das cinco células fabricadas.

4.6 Discussão do Desempenho Fotovoltaico

A comparação dos melhores dispositivos mostrou maior (Jsc) para o fotoânodo contendo CCSO, passando de 10,80 para 11,30 mA cm^{-2}. Esse comportamento é compatível com a possibilidade de alterações no gerenciamento óptico, na morfologia do filme ou na quantidade de corante adsorvido após a incorporação da fase cerâmica. Entretanto, os resultados disponíveis não permitem determinar isoladamente qual desses mecanismos é responsável pela diferença observada (HAGFELDT et al., 2010; GEETHA; SUGUNA; ANBARASAN, 2022; BINET et al., 2021; NICOLA et al., 2024).

Pequenas diferenças também foram observadas em (Voc), de 0,70 para 0,71 V, e no FF, de 0,63 para 0,64. Considerando a ausência de caracterizações

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

específicas dos processos de transporte e recombinação, essas variações devem ser interpretadas de forma descritiva, sem atribuição direta a alterações na cinética de transferência de carga ou supressão da recombinação eletrônica (HAGFELDT et al., 2010; BISQUERT, 2002).

Assim, nas condições investigadas, a incorporação de 5% em massa de CCSO mostrou-se compatível com o funcionamento das DSSCs, e o melhor dispositivo contendo a fase cerâmica apresentou desempenho fotovoltaico superior ao melhor dispositivo de referência. Os resultados constituem evidência preliminar do potencial do CCSO como fase funcional em fotoânodos de TiO_2, mas a confirmação de uma melhoria reprodutível no desempenho requer análise estatística dos dispositivos independentes. Caracterizações complementares, como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), IPCE/EQE, quantificação do corante adsorvido e avaliação da espessura dos filmes, também são recomendadas para investigar os mecanismos responsáveis pelo comportamento observado (FABREGAT-SANTIAGO et al., 2011; BISQUERT, 2002).

5. Considerações Finais

Este estudo demonstrou a viabilidade da modificação de fotoânodos de TiO_2 com 5% em massa de $CaCuSi_4O_{10}$ (CCSO, Azul Egípcio) por rota sonoquímica para aplicação em células solares sensibilizadas por corante (DSSCs). As análises de DRX e Raman evidenciaram a preservação da fase anatase do TiO_2, enquanto as análises de MEV–EDS mostraram a manutenção da morfologia porosa do fotoânodo e confirmaram a presença de Ca, Cu e Si no compósito (GEDANKEN, 2004; DIEBOLD, 2003; JOHNSON-MCDANIEL; SALGUERO, 2014; HANAOR; SORRELL, 2011; OHSAKA; IZUMI; FUJIKI, 1978; GOLDSTEIN et al., 2018).

A caracterização óptica revelou pequena variação no *band gap* do semicondutor, de 3,43 eV para o TiO_2 puro para 3,46 eV após a incorporação do CCSO, indicando que a borda óptica associada à matriz de TiO_2 permaneceu praticamente inalterada. Após a sensibilização com N719, observou-se ampliação da resposta óptica na região visível, atribuída à absorção do corante (PANKOVE,

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

1971; KUBELKA; MUNK, 1931; TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966; MAKULA; PACIA; MACYK, 2018).

Entre os dispositivos de melhor desempenho, a DSSC contendo TiO_2/CCSO apresentou de (Voc) 11,30 mA cm^{-2}, (Jsc) de 0,71 V, FF de 0,64 e eficiência de 5,14%, enquanto o melhor dispositivo de referência apresentou 10,80 mA cm^{-2}, 0,70 V, 0,63 e 4,76%, respectivamente. A diferença relativa de eficiência entre esses dispositivos foi de aproximadamente 8%. Como esses valores correspondem aos melhores dispositivos de cada condição experimental, e não às médias das cinco células fabricadas, essa diferença não deve ser interpretada como evidência de significância estatística entre os grupos (HAGFELDT et al., 2010; GREEN et al., 2015).

De modo geral, os resultados indicam que a incorporação de $CaCuSi_4O_{10}$ é compatível com a utilização do TiO_2 como fotoânodo e demonstram o potencial do Azul Egípcio como fase funcional em DSSCs (BINET et al., 2021; JOHNSON-MCDANIEL; SALGUERO, 2014; NICOLA et al., 2024). Estudos futuros envolvendo análise estatística de dispositivos independentes, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), IPCE/EQE, estabilidade em longo prazo e diferentes concentrações de CCSO são recomendados para confirmar a reprodutibilidade do efeito observado e esclarecer os mecanismos responsáveis pelo comportamento fotovoltaico (HAGFELDT et al., 2010; FABREGAT-SANTIAGO et al., 2011).

Referências

BADR, M. H. Effect of $TiCl_4$-based TiO_2 compact and blocking layers on efficiency of dye-sensitized solar cells. *Journal of the Chinese Chemical Society*, v. 66, n. 5, p. 459–466, 2019. DOI: 10.1002/jccs.201800251.

BANTIKATLA, H.; LATHA DEVI, N. S. M. P.; BHOGOJU, R. K. Microstructural parameters from X-ray peak profile analysis by Williamson–Hall models: A review. *Materials Today: Proceedings*, v. 47, p. 4891–4896, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.06.256.

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

BINET, L.; LIZION, J.; BERTAINA, S.; GOURIER, D. Magnetic and new optical properties in the UV-visible range of the Egyptian Blue pigment cuprorivaite $CaCuSi_4O_{10}$. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 125, n. 45, p. 25189–25196, 2021. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c06060.

BISQUERT, J. Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 2, p. 325–333, 2002. DOI: 10.1021/jp011941g.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007. DOI: 10.1021/cr0500535.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, v. 48, n. 5–8, p. 53–229, 2003. DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0.

FABREGAT-SANTIAGO, F.; GARCIA-BELMONTE, G.; MORA-SERÓ, I.; BISQUERT, J. Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 20, p. 9083–9118, 2011. DOI: 10.1039/C0CP02249G.

GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 11, n. 2, p. 47–55, 2004. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2004.01.037.

GEETHA, M.; SUGUNA, K.; ANBARASAN, P. M. Recent progress in one-dimensional TiO_2 nanomaterials as photoanodes in dye-sensitized solar cells.

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

Nanoscale Advances, v. 4, n. 24, p. 5202–5232, 2022. DOI: 10.1039/D2NA00437B.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W. M.; SCOTT, J. H. J.; JOY, D. C. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 4. ed. New York: Springer, 2018. DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, v. 414, n. 6861, p. 338–344, 2001. DOI: 10.1038/35104607.

GREEN, M. A.; EMERY, K.; HISHIKAWA, Y.; WARTA, W.; DUNLOP, E. D. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 23, n. 1, p. 1–9, 2015. DOI: 10.1002/pip.2573.

GREEN, M. A. *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*. Berlin: Springer, 2003.

HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 2010. DOI: 10.1021/cr900356p.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, v. 46, p. 855–874, 2011. DOI: 10.1007/s10853-010-5113-0.

JOHNSON-MCDANIEL, D.; SALGUERO, T. T. Exfoliation of Egyptian Blue and Han Blue, two-dimensional porous nanosheets with near-infrared fluorescence. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 37, p. 13082–13085, 2014. DOI: 10.1021/ja505289y.

KRISHNAPRIYA, R.; NIZAMUDEEN, C.; SAINI, B.; MOZUMDER, M. S.;

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

SHARMA, R. K.; MOURAD, A.-H. I. MOF-derived Co^{2+}-doped TiO_2 nanoparticles as photoanodes for dye-sensitized solar cells. *Scientific Reports*, v. 11, art. 16265, 2021. DOI: 10.1038/s41598-021-95844-4.

KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für Technische Physik*, v. 12, p. 593–601, 1931.

MAKULA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpclett.8b02892.

NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHRY-BAKER, R.; MÜLLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRÄTZEL, M. Conversion of light to electricity by cis-X_2Bis(2,2′-bipyridyl-4,4′-dicarboxylate) ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl^-, Br^-, I^-, CN^- and SCN^-) on nanocrystalline TiO_2 electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, n. 14, p. 6382–6390, 1993. DOI: 10.1021/ja00067a063.

NAZEERUDDIN, M. K.; PÉCHY, P.; RENOUARD, T.; ZAKEERUDDIN, S. M.; HUMPHRY-BAKER, R.; COMTE, P.; LISKA, P.; CEVEY, L.; COSTA, E.; SHKLOVER, V.; SPICCIA, L.; DEACON, G. B.; BIGNOZZI, C. A.; GRÄTZEL, M. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO_2-based solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, n. 8, p. 1613–1624, 2001. DOI: 10.1021/ja003299u.

NICOLA, M.; GARINO, C.; MITTMAN, S.; PRIOLA, E.; PALIN, L.; GHIRARDELLO, M.; DAMAGATLA, V.; NEVIN, A.; MASIC, A.; COMELLI, D.; GOBETTO, R. Increased NIR photoluminescence of Egyptian blue via matrix effect optimization. *Materials Chemistry and Physics*, v. 313, art. 128710, 2024. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128710.

CC BY

REMUNOM
ISSN 2178-6925

Received: 19/07/2026 - **Accepted:** 12/08/2026
Vol: 13.18 - August
DOI: 10.66104/0ngeyc46
Pages: 1-35

OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman spectrum of anatase, TiO_2. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 7, n. 6, p. 321–324, 1978. DOI: 10.1002/jrs.1250070606.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, v. 353, p. 737–740, 1991. DOI: 10.1038/353737a0.

PANKOVE, J. I. *Optical Processes in Semiconductors*. New York: Dover Publications, 1971.

PORTO, S. P. S.; FLEURY, P. A.; DAMEN, T. C. Raman spectra of TiO_2, MgF_2, ZnF_2, FeF_2, and MnF_2. *Physical Review*, v. 154, n. 2, p. 522–526, 1967. DOI: 10.1103/PhysRev.154.522.

SELVAGGIO, G.; KRUSS, S. Preparation, properties and applications of near-infrared fluorescent silicate nanosheets. *Nanoscale*, v. 14, p. 9553–9575, 2022. DOI: 10.1039/D2NR02967.

SHALINI, S.; BALASUNDARAPRABHU, R.; KUMAR, T. S.; PRABAVATHY, N.; SENTHILARASU, S.; PRASANNA, S. Advancements in the development of TiO_2 photoanodes and its fabrication methods for dye-sensitized solar cell applications: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 77, p. 89–108, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.129.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi (b)*, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966. DOI: 10.1002/pssb.19660150224.

CC BY