

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS COM
CORANTES: INFLUÊNCIA DOS PIGMENTOS
NATURAIS BIXINA, NORBIXINA E DO ADITIVO
2,2'-BIPIRIDINA NA TENSÃO E DENSIDADE DE
CORRENTE**

ISMAGNO CANTANHEDE CARVALHO

ORIENTADOR: PROF. DR. REGINALDO DA SILVA SANTOS

Teresina – PI
2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS COM
CORANTES: INFLUÊNCIA DOS PIGMENTOS
NATURAIS BIXINA, NORBIXINA E DO ADITIVO
2,2'-BIPIRIDINA NA TENSÃO E DENSIDADE DE
CORRENTE**

ISMAGNO CANTANHEDE CARVALHO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.
Orientador: Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos

Teresina – PI

2019

CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS COM CORANTES: INFLUÊNCIA DOS PIGMENTOS NATURAIS BIXINA, NORBIXINA E DO ADITIVO 2,2'-BIPIRIDINA NA TENSÃO E DENSIDADE DE CORRENTE

ISMAGNO CANTANHEDE CARVALHO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.

Aprovado em 25 de abril de 2019.

Membros da Banca:

Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos

(Presidente da Banca – UESPI)

Prof. Dr. Everson Thiago Santos Gerônimo da Silva

(Membro Titular – UFPI)

Prof. Dr. Welter Cantanhêde da Silva

(Membro Titular – UFPI)

Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior

(Membro Suplente – UESPI)

Teresina – PI

2019

Aos meus pais - Joelina Cantanhede Carvalho e José Wilson Ferreira Carvalho - por todo esforço, tempo, zelo e carinho que tiveram com o meu processo educacional e minha formação como indivíduo, possibilitando - me chegar até aqui!!

AGRADECIMENTOS

- ❖ A Deus, pela graça da vida e proteção diária minha e da minha família.
- ❖ Aos meus pais pela luta incansável para fazer de mim um homem de bem.
- ❖ Aos meus filhos, Gemima Estefany, Ismagno Júnior e Jimmy Alef, razão da minha vida e motivo constante da minha busca por um futuro melhor.
- ❖ À minha esposa, Iarla Danielle de Moura, pelo companheirismo, compreensão, ajuda e dedicação nesta jornada de luta.
- ❖ Ao meu orientador Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos, pela orientação, incentivo, paciência, amizade e dedicação.
- ❖ Aos professores do programa de pós – graduação em química da UESPI pelos valiosos ensinamentos repassados.
- ❖ Aos amigos do mestrado que de forma direta ou indireta contribuíram nesta pesquisa.
- ❖ Ao meu amigo Rafael Oliveira pela sua valiosa ajuda com a adequação das imagens, organização dos gráficos e formatação do texto deste trabalho.
- ❖ Aos meus amigos Maria Joseíta dos Santos Costa e Gilson dos Santos Costa, pela amizade e ajuda prestada no laboratório de eletroquímica.
- ❖ Ao professor Dr. Vicente Galber, do Instituto Federal de Ciências e Tecnologia do Piauí (IFPI), pela colaboração com a cessão dos corantes utilizados neste trabalho.
- ❖ Ao técnico, Edgar Alves Araújo Júnior, do LIMAV Universidade Federal do Piauí (UFPI), pela realização das análises de FEG-SEM.
- ❖ À minha ex-aluna, Aline Estefany Brandão Lima, pela análise de XRD dos filmes realizado na Universidade Federal do Piauí (UFPI).
- ❖ À universidade Estadual do Piauí (UESPI) e ao GERATEC pela oportunidade de engrandecimento intelectual.
- ❖ Ao Grupo de Estudos em Energias Renováveis e Tecnologia em Catálises (GrEEnTec) pela oportunidade de desenvolvimento da pesquisa.

Epígrafe

*“Depois de escalar uma grande montanha se
descobre que existem muitas outras montanhas
para escalar.”*

(Nelson Mandela)

RESUMO

CARVALHO, I.C. **Células solares sensibilizadas com corantes: influência dos pigmentos naturais bixina, norbixina e do aditivo 2,2'-bipiridina na tensão e densidade de corrente.** 2019. 72 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

Neste estudo, células solares sensibilizadas com corantes (DSSC) naturais bixina e norbixina foram preparadas usando o semicondutor TiO_2 na fase anatasa. As DSSC foram montadas com eletrólito contendo o composto 2,2'-bipiridina (2,2'- Byp) como aditivo do par I^-/I_3^- , responsável pela regeneração do corante no mecanismo de funcionamento da célula. O objetivo consistiu em construir células solares sensibilizadas com os pigmentos naturais bixina e norbixina avaliando o efeito da adição do aditivo 2,2'-bipiridina (contido no eletrólito) sobre os valores de tensão de circuito aberto (V_{oc}) e densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}). Para a construção desses dispositivos, o filme de TiO_2 , obtido pelo método sol-gel/hidrotermal, foi depositado em vidro condutor de óxido de estanho dopado com flúor (vidro-FTO), a partir de uma suspensão contendo polietilenoglicol, e tratado termicamente a 500 °C por 30 min. As Caracterizações feitas por difração de raios X (XRD) e espectroscopia de UV-Vis comprovaram a fase anatasa do óxido e energia de banda proibida de 3,24 eV respectivamente, corroborando com a literatura. A análise espectroscópica da solução dos corantes revelou que a bixina apresenta uma maior capacidade de absorção de fotos da radiação e que os filmes sensibilizados com as soluções apresentaram deslocamento batocrômico ampliando o espectro de absorção do filme de TiO_2 . A análise fotoelétrica dos dispositivos, revelou que a presença da 2,2'-Byp, como aditivo, no eletrólito aumentou significativamente os valores de V_{oc} para a DSSC com bixina (299 mV – 519 mV) e norbixina (293 mV – 311 mV). Observou-se também que a presença desse aditivo influenciou positivamente nos valores de J_{sc} aumentando em até 4 vezes a intensidade de corrente das células sensibilizadas com bixina. Esses estudos apontam para um futuro promissor da 2,2'-Byp para DSSC com pigmentos naturais, uma vez que a melhoria destes dispositivos não se deu somente pela elevação de tensão, mas também pelo incremento na densidade de corrente.

Palavras-chave: DSSC, bixina, norbixina e 2,2'- bipiridina.

Abstract

CARVALHO, I.C. **Solar cells sensitized with the natural dyes bixin and norbixin: effect of the 2,2'-bipyridine additive on the tension and current density.** 2019. 72 p. Dissertation (Master in Chemistry) - State University of Piauí. Teresina.

In this study, dye-sensitized solar cells (DSSC) were prepared using TiO₂ semiconductor in the anatase phase. The DSSC were assembled with electrolyte containing the 2,2'-bipyridine compound (2,2'-Byp) as an additive of the I⁻ / I₃⁻ pair, responsible for the regeneration of the dye in the cell functioning mechanism. The objective was to evaluate the influence of the 2,2'-Byp additive on the open circuit voltage (V_{OC}) and short-circuit current (J_{sc}) values these devices. The TiO₂ film obtained by the sol-gel / hydrothermal method was deposited on fluoride-doped tin oxide glass (FTO glass) from a suspension containing polyethylene glycol and heat-treated at 500 °C for 30 min. Characterizations made by X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis spectroscopy confirmed the oxide phase and the prohibited band energy of 3.24 eV, respectively. Field emission scanning electron microscopy (FEG-SEM) images have revealed that the film is porous, with particles approximately spherical and with an irregular size distribution. UV-Vis curves of dye solutions (bixin and norbixin) showed two absorption bands, one in 471 and one in 502 nm. When the dyes were adsorbed to the semiconductor oxide surface, there increased the TiO₂ film absorption spectrum ranger toward the superior wavelengths. The electrochemical studies of DSSC were made with linear voltammetric measurements under polychromatic radiation adjusted to the standard 100 mW cm⁻² (1,5 AM). The analysis revealed that the presence of 2,2'-Byp as an additive in the electrolyte significantly increased V_{OC} values for DSSC with bixin (299 mV - 519 mV) and for DSSC with norbixin (293 mV - 311 mV). It was also observed that the presence of the additive positively influenced the J_{sc} values of these devices, increasing up to 4 times the intensity of currents of the cells sensitized with bixin. The simultaneous increase in current density and potential verified in all analyzed devices, makes this substance an excellent additive in solar cells sensitized with natural dyes.

Keywords: DSSC, bixin, norbixin and 2,2'-bipyridine.

Lista de Figuras

- Figura 2.1.** Espectro da radiação solar apresentando as contribuições percentuais de energia em cada região do espectro. 16
- Figura 2.2.** Os diferentes percursos atmosféricos para a determinação do Ângulo Zênite. 17
- Figura 2.3.** Ilustração do enfileiramento crescente de átomos com a combinação linear de seus orbitais atômicos do tipo s para a formação de orbitais moleculares σ_s e σ_s^* dando origem a banda de energia. 19
- Figura 2.4.** Representação esquemática de diagramas de bandas típicos para condutores eletrônicos (p. ex. metais), semicondutores e isolantes respectivamente. E_{gap}; Energia de banda proibida; BV: banda de valência; BC: banda de condução. 19
- Figura 2.5.** Diagrama de energia da interface semiconductor/eletrólito: antes do contato (a) e equilíbrio das fases após o contato com a formação da região de depleção no semiconductor, na ausência de radiação (b)22
- Figura 2.6.** Esquema ilustrativo para uma célula eletroquímica sendo irradiada (a) e a “descurvatura” da banda de condução do semiconductor pela aplicação de sucessivos potenciais: no início da varredura (b), no meio da varredura (c) e ao término da varredura (d)23
- Figura 2.7.** Esquema ilustrativo para as células das três fases cristalinas do dióxido de titânio.26
- Figura 2.8.** Estrutura química do sensibilizador a base de corante de Rutênio N719 (TBA = tetrabutylamônio).27
- Figura 2.9.** Ilustração de uma célula de Grätzel com os seus componentes e mecanismo simplificado de operação.29
- Figura 2.10.** Organograma da classificação dos pigmentos encontrados em plantas.30
- Figura 2.11.** Urucuzeiro (a) e Urucum (*Bixa orellana* L.) contendo as sementes (b)31
- Figura 2.12.** Estruturas químicas dos corantes naturais cis – bixina (a) e cis – norbixina (b).32
- Figura 2.13.** Curva de densidade de corrente vs tensão e curva de potência vs tensão para uma célula solar33
- Figura 2.14.** Efeito da resistência em série na curva I - V de uma célula solar com todas as curvas sob a mesma temperatura e irradiância e R_p tendendo ao infinito.35

Figura 2.15. Efeito da resistência em paralelo na curva I - V de uma célula solar com todas as curvas sob a mesma temperatura e irradiância sendo a R_s nula.....	35
Figura 3.1. Esquema das etapas realizadas no preparo da suspensão de TiO_2 pelo método sol-gel/hidrotermal.....	38
Figura 3.2. Processo de deposição do semicondutor sobre a superfície condutora do vidro-FTO pelo método doctor blade e sinterização em mufla... ..	39
Figura 3.3. Processo de deposição do ácido hexacloroplatinico sobre a superfície condutora do vidro-FTO pelo método doctor blade e aquecimento em mufla.....	40
Figura 3.4. Etapa final da montagem de uma célula de Grätzel no formato sanduiche com preparo para análise fotoelétrica.....	41
Figura 4.1. Difratoograma de raios X obtido para o TiO_2 depositado sobre o vidro-FTO em comparação com o substrato condutor.	44
Figura 4.2. Determinação da energia de banda proibida pelo método de Tauc para o filme de TiO_2 após sinterização a 500 °C.	45
Figura 4.3. Espectro UV-Vis para soluções de bixina e norbixina em clorofórmio com concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (a), curva de calibração para a solução de bixina e norbixina (b) e espectro para os filmes sensibilizados com os corantes (c).....	47
Figura 4.4. FEG – SEM do TiO_2 preparado em vidro FTO após tratamento térmico em 400 °C/500 °C: alta ampliação (a), superfície do filme (b) e estimativa do tamanho das partículas (c).	48
Figura 4.5. Análise termogravimétrica e 1ª derivada para a suspensão de TiO_2 com PEG20000.....	49
Figura 4.6. Voltametria linear do filme de TiO_2 em solução de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,20 para a determinação da energia de “Flat band” (a), diagrama dos níveis de energia dos constituintes da célula (b) e voltametria cíclica da solução eletrolítica para a determinação da força redutora do par iodeto/triodeto (c).	50
Figura 4.7. Curvas de $J_{sc} \times V_{oc}$ para as células sensibilizadas com os corantes bixina (a) e norbixina (b).....	54
Figura 4.8. Célula solar sensibilizada com o corante bixina na presença do aditivo 2,2'-Bye analisada ao sol de Teresina – PiauÍ no dia 18 de março de 2019 às 11h.....	57

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Técnicas e equipamentos utilizados no trabalho.....	43
Tabela 4.1. Força de injeção e regeneração dos corantes - obtidos pela diferença de energia entre o LUMO dos corantes e a BC do semiconductor, e nível redox do eletrólito e HOMO dos corantes - com base no diagrama de energia.....	52
Tabela 4.2. Resumo dos parâmetros obtidos nas análises de densidade de corrente "vs" potencial das células de bixina e norbixina com e sem aditivo (Figura 4.7) no padrão 1.5 AM.....	55
Tabela 4.3. Resumo dos parâmetros obtidos da análise de densidade de corrente "vs" potencial (Figura 4.8) para a célula de bixina com o aditivo 2, 2' -Byp usando a radiação solar local.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – Air mass (massa de ar);

BC – Banda de condução;

BV – Banda de valência;

XRD – Difração de raio X;

DSSC – Dye – sensitized solar cells (Células solares sensibilizadas por corantes);

E_{BC} – Energia da banda de condução;

E_f – Energia do nível de Fermi;

E_{redox} ; Energia do nível de oxidação do eletrólito;

E_{BG} – Energia de banda proibida;

FF – Fator de forma (*Fill Factor*);

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor;

HOMO – Highest occupied molecular orbital (orbital molecular ocupado de maior energia);

I_{sc} – Corrente de curto circuito;

I^- – Iodeto;

I_2 – Iodo;

I_3^- – Triiodeto;

I_0 – radiação incidente;

ITO – Óxido de estanho dopado com índio;

J_{sc} – Densidade de corrente de curto circuito;

K_B – Constante de Boltzmann;

L – Percurso dos raios solares até à superfície terrestre;

L_0 – Raios solares quando estes incidem segundo a normal à superfície da terra;

LUMO – Lowest unoccupied molecular orbital (orbital molecular desocupado de menor energia);

N719 – Cis-diisotiocianato-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutênio II bis (tetrabutilamônio);

R_p – Resistência em paralelo;

R_s – Resistência em série;

T – Temperatura;

TBP – 4-terc-butil-piridina;

TCO – Óxido condutor transparente;

TiO₂ – Dióxido de titânio;

UV-Vis – Ultravioleta visível;

V_{sc} – Band bending (encurvamento das bandas);

V_{max} – Voltagem máxima;

V_{oc} – Voltagem de circuito aberto;

α – Coeficiente de absorção;

ε – Coeficiente de absortividade molar

η – Eficiência.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	113
1.1 Energia: um breve panorama histórico.....	13
1.2 Dispositivos fotovoltaicos	14
1.3 Objetivos	15
1.3.1 Gerais	15
1.3.2 Específicos	15
CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 Radiação solar e distribuição espectral de energia	16
2.2 Bandas de energia em semicondutores	18
2.3 Processos que ocorrem na interface semicondutor eletrólito	21
2.4 Gerações dos dispositivos fotovoltaicos.....	24
2.4.1 Primeira geração.....	24
2.4.2 Segunda geração.....	24
2.4.3 Terceira geração.....	24
2.5 Células solares sensibilizadas por corantes (DSSC).....	25
2.6 Estrutura das DSSC	25
2.6.1 Substrato com óxido condutor.....	25
2.6.2 Camada semicondutora.....	26
2.6.3 O papel do corante sensibilizador.....	27
2.6.4 Eletrólito.....	28
2.6.5 Contra - eletrodo.....	28
2.6.6 Mecanismo de funcionamento de uma DSSC.....	29
2.7 Corantes naturais	30
2.7.1 Corantes extraídos do urucum.....	31
2.8 Técnicas de caracterização	33
2.8.1 Caracterização fotoelétrica de uma DSSC.....	33
2.8.2 Resistência em série e paralelo em DSSC.....	34
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	37
3.1 Materiais e reagentes	37
3.2 Síntese do TiO ₂	38

3.3 Limpeza do vidro condutor	39
3.4 Preparação do fotoanodo de TiO ₂	39
3.5 Preparação do contra – eletrodo de Pt.....	39
3.6 Preparação das soluções sensibilizadora	40
3.7 Preparação da solução eletrolítica	40
3.8 Montagem da célula	41
3.9 Análise fotoeletroquímica do semicondutor e da célula.....	41
3.10 Técnicas e equipamentos utilizados no trabalho	43
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1 Análise estrutural do filme de TiO ₂	44
4.2 Caracterização óptica dos filmes de TiO ₂ e dos sensibilizadores.....	45
4.3 Caracterização morfológica do TiO ₂	48
4.4 Propriedades fotoeletroquímica das células solares	49
4.5 Análise fotoelética usando a radiação solar	56
CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	57
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Energia: um breve panorama histórico

Da pré – história até os dias atuais, a energia vem em suas diversas formas, se mostrando como um agente de suma importância à vida dos seres vivos. Essa entidade física foi e continua sendo responsável pelas grandes transformações ocorrida no planeta bem como pela manutenção de toda e qualquer vida aqui existente. Quando se fala em energia, deve-se lembrar que o sol é responsável pela origem de praticamente todas as outras fontes de energia na terra [1]. É a partir da energia do sol que se dá a evaporação das águas o que possibilita o represamento e a consequente geração de eletricidade. A radiação solar também é responsável por induzir a circulação do ar atmosférico, gerando os ventos necessários à produção da energia eólica. Petróleo, carvão e gás natural foram gerados a partir de resíduos de plantas e animais que obtiveram, do sol, a energia necessária ao seu desenvolvimento.

Ao longo de muitos anos, o homem vem se valendo - em grande escala - da energia extraída dos combustíveis fósseis (Petróleo e carvão). O uso contínuo destas formas de energia mostra-se nocivo ao planeta e as vidas nele existentes. É de conhecimento amplo que a queima de combustíveis fósseis, como principais formas de geração de energia, traz sérios prejuízos ao meio ambiente e a saúde das pessoas [2]. Além dos prejuízos ambientais à saúde humana, outra preocupação amplamente discutida é que esses combustíveis não são renováveis na escala de tempo humano, fato que sugere sua escassez no futuro. Com isso fica evidente a necessidade pela busca de novas fontes alternativas de energia limpa, renovável e de baixo custo. Diante desse cenário, a humanidade vem ao longo das últimas décadas experimentando um leque de novas fontes alternativas ao uso dos combustíveis fósseis. Os maiores destaques nesta modalidade de energia estão com a energia eólica que é extraída dos ventos, a energia maremotriz que é obtida pela força das marés, a energia geotérmica obtida do calor do sol ou do interior da

terra, a biomassa que é a energia extraída de forma anaeróbica da matéria orgânica e a energia fotovoltaica, que consiste na conversão dos fótons da radiação solar em eletricidade, que será alvo de discussão deste trabalho como veremos nas próximas secções.

1.2 Dispositivos Fotovoltaicos

Dentre as diversas fontes de energia investigadas atualmente, as obtidas através das células solares merecem destaque devido sua capacidade de converter energia luminosa em elétrica. Sabe-se que a energia solar disponível é cerca de $3,0 \times 10^{24}$ J/ano e supera enormemente a necessidade mundial, que é de aproximadamente $4,2 \times 10^{20}$ J/ano [3]. As células solares convencionais convertem a luz solar em energia elétrica por meio do efeito fotovoltaico que existe na junção semicondutora [4]. O semicondutor numa célula solar típica é um mono cristal de silício onde ocorrem dois processos simultâneos: absorção de luz e separação de cargas, elétrons (negativos) e buracos (positivos). Essas cargas são formadas quando a absorção da luz excitam elétrons para níveis de energia mais altos deixando em seu lugar buracos no cristal. Pra evitar a recombinação prematura de elétrons e buracos excitados, é utilizado silício altamente puro. Por esse motivo, as células convencionais possuem preços relativamente altos e o custo da energia gerada por esse dispositivo ainda é elevado no Brasil (cerca de U\$ 8,70 /W). Esse fato tem desestimulado a utilização destes dispositivos em escala industrial de produção de eletricidade solar [5].

As células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs ou células de Grätzel) tem atraído um grande interesse, pois elas poderiam oferecer altas eficiências e conversão de energia a baixo custo [6]. Nesses dispositivos, os corantes contendo complexos de Ru(II) são os mais utilizados e podem alcançar eficiências de até 10 % [7]. Apesar de eficientes, os corantes de Ru(II) são relativamente caros, e portanto, são responsáveis pelo custo final da célula solar [8,10]. Recentemente, mais e mais atenção tem sido direcionada à aplicação de corantes orgânicos isentos de metais em células solares sensibilizadas por corantes uma vez que tais corantes orgânicos não contem o elemento rutênio de recursos limitados e caro e têm, adicionalmente, a vantagens de uma síntese de corante de capacidade relativamente fácil [11,12]. Os corantes naturais são abundantes, facilmente extraíveis, o material seguro não

causa ameaça ao meio ambiente. Estes podem ser extraídos de pétalas de flores, folhas, raízes e cascas sob a forma de pigmentos de antocianina, carotenoides, flavonoides e clorofila o que torna as células mais baratas [13].

1.3 Objetivos

1.3.1 Geral:

- Construir células solares sensibilizadas com os pigmentos naturais bixina e norbixina avaliando o efeito da adição do aditivo 2,2' – bipyridina (contido no eletrólito) sobre os valores de tensão de circuito aberto (V_{oc}) e densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc})

1.3.2 Específicos:

- Sintetizar óxido de titânio (TiO_2) pelo método sol-gel/hidrotermal a partir do tetra - isopropóxido de titânio (TTIP);
- Depositar filmes porosos de TiO_2 sobre substrato de vidro condutor transparente (fotoeletrodos) pelo método *doctor-blade*;
- Caracterizar os fotoeletrodos quanto às suas propriedades ópticas e estruturais;
- Preparar soluções dos corantes de bixina e norbixina para sensibilização dos eletrodos;
- Montar as células solares no formato "sanduiche";
- Caracterizar as células solares através de curvas de corrente vs. potencial sob irradiação em simulador solar e sob irradiação natural do sol;
- Calcular o rendimento das células montadas com os diferentes corantes, contendo ou não o aditivo eletrolítico;
- Avaliar a célula com melhor resposta no simulador solar (bixina com o aditivo 2,2' -By) usando a radiação solar local.

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Radiação solar e distribuição espectral de energia

O sol é a principal fonte de energia de nosso planeta; além disso, é responsável pela manutenção da vida na terra. A radiação solar constitui-se numa inesgotável fonte de energia, havendo um enorme potencial de sua utilização por meio de sistemas de captação e conversão em outra forma de energia, como por exemplo, térmica e elétrica [14]. A energia produzida no sol ocorre a partir de um fenômeno físico chamado fusão nuclear. Essa fusão que ocorre no interior do sol, transformando Hidrogênio em Hélio a mais de 20.000 °C gera uma enorme quantidade de energia que viaja pelo espaço em forma de raios solares ou energia solar [15]. Uma distribuição dessa energia do sol, na forma de espectro de intensidade em função de comprimento de onda, pode ser observada na Figura 2.1 [16]. É importante notar que os raios solares formam um espectro que cobre principalmente a região visível, correspondendo cerca de 43% da energia, enquanto os outros 5% envolvem a região ultravioleta e 52% a região do infravermelho [17].

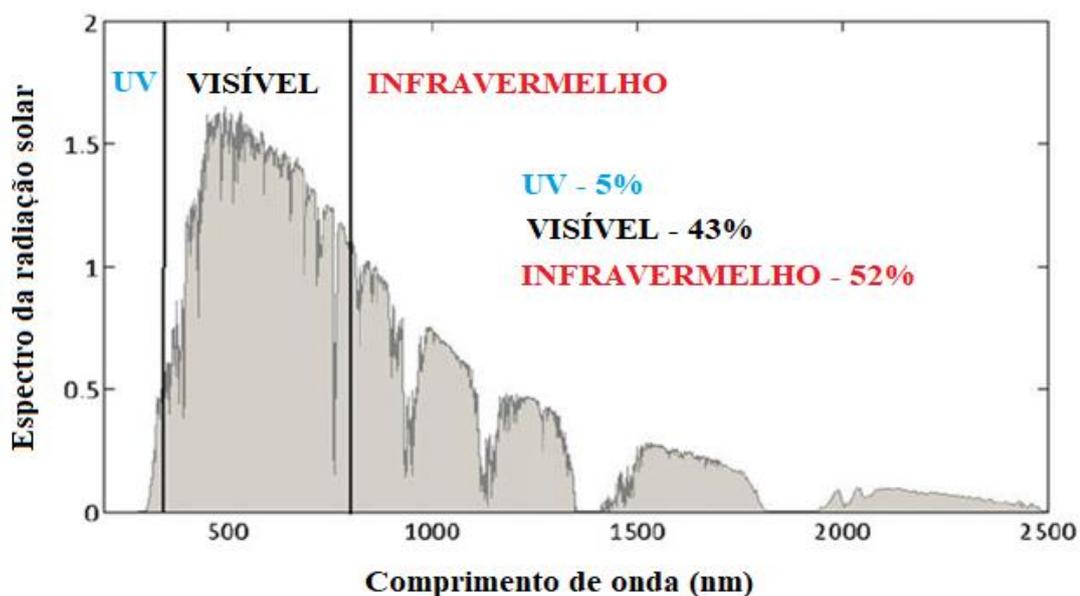


Figura 2.1. Espectro da radiação solar apresentando as contribuições percentuais de energia em cada região do espectro. (Adaptado, ref. [16]).

A distribuição espectral da radiação solar que atinge a superfície terrestre depende da atenuação que a radiação sofre quando atravessa a atmosfera terrestre, porque parte dessa energia se perde devido à sua interação com os gases que constituem a atmosfera [18]. De modo a possibilitar a comparação entre células solares em diferentes partes do mundo, convencionou-se que a condição padrão de medida para estes dispositivos corresponde a uma irradiação normalizada de 100 mW cm^{-2} e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Esse padrão é denominado de 1.5 AM [19]. “AM” significa massa de ar (do inglês *Air Mass* – AM), correspondendo a relação entre o percurso dos raios solares até à superfície terrestre (L) para um ângulo de incidência θ , e o percurso dos raios solares quando estes incidem segundo a normal à superfície da terra (L_0), conforme descrito pela Equação 1 [19].

$$AM = \frac{L}{L_0} \cong \frac{1}{\cos(\theta)} \quad \text{Equação 1.}$$

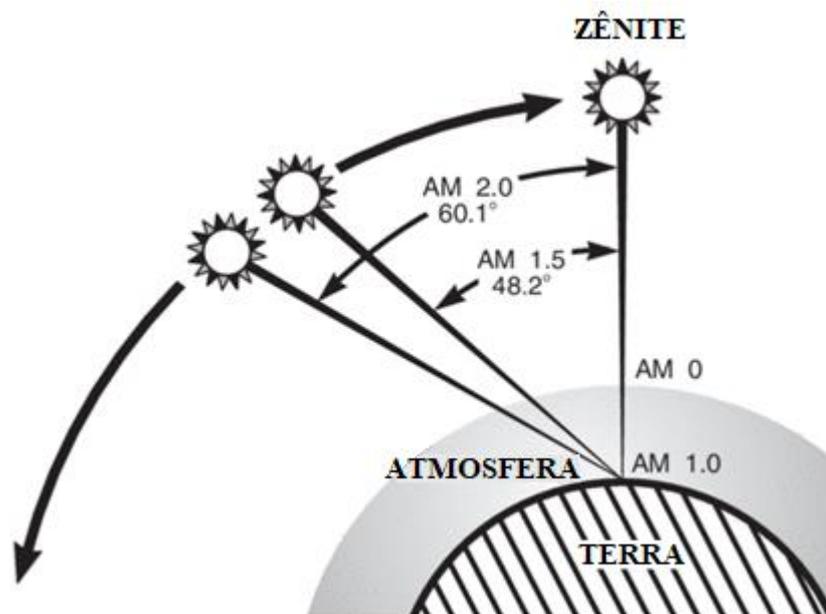


Figura 2.2. Os diferentes percursos atmosféricos para a determinação do Ângulo Zênite [17].

O espectro 1.5 AM corresponde a um ângulo de $48,2 \text{ }^\circ$ entre a posição do sol e o zênite solar (Figura 2.2). Isto significa que, para os raios solares atingirem a

superfície terrestre, segundo este ângulo de incidência, têm de percorrer uma distância 1,5 vezes superior à distância que percorrem na posição em que o sol se encontra mais próximo da superfície terrestre.

2.2 Bandas de energia em Semicondutores

Um sólido pode ser considerado como sendo constituído de um grande número de átomos (N) inicialmente separados uns dos outros, os quais são subsequentemente agrupados e ligados para formar um arranjo atômico ordenado chamado de cristalino. Quando esses átomos se aproximam os elétrons sentem a ação dos elétrons e núcleos dos átomos adjacentes ou são perturbados por eles. A influência é tamanha que cada estado atômico distinto pode ser dividido em uma série de estados eletrônicos proximamente espaçados no sólido, para formar o que é conhecido por banda de energia eletrônica [20].

Considerando a teoria do orbital molecular, à medida que mais átomos são enfileirados em um sólido, mais orbitais moleculares são formados pela interferência das funções de onda de seus orbitais atômicos, levando à formação de um conjunto de orbitais não-degenerados com baixa diferença de energia entre níveis consecutivos. Sugere-se de modo aproximado a formação de um contínuo de níveis de energia entre o orbital ligante de menor energia e o orbital antiligante de maior energia, a chamada banda (Figura 2.3) [21]. Quanto maior a força de interação entre os átomos vizinhos, maior é a diferença de energia entre esses níveis e, portanto, mais larga é a banda. O aumento do número de átomos e orbitais moleculares formados eleva o número de níveis internos da banda e a chamada densidade de estados (número de níveis contidos em uma fração de largura infinitesimal da banda), reduzindo a diferença de energia entre níveis consecutivos [22].

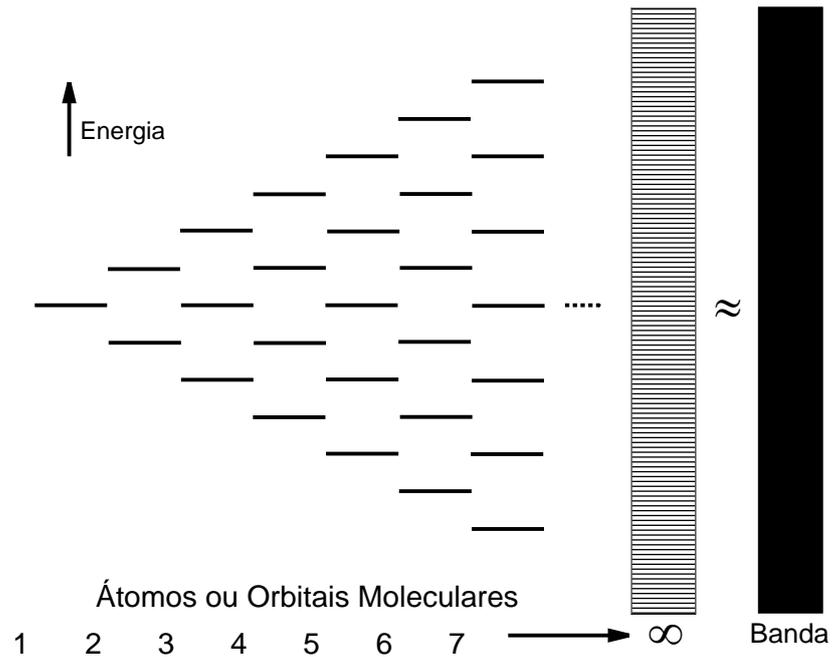


Figura 2.3. Ilustração do enfileiramento crescente de átomos com a combinação linear de seus orbitais atômicos do tipo s para a formação de orbitais moleculares σ e σ^* dando origem a banda de energia [21].

As bandas de energia podem estar sobrepostas ou com certa distância entre elas. Essa região é chamada de energia de banda proibida (do Inglês, *Band Gap* - E_{GB}). Essas características variam de material para material e determina se o material é condutor, isolante ou semiconductor, conforme esquematizado na Figura 2.4.

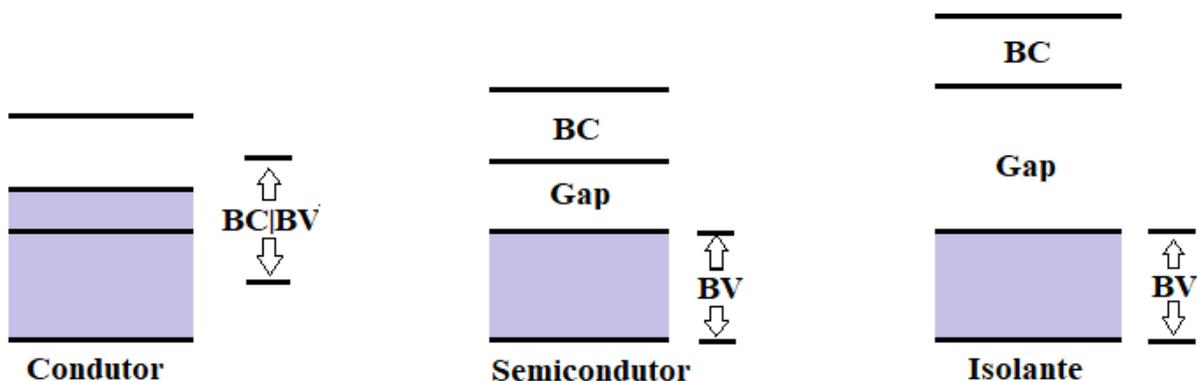


Figura 2.4. Representação esquemática de diagramas de bandas típicos para condutores eletrônicos (p. ex. metais), semicondutores e isolantes respectivamente. Gap: Energia de banda proibida; BV: banda de valência; BC: banda de condução.

É importante notar que o material condutor possui essas bandas de energia sobrepostas e os isolantes uma E_{BG} muito larga, que o torna praticamente incapaz de conduzir eletricidade. A condutividade elétrica dos semicondutores não é tão alta quanto a dos metais; entretanto, eles possuem algumas características únicas que as torna especialmente úteis, suas propriedades elétricas são muito sensíveis à minúsculas concentrações de impurezas. A semicondutividade está dividida em intrínseca e extrínseca, sendo a primeira ditada pela característica elétrica inerente ao material puro e a segunda, pela presença de impurezas na estrutura [23].

Um semicondutor intrínseco é aquele composto por elementos puros da família IV da tabela periódica ou por combinações de famílias cuja média seja IV (Ex: família III e V, família II e VI) geralmente apresentando alta cristalinidade. Estes semicondutores possuem uma baixa concentração de portadores quando comparados com os metais e sua condução elétrica é resultante da excitação térmica ou óptica dos elétrons, processo conhecido como geração de portadores [20].

Os semicondutores extrínsecos são dopados por adição de impurezas. Os elementos químicos dos grupos IIIA e VA da tabela periódica, constituem dopantes para semicondutores como silício (Si) e germânio (Ge). O comportamento elétrico de um semicondutor extrínseco é determinado pelas impurezas, as quais, quando presentes, mesmo em concentrações diminutas, introduzem um excesso de elétrons ou de buracos gerando semicondutores do tipo-n e tipo-p, respectivamente.

Semicondutor Extrínseco do tipo-n

Tomando o silício como exemplo, temos que o mesmo possui quatro elétrons de valência que são usados na ligação com os outros átomos adjacentes de silício na rede cristalina. Agora supondo um átomo de impureza tal como algum elemento do grupo VA (P, As e Sb) sejam adicionados em pequenas quantidades ao silício, somente quatro dos cinco elétrons de valência desses átomos podem participar em ligações possíveis com átomos próximos que só fazem quatro ligações covalentes, com isso restará um elétron fracamente ligado à rede [23]. A energia desse elétron é relativamente pequena e ele é removido com facilidade do átomo de impureza se tornando um elétron livre ou de condução. Para cada elétron fracamente ligado existe um único nível de energia ou estado de energia localizado no interior da zona proibida, espaçamento entre bandas imediatamente a baixo da parte inferior da

banda de condução. Para os semicondutores do tipo-n, o nível de Fermi é deslocado para cima no espaçamento entre bandas [24].

Semicondutor Extrínseco do tipo-p

Um efeito oposto à discussão apresentada no tópico anterior ocorre em semicondutores do tipo-p. O semicondutor do tipo-p pode ser conseguido quando átomos do grupo IIIA da tabela periódica (Al, B e Ga) são adicionados como impurezas na estrutura do silício ou germânio [20]. Uma das ligações ao redor de cada um desses átomos fica deficiente em um elétron, isso pode ser visto como um buraco que se encontra fracamente ligado ao átomo de impureza. Considera-se que um buraco em movimento está em um estado excitado e participa no processo de condução de forma semelhante a de um elétron doador excitado. Os buracos também podem ser representados pelo modelo de banda de energia. Cada átomo de impureza deste tipo introduz um nível de energia dentro do espaçamento entre bandas, localizado acima, porém próximo à banda de valência [22]. Com a excitação elétrons são promovidos a esse nível e novos buracos são formados adicionando-se aos já existentes por conta da deficiência de elétrons. Com isso o número de portadores positivos – buracos – são maiores que os de elétrons em um semicondutor do tipo “p” e se encontram próximos à banda de valência.

2.3 Processos que ocorrem na interface semicondutor-eletrólito

O entendimento dos processos interfaciais de transferência de carga, que ocorre quando o semicondutor é posto em contato com uma solução eletrolítica, é fundamental para compreensão da fotoeletroquímica de semicondutores. Estes processos estão também relacionados com a tensão em uma célula de Grätzel.

Quando um semicondutor é imerso em um eletrólito redox na ausência de luz, o equilíbrio termodinâmico em ambos os lados da interface deve ser estabelecido, isto é, o potencial eletroquímico do eletrólito (E_{redox}) tende a se igualar ao nível de Fermi (E_F) do semicondutor [25]. Para um semicondutor do tipo-n, a E_F tem energia potencial maior que E_{redox} da solução (Fig. 2.5.a). Logo, para alcançar o equilíbrio os elétrons do semicondutor fluem para o eletrólito até que o potencial eletroquímico entre o semicondutor e a solução sejam equivalentes. Para manter a neutralidade de carga, após o equilíbrio ser alcançado, uma camada positiva de carga espacial,

também chamada de “camada de depleção”, desenvolve-se no interior do semicondutor (*bulk*), uma vez que a região de superfície do semicondutor está esgotada de seus portadores majoritários (elétrons). Esta diferença de carga gera um potencial V_{sc} e conseqüentemente ocorre um encurvamento das bandas para cima, denominado de *band bending* (Figura 2.5.b) [26,27].

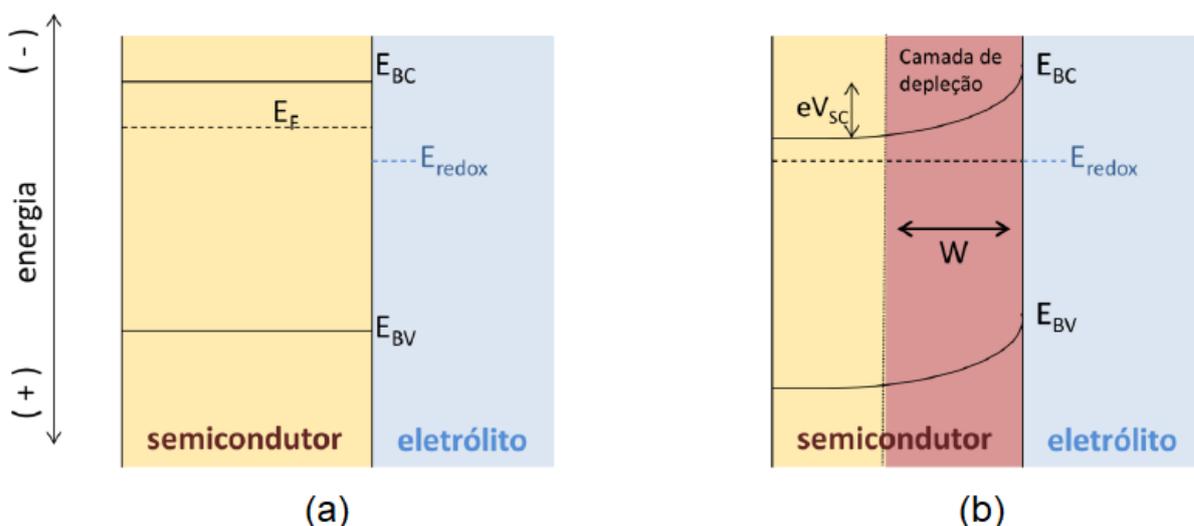


Figura 2.5. Diagrama de energia da interface semicondutor/eletrólito: antes do contato (a) e equilíbrio das fases após o contato com a formação da região de depleção no semicondutor na ausência de radiação (b) [28].

Sob condições de irradiação e circuito aberto, ocorre a geração de éxciton (par elétron/buraco) e um desvio da distribuição de carga no equilíbrio, isso significa uma redução do excesso de cargas positiva e negativa na camada de carga espacial e no eletrólito respectivamente. Nessa condição, a curvatura das bandas do semicondutor diminui e um fotopotencial (E_{ph}) é formado devido a diferença de potencial entre o E_{redox} da espécie em solução e a E_F do semicondutor [29]. Quando uma célula eletrolítica com três eletrodos é montada (Figura 2.6.a) a aplicação de sucessivos potenciais na presença da radiação (Figura 2.6.b,c,d) promoverão a “descurvatura” da banda de condução e o potencial registrado no momento em que a “descurvatura” é total (no zero de corrente), corresponde a energia de banda plana do semicondutor (Flat Band). Segundo o modelo de Butler-Gartner, a fotocorrente (I_{ph}) é observada apenas quando o potencial do eletrodo é mais positivo do que o potencial de banda plana (do inglês - *Flat band*, E_{fb}) do semicondutor; isto é, quando

$E > E_{fb}$, $I_{ph} > 0$. Assim, o modelo de Butler-Gartner pode ser representado pela equação (2) [30]:

$$I_{ph} = \alpha W_0 q \varphi_0 \sqrt{E - E_{fb}} \tag{Equação 2.}$$

onde (α) é o coeficiente de absorção, (W_0) a largura da camada de depleção, (φ_0) a intensidade da radiação, (q) a carga do elétron e E_{fb} é a energia de banda plana.

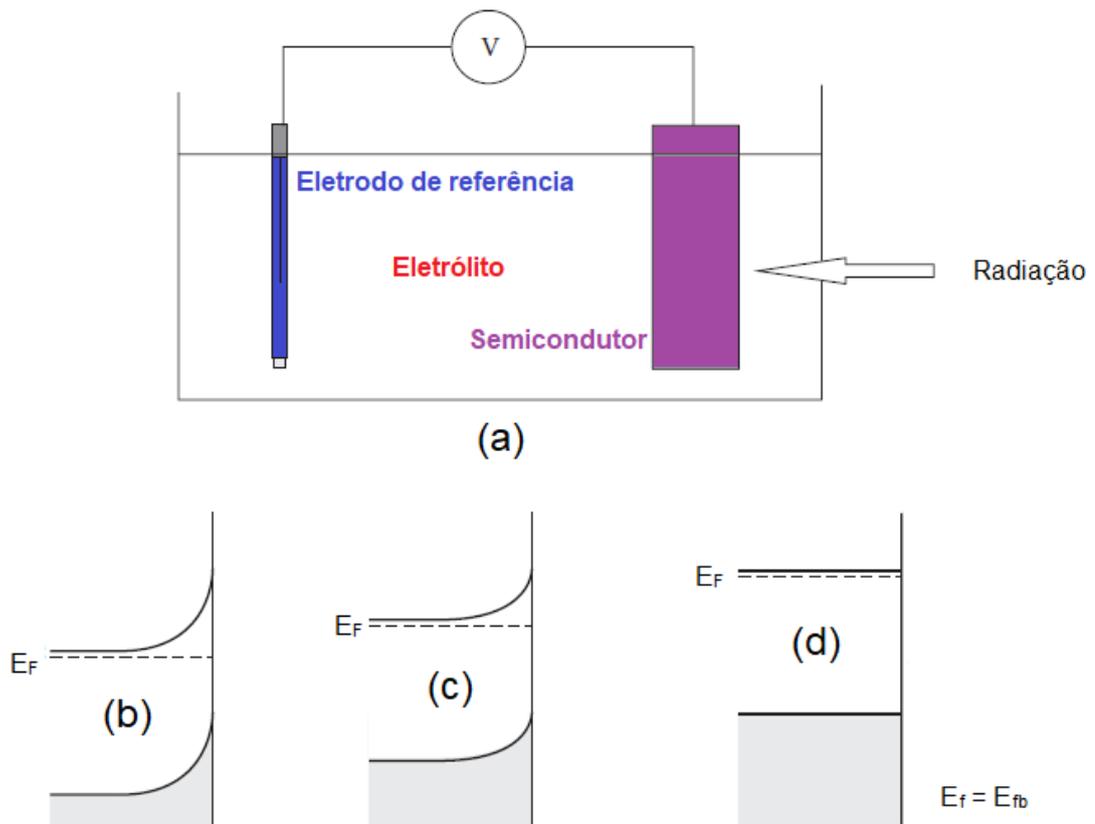


Figura 2.6. Esquema ilustrativo para uma célula eletroquímica sendo irradiada (a) e a “descurvatura” da banda de condução do semicondutor pela aplicação de sucessivos potenciais: no início da varredura (b), no meio da varredura (c) e ao término da varredura (d). (Adaptado da ref. [25]).

2.4 Gerações dos dispositivos fotovoltaicos

2.4.1 Primeira Geração

As células solares mais comercializadas atualmente são as chamadas “células solares de primeira geração”, feitas a partir de materiais semicondutores,

como por exemplo o silício, e que já atingem a marca dos 25% de eficiência [31]. Essa modalidade de célula converte a luz solar em energia elétrica por meio do efeito fotovoltaico que existe na junção p – n do semicondutor [32]. O semicondutor em uma célula típica é um monocristal de silício onde ocorrem absorção de luz e separação de cargas (elétrons e buracos). Essas cargas são formadas quando a luz excita elétrons para níveis de energia mais altos deixando buracos no cristal. Para evitar o efeito da recombinação prematura dos elétrons e buracos excitados, é utilizado silício de alta pureza. Por esse motivo as células de silício possuem um alto valor comercial o que vem desencorajado o uso deste dispositivo em escala industrial.

2.4.2 Segunda Geração

As células solares de segunda geração consistem de um grupo de dispositivos fotovoltaicos que são feitos a partir de filmes finos de materiais amorfos, preparados por técnicas como deposição a vapor. Entre elas, encontram-se as células de Si amorfo, CdTe e Cd-In- Ga-Se, que apresentam eficiências recordes próximas a 20% [33]. Um problema inerente às células de primeira e de segunda gerações, é que estas estão limitadas à eficiências de cerca de 31% devido ao chamado *Shockley-Queisser limit* [34]. As chamadas células solares de terceira geração, como veremos mais adiante, constituem um grupo de novos dispositivos fotovoltaicos, sendo que alguns deles podem teoricamente ultrapassar esse limite teórico de eficiência.

2.4.3 Terceira Geração

São células que se baseiam na nanotecnologia e apresentam-se como uma excelente alternativa para substituição das células solares convencionais, uma vez que tem como princípio a construção desses dispositivos a partir de materiais em abundância no planeta e de baixa toxicidade [35]. Estão presentes nesta categoria os conceitos de células solares de pontos quânticos, células solares de perovskitas, células tandem, células orgânicas e células solares sensibilizadas por corante [31].

2.5 Células solares sensibilizadas por corantes (DSSC)

Células solares sensibilizadas por corante (DSSC - sigla do inglês *Dye Sensitized Solar Cell*) são pertencentes ao grupo de células solares híbridas, pois são formadas por materiais orgânicos e inorgânicos. Seu sistema de funcionamento é formado por um anodo foto-sensibilizado, baseado em um material semicondutor, um eletrólito e um catodo foto-eletroquímico. Esse tipo de dispositivo foi primeiramente proposto por Michael Grätzel e Brian O'Regan na *École Polytechnique Fédérale de Lausanne* em 1991 [36], e por isso são também conhecidas como células solares de Grätzel. Estes dispositivos são atrativos devido ao fato de combinarem a vantagem dos materiais orgânicos e inorgânicos, ou seja, são mecanicamente resistentes, fabricados com material de baixo custo e possuem grande facilidade de processamento, se comparadas às células solares de silício que são comercializadas atualmente. Podem ainda ter sua aplicação ampliada pois são mais leves e podem ser produzidas sob substratos flexíveis.

2.6 Estrutura das DSSC

2.6.1 Substrato com óxido condutor

O óxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) comumente conhecido como FTO é um dos óxidos transparentes mais usado na confecção das células de Grätzel. O principal motivo para seu uso deve-se à estabilidade de sua resistividade quando exposto a temperatura elevadas, necessárias ao processo de sinterização de filmes semicondutores. O óxido de estanho dopado com índio, ITO ($\text{SnO}_2:\text{In}$), do inglês *indium-doped tin oxide*, embora possua menor resistividade do que o FTO à temperatura ambiente, sofre uma alteração significativa nesta propriedade com o aumento da temperatura (a partir dos 350 °C) [37]. Com isso a sua utilização nesses dispositivos está restrita a óxidos condutores que em sua sinterização não necessite de temperaturas superiores a 350 °C ou na aplicação de filmes em substratos poliméricos nos quais a temperatura de sinterização de nanopartículas geralmente não ultrapassa os 120 °C.

2.6.2 Camada semicondutora

No estudo das células solares, os óxidos semicondutores nanoestruturados mais utilizados são óxidos metálicos como dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), dióxido de estanho (SnO_2) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Dentre eles, o que apresenta maior desempenho nesses dispositivos fotovoltaicos é o TiO_2 , pois possui excelente estabilidade, baixa toxicidade e é facilmente disponível [38].

O TiO_2 ; é um semicondutor tipo-n, que se apresenta como três polimorfos, anatasa, rutila e brookita [39]. Anatasa e rutila possuem uma estrutura tetragonal e a brookita uma estrutura ortorrômbica como mostra a Figura 2.7 [35]. Dentre as três fases cristalinas, as mais comuns são as duas primeiras, ambas tetragonais, sendo que a fase rutila, com energia de banda proibida de 3 eV, é mais abundante na natureza. A fase anatasa tem energia de banda proibida de 3,2 eV e é mais comum quando se trata de TiO_2 em escala nanométrica [19]. Com esses valores de energia proibida, o TiO_2 absorve luz com comprimento de onda no ultravioleta, abaixo de 400 nm. Para o uso em células solares é interessante que ele absorva fótons em grande extensão do espectro solar, principalmente no visível, devido a isso o TiO_2 é sensibilizado com um corante absorvedor de luz.

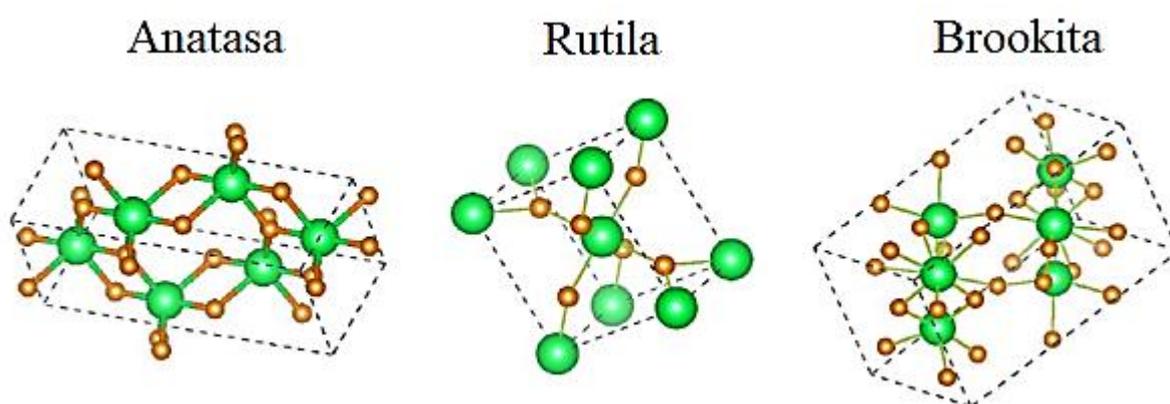


Figura 2.7. Esquema ilustrativo para as células unitária das três fases cristalina do dióxido de titânio.

2.6.3 O Papel do corante sensibilizador

O corante adsorvido à superfície do semicondutor (TiO_2) assegura a absorção de radiação na região visível do espectro eletromagnético. Os fótons, absorvidos,

com energia igual ou superior à energia de transição eletrônica requerida para o corante farão com que os elétrons adquiram energia suficiente para passar do estado fundamental do corante (HOMO) para o estado excitado (LUMO) e assim ser injetado na banda de condução do semicondutor.

Os corantes mais utilizados como sensibilizadores em célula de Gratzel atualmente são os que contêm o elemento rutênio (Ru), estes conseguem absorver luz na região visível do espectro eletromagnético [40]. Os complexos de rutênio possuem grupos carboxílicos que se ancoram à superfície do TiO_2 causando uma grande interação eletrônica entre o ligante e a banda de condução do semicondutor, tendo como resultado uma injeção efetiva de elétrons do complexo Ru para o TiO_2 [41].

Na atualidade os corantes mais utilizados para aplicação em DSSC, podem ser englobados em dois grupos com propriedades distintas: corantes organometálicos e corantes orgânicos. A Figura 2.8 mostra a fórmula estrutural do corante organometálico N719 (*Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2-bipyridyl-4,4-dicarboxylato)ruthenium(II)*) muito usado nesses dispositivos [42].

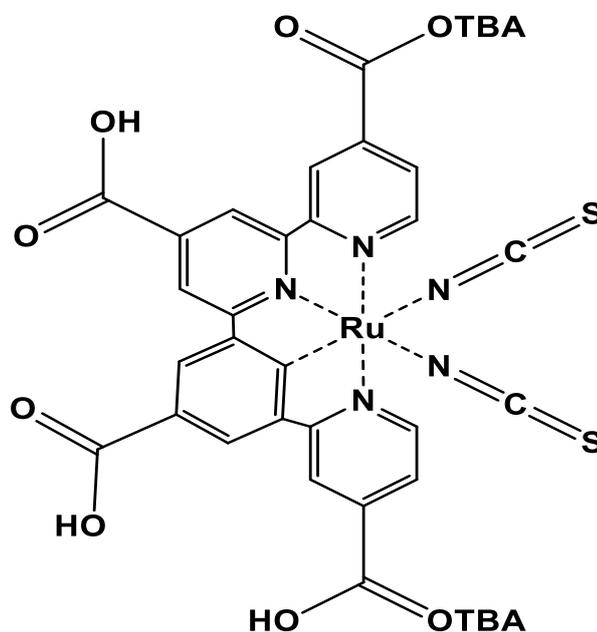


Figura 2.8. Estrutura química do sensibilizador a base de corante de Rutênio N719 (TBA = tetrabutylamônio).

2.6.4 Eletrólito

A solução eletrolítica é o componente da célula que funciona como meio de condução das espécies iônicas para regeneração do corante. Ela contém os íons que fazem o transporte de carga do corante até o contra eletrodo. As soluções mais utilizadas atualmente são as que contêm o par redox I^-/I_3^- ou $Co(II/III)$ [43]. As células solares sensibilizadas por corante, em sua maioria, eram feitas com eletrólitos líquidos, porém como estes apresentam problemas de vazamento e evaporação do solvente, os trabalhos têm sido focados em eletrólitos poliméricos, como uma substituição a estes [44].

Com o objetivo de melhorar o desempenho das células, aditivos têm sido adicionados à solução do eletrólito. Os parâmetros característicos das células solares são influenciados pela natureza dos cátions presentes nos sais de iodeto (Li^+ e K^+) e pela concentração do agente oxidante e do agente redutor [45]. Como exemplo temos que na adição do iodeto de lítio ao eletrólito o íon lítio fica adsorvido à superfície do TiO_2 , o que por acumulação de cargas positivas torna a energia da banda de condução mais negativa (na escala em eV), facilitando a injeção de elétrons provenientes do corante para o semicondutor [46]. Já adição de compostos a base de piridina, como a 4-terc-butil piridina (4TBP) provocam alteração da posição do nível de Fermi e também da banda de condução do óxido aumentando a tensão de circuito aberto do dispositivo [47].

2.6.5 Contra-eletródo

O contra elétródo em uma DSSC possui a função de coletar os elétrons provenientes do circuito externo e usar esses elétrons para promover a redução do triiodeto a iodeto na interface entre FTO e o eletrólito. Para que o processo de redução do triiodeto à iodeto seja favorável sobre a superfície do vidro-FTO, deve ser depositado uma fina camada de um catalisador que terá como função reduzir a resistência do vidro-FTO ao transporte dos elétrons. O catalisador adequado às células solares sensibilizadas com corantes além de apresentar baixa resistência ao transporte de portadores deve possuir boa estabilidade química na presença do eletrólito. Na atualidade têm sido testados vários catalisadores, entre eles a platina, materiais à base de carbono (nanotubos, grafeno, etc.) e também alguns polímeros

condutores, sendo a platina o mais utilizado como consequência do seu elevado desempenho [48].

2.6.6 Mecanismo de funcionamento de uma DSSC

Conforme mencionado anteriormente, uma célula de Grätzel é formada por cinco constituintes com funções bem definidas, são eles: o vidro condutor transparente, o óxido semiconductor (geralmente o TiO_2), o corante sensibilizador, o eletrólito redox e o contra eletrodo. O fotoanodo é formado pela aplicação do semiconductor na face condutora do vidro, e sensibilizado com um corante organometálico ou orgânico. O eletrólito é composto, geralmente, pelo par I^-/I_3^- e o contra eletrodo é formado pela aplicação de uma camada de platina ou grafite sobre a face condutora do vidro-FTO.

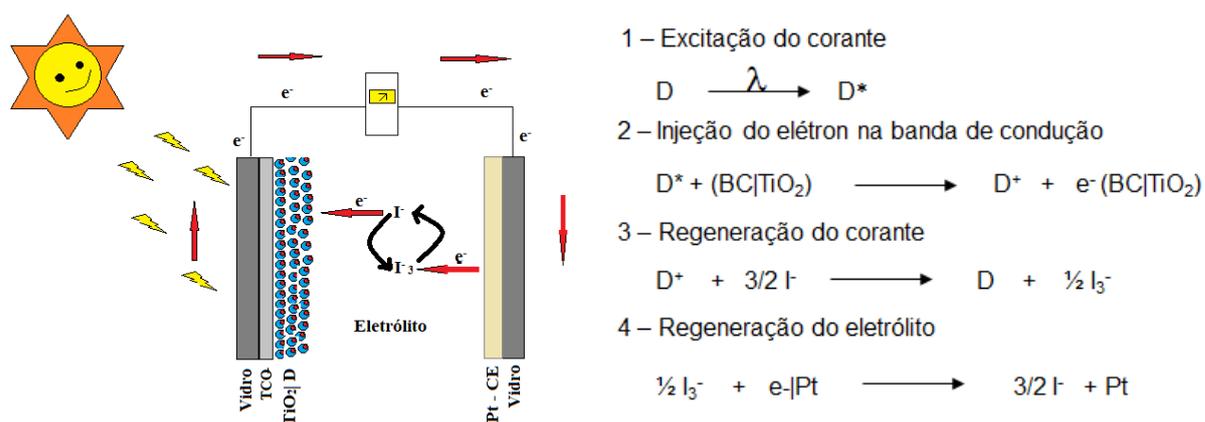


Figura 2.9. Ilustração de uma célula de Grätzel com os seus componentes e mecanismo simplificado de operação.

Em uma DSSC (Figura 2.9), as moléculas do corante que são adsorvidas na superfície do óxido mesoporoso absorvem os fótons incidentes e são excitadas, essas moléculas excitadas injetam elétrons na banda de condução do semiconductor. Esses elétrons injetados viajam através da camada do óxido chegando até o vidro condutor e posteriormente à parte externa do circuito alcançando o contra eletrodo, os elétrons são então transferidos para o eletrólito. O iodeto (I^-) sofre oxidação transformando-se em triiodeto (I_3^-) para reduzir o corante deixando-o pronto pra uma nova oxidação. O triiodeto que é a forma oxidada do iodeto, receberá os elétrons que chegam à platina vindos do circuito externo, esses elétrons reduzirão o triiodeto

novamente a iodeto fechando o ciclo que prosseguirá enquanto houver radiação suficiente e não houver vazamento do eletrólito.

2.7 Corantes naturais

Os corantes mais utilizados atualmente e que apresentam os melhores resultados são os corantes à base de complexos de rutênio. Estes apresentam uma larga banda de absorção, estabilidade e boas propriedades cinéticas e termodinâmicas [49]. Apesar dos corantes de Ru possuírem valores mais altos de eficiência, o rutênio (contido na sua estrutura) é considerado um metal raro, caro, tóxico e possui um método de preparação que requer diversos processos de purificação [49]. Essas desvantagens fizeram com que alternativas fossem procuradas e uma delas é o uso do corante natural.

Os corantes naturais podem ser obtidos através dos pigmentos encontrados em frutas, flores, folhas e raízes [50]. Com isso, esse material se torna uma alternativa barata, de fácil fabricação, não tóxico e biodegradável que pode ser encontrado em abundância. Os pigmentos podem ser divididos em quatro categorias de acordo com a figura 2.10.

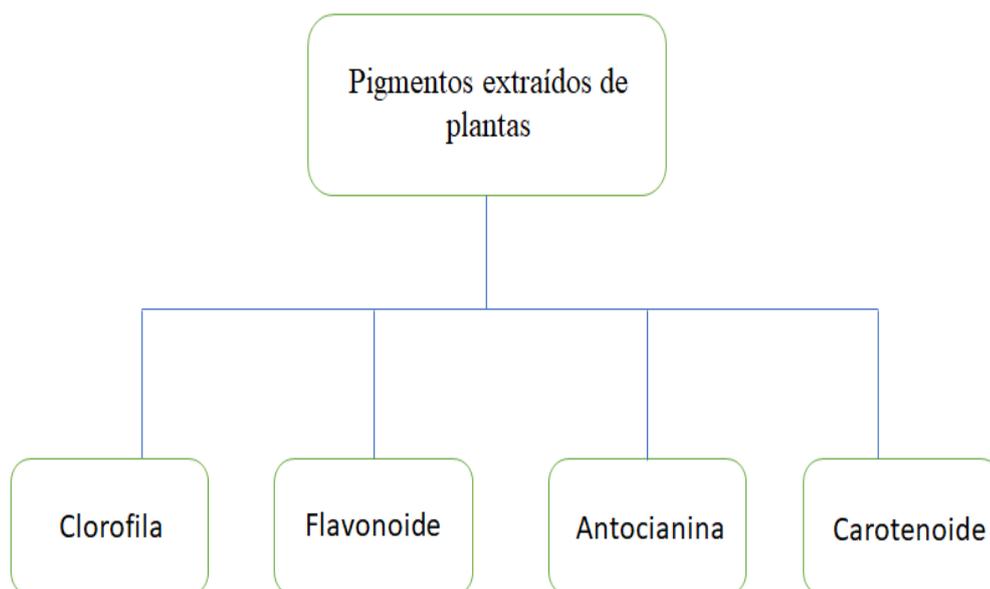


Figura 2.10. Organograma da classificação dos pigmentos encontrados em plantas. (Modificado da ref. [50]).

Um dos grupos de pigmentos mais explorados como sensibilizadores naturais são as antocianinas [50]. Os Carotenoides são pigmentos orgânicos que ocorrem naturalmente em plantas e microrganismos e vem despertando interesse como sensibilizadores. Carotenoides, flavonoides e antocianinas são frequentemente encontrados nos mesmos organismos. Os pigmentos carotenoides fornecem flores e frutas com as cores vermelho, amarelo e laranja e geralmente são responsáveis pelas cores de pétalas de amarelo a laranja [51,52]. São pigmentos com boa colheita de luz, têm importantes papéis na realização da fotossíntese [53] e agora são usados também como sensibilizadores.

2.7.1 Corantes extraídos do urucum

O Urucuzeiro (Figura 2.11.a) é uma planta nativa da América Central e do Sul que pertence à família *Bixaceae* e ao gênero *Bixa*, tendo como espécie mais frequente a *Bixa orellana* L. [54]. Do fruto do urucuzeiro (Figura 2.11.b) são extraídas as sementes, que após serem trituradas produzem um pó bastante utilizado como corante [54] muito utilizado na alimentação.



Figura 2.11. Urucuzeiro (a) e Urucum (*Bixa orellana* L.) contendo as sementes (b). Sítio Vovó Pastora e Vovô Giló; Altos (Segurança) – Pi.

Além do seu uso na indústria alimentícia e culinária [55], o urucum também é matéria-prima nas indústrias de cosméticos, têxtil e farmacêutica [56]. A produção

mundial de sementes de urucum é de 18 mil toneladas/ano [57]. Neste cenário, o Brasil surge como maior produtor mundial, sendo responsável por 12 mil toneladas/ano, onde cerca de 70% destina-se à produção do corante [58]. Da superfície das sementes do urucum extraem-se os pigmentos bixina e norbixina, sendo 80% de *cis*-bixina, 20% de *trans*-bixina e *trans*-norbixina [59].

A *cis*-bixina ($C_{25}H_{30}O_4$) é insolúvel em água e consiste de uma cadeia de ligações conjugadas duplas alternadas com um grupo ácido carboxílico em uma extremidade e um grupo éster metílico na outra (Figura 2.12.a). A *cis*-norbixina ($C_{24}H_{28}O_4$) é um carotenoide com certa solubilidade em água com a única diferença em relação à molécula anterior, a presença de dois grupos carboxílicos um em cada extremidade (Figura 2.12.b) [60]. Ambas, bixina e norbixina, contêm o grupo carboxila ($-COOH$) que funciona com grupo de ancoragem ao titânio mesoporoso [61].

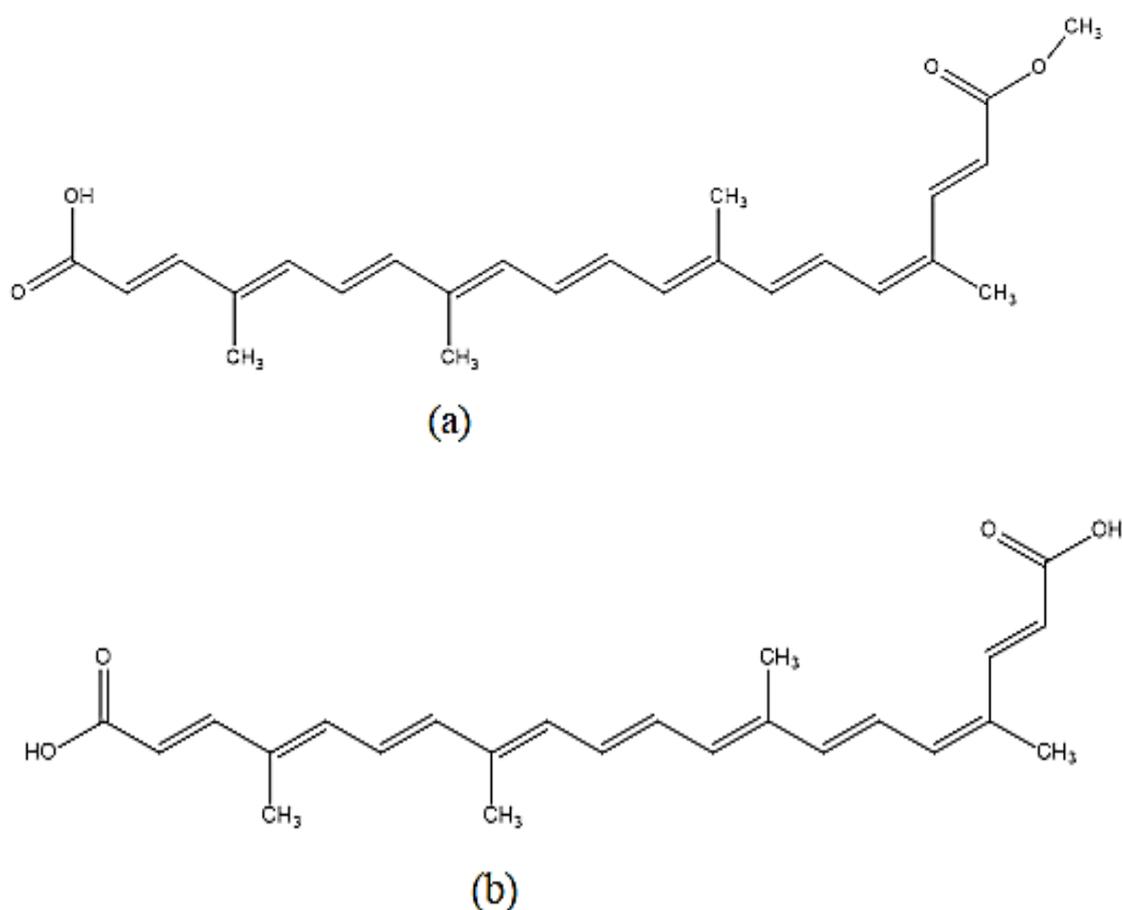


Figura 2.12. Estrutura química dos corantes naturais *cis*-bixina (a) e *cis*-norbixina (b).

Na atualidade os corantes extraídos do urucum começam a ser alvo de pesquisas como sensibilizadores em células solares sensibilizadas com corantes. Isso ocorre porque os pigmentos de maneira em geral possuem a capacidade de ampliar o espectro eletromagnético dos semicondutores [62]. Os corantes bixina e norbixina (que absorvem na região visível do espectro eletromagnético) possuem um alto coeficiente de absorvidade molar [59], isso garante uma grande captura de fótons, sendo esse um dos requisitos importante para sensibilizadores em DSSC's.

2.8 Técnicas de caracterização

2.8.1 Caracterização fotoelétrica de uma DSSC

A principal técnica de caracterização em um dispositivos fotovoltaicos consiste na obtenção da curva I - V que é feita a partir de uma voltametria linear. Desta curva pode-se extrair muitas informações à respeito do funcionamento destes dispositivos, como por exemplo a corrente de curto-circuito I_{sc} , a voltagem de circuito aberto V_{oc} , o fator de preenchimento FF e a eficiência de conversão de fótons em elétrons η .

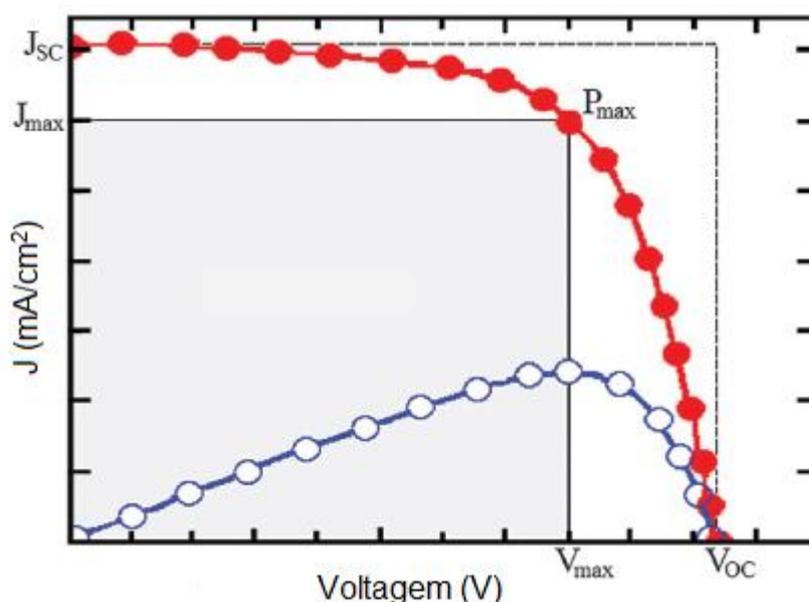


Figura 2.13. Curva densidade de corrente vs. tensão e curva de potência vs. tensão para uma célula solar [63].

A Figura 2.13 apresenta um exemplo de curva J_{sc} vs. V_{oc} característica de uma célula solar onde estão identificados os parâmetros dos dispositivos que podem ser determinados, como:

- ❖ **Tensão de circuito aberto (V_{oc})** - Tensão atingida quando não existe geração de corrente. Esta tensão está relacionado com a diferença entre o nível de Fermi do semicondutor e o potencial Nernst do par redox do eletrólito [64].
- ❖ **Corrente de curto-circuito (I_{sc})** – É a corrente máxima gerada no dispositivo quando a tensão aplicada é nula e em condições de resistência mínima. Está associada à injeção de elétrons e ao transporte de carga dos portadores [65]. A densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) é calculada dividindo-se I_{sc} pela área geométrica do semicondutor sinterizado no vidro.
- ❖ **Fator de preenchimento (FF, do inglês *Fill Factor*)** – É o quociente entre a potência máxima ($P_m = V_m \times I_m$) e o produto de V_{oc} e I_{sc} (Equação 3). Este parâmetro, que varia entre 0 e 1, descreve o quão a curva obtida está próxima de uma curva I vs. V ideal, e está diretamente relacionado à resistência em série (R_s) e à resistência paralela (R_p) que representa a recombinação elétron – buraco na interface doador-aceitador [66].

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad \text{Equação 3.}$$

- ❖ **Eficiência (η)** - É o parâmetro que define quão efetivo é o processo de conversão de energia solar em energia elétrica. Representa a relação entre a potência elétrica máxima produzida pela célula fotovoltaica (P_m) e a potência da energia solar incidente (P_i) como mostra a equação 4.

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} 100\% \quad \text{Equação 4.}$$

2.8.2 Resistência em série e paralelo em DSSC

É um parâmetro que tem influência importante na curva I - V da célula, conforme mostram, respectivamente as Figuras 2.14 e 2.15, contribuindo ambas para reduzir o FF da célula, e, portanto, sua eficiência.

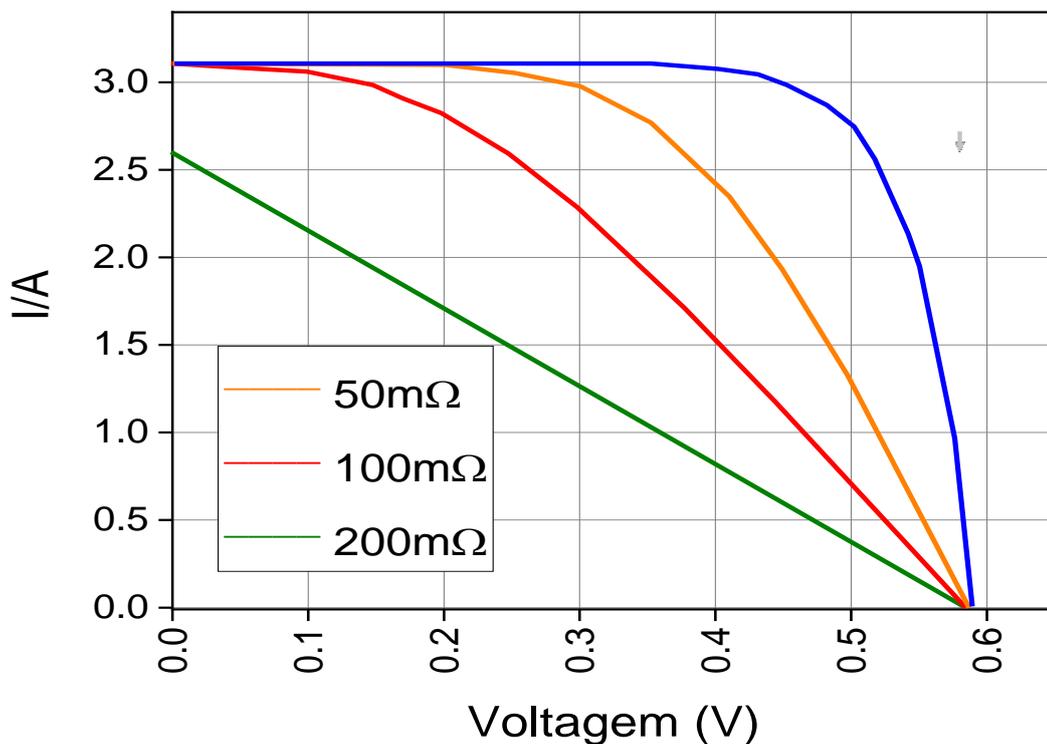


Figura 2.14. Efeito da resistência em série na curva I - V de uma célula solar com todas as curvas sob a mesma temperatura e irradiância e R_p tendendo ao infinito. (Modificado da ref. [14]).

A resistência em série (R_s) se origina na resistência do próprio material semiconductor, nos contatos metálicos e na junção semiconductor | corante | eletrólito. A figura 2.14, mostra que a R_s contribui para reduzir a I_{sc} e o FF da célula em altas resistências, mas não afeta sua V_{oc} . Para valores elevados de R_s a curva da célula perde o formato característico e se reduz a uma reta cuja inclinação é $1/R_s$ [14].

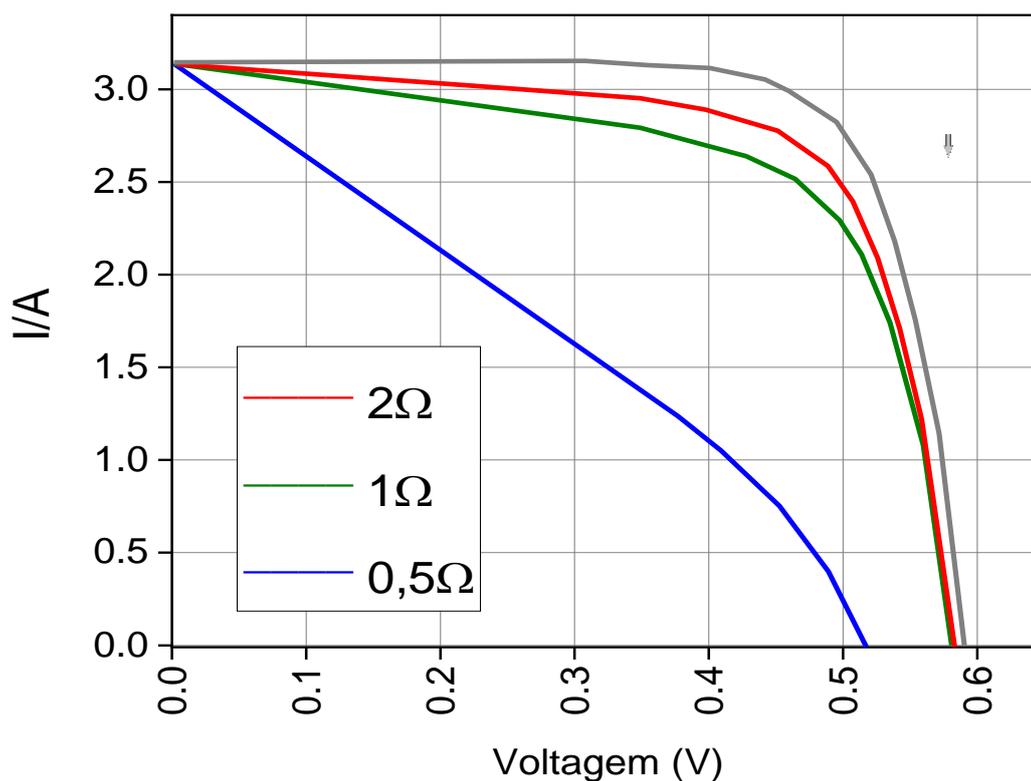


Figura 2.15. Efeito da resistência em paralelo na curva I - V de uma célula solar com todas as curvas sob a mesma temperatura e irradiância sendo a R_s nula. (Modificado da ref.[14]).

A resistência em paralelo (R_p) é causada por impurezas e defeitos na estrutura. Observa-se que a R_p , reduz a V_{oc} e o FF , sem influir na I_{sc} . Para baixos valores de R_p , outra vez se perde a curvatura e a característica I - V se torna uma reta de inclinação $1/R_p$ [14].

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os reagentes usados neste trabalho foram de grau puramente analítico, sem qualquer purificação adicional. O TiO_2 na fase anatasa foi preparado seguindo metodologia já utilizada pelo nosso grupo de pesquisa, ref [67].

3.1 Materiais e Reagentes

- ❖ Substrato condutor (Vidro - FTO) (TCO22-7, Sigma Adrich ~7 Ω / sq.);
- ❖ Tetra isopropóxido de titânio – TTIP (Sigma Adrich);
- ❖ Água deionizada;
- ❖ HNO_3 20%V / V (Dinâmica);
- ❖ PEG, Mw 20.000 (Sigma Aldrich);
- ❖ Triton-X (Vertec);
- ❖ CHCl_3 , 99,5% (Synth);
- ❖ Bixina e Norbixina (gentilmente cedido pelo grupo de pesquisa do IFPI);
- ❖ I_2 e LiI , (Sigma Aldrich);
- ❖ 2,2' – bipyridina (Dinâmica);
- ❖ Acetonitrila (Dinâmica);
- ❖ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 15 mmol L^{-1} ;
- ❖ Na_2SO_4 0,100 mol L^{-1} .

3.2 Síntese do TiO_2

Em um balão de fundo redondo foram colocados 30 mL de água deionizada, o pH foi ajustado a 1,2 com ácido nítrico 20% V/V em seguida, 2,5 mL de tetraisopropóxido de titânio foi acrescentado. O sistema foi posto à refluxo com agitação magnética por um período de 12 h e temperatura constante de 86 °C. Ao término do processo, a mistura foi transferida para um copo de teflon que foi colocado em um autoclave de aço e levado à estufa por um período de 12 h com

temperatura constante de 200 °C. Terminado esse período, o sobrenadante foi retirado e a amostra lavada. A 2,44 g da suspensão contendo o TiO₂ foi acrescentado 0,895 g de PEG 20000 (quantidade relativa a 40% da massa seca do óxido) e 30 µL de triton – X ficando o sistema por 12 h em agitação magnética. Após o processo a suspensão foi submetida a análise. Um esquema representativo das etapas de sínteses está apresentado na Figura 3.1.

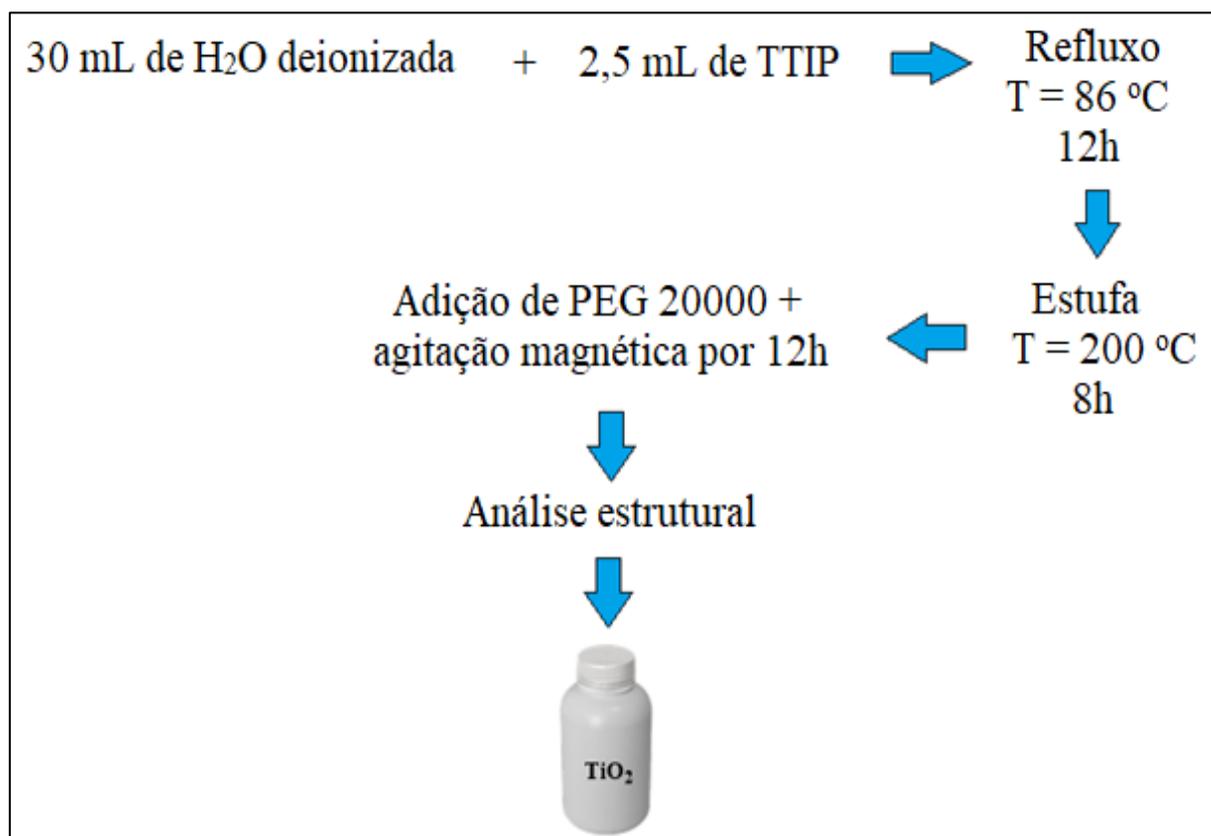


Figura 3.1. Esquema das etapas realizadas no preparo da suspensão de TiO₂ pelo método sol-gel/hidrotermal.

3.3 Limpeza do vidro condutor

Para o uso em célula solar, o vidro condutor foi cortado no tamanho 1,5 x 2,5 cm e subsequentemente limpo em banho de ultrassom em etapas sucessivas durante 15 minutos em detergente líquido diluído em água, água deionizada e finalmente com álcool isopropílico.

3.4 Preparação do fotoanodo de TiO₂

Sobre a superfície condutora do vidro foi colocada uma máscara feita com uma fita adesiva para a delimitação da área geométrica, 0,28 cm². 30 µL da suspensão de TiO₂ foram colocados na área delimitada e distribuídos com o auxílio de uma vareta de vidro (método “*doctor blade*”). Após a secagem, a máscara foi retirada e o fotoanodo foi levado à mufla para aquecimento com duas isotermas; 400 °C por 30 minutos e 500 °C por 30 minutos, ambas com uma taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹. A densidade da massa do óxido de TiO₂ depositada foi de 1,6 ± 0,3 mg cm⁻². Um esquema resumindo desta etapa de preparo dos filmes é apresentado na Figura 3.2.

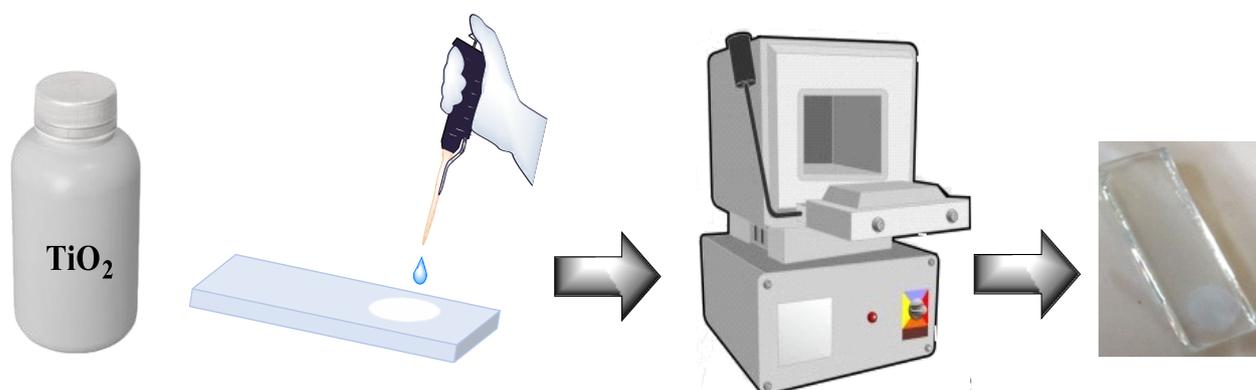


Figura 3.2. Processo de deposição do semiconductor sobre a superfície condutora do vidro-FTO pelo método “*doctor blade*” e sinterização em mufla.

3.5 Preparação do contra eletrodo de Pt

O contra eletrodo foi preparado com a aplicação de 10 µL de solução de ácido hexacloroplatínico hexaidratado 15 mmol L⁻¹ sobre a superfície condutora do vidro-FTO. Em seguida, o filme foi levado à mufla por 30 min a 400°C com taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹. Antes do uso, o eletrodo foi lavado com detergente diluído em água deionizada, depois água deionizada e por fim em isopropanol sendo ativado a 400°C por 30 minutos em uma mufla. A Figura 3.3 apresenta um esquema representativo do processo de deposição do ácido hexacloroplatínico sobre a superfície condutora do vidro-FTO.

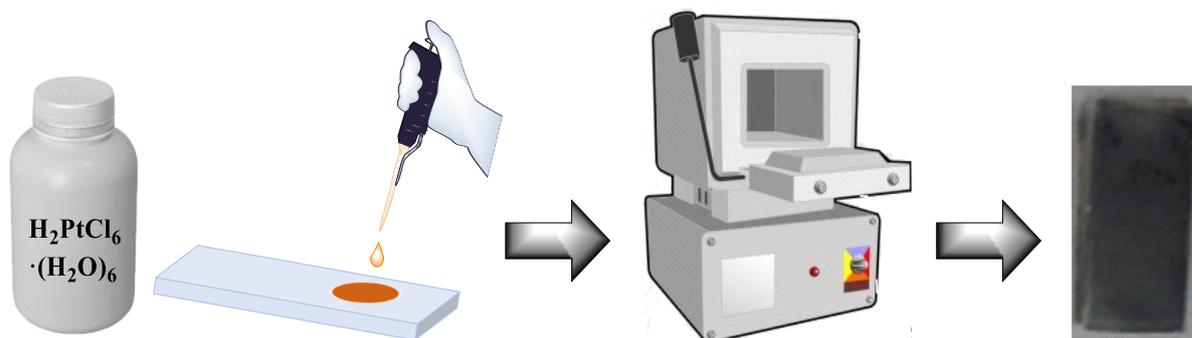


Figura 3.3. Processo de deposição do ácido hexacloroplátinico sobre a superfície condutora do vidro-FTO pelo método “*doctor blade*” com aquecimento em mufla.

3.6 Preparação das soluções sensibilizadoras

A solução para sensibilização foi preparada a partir dos corantes bixina e norbixina (extraídos e caracterizados pelo Instituto Federal de Ciências e Tecnologia do Piauí - IFPI).

Em um béquer de 100 mL, foram colocados 0,197 g de bixina e 10 mL de clorofórmio ($[CHCl_3]$, 99,5% de pureza de Synth) o sistema foi submetido ao ultrassom por um período de 5 minutos (coberto com papel filme). A mistura foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL, onde foi adicionado clorofórmio suficiente para obter uma solução $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. O mesmo procedimento foi realizado usando 0,190 g de norbixina para obter solução de igual concentração.

3.7 Preparação da solução eletrolítica

0,25 g de iodo (I_2) e 1.596 g de iodeto de lítio (LiI) foram colocados em um béquer contendo 10 mL de acetonitrila. O sistema permaneceu por uma hora no ultrassom (coberto com papel filme). Após esse tempo a mistura foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL com adição de acetonitrila para formar uma solução com $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de I_2 e $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ de LiI. Uma alíquota de 10 mL do eletrólito foi retirada e 0,03 g de 2,2'-bipiridina foi adicionado formando uma solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com esse aditivo.

3.8 Montagem da célula

De posse de todos constituintes do dispositivo fotovoltaico, o próximo passo foi montar a célula solar. O fotoanodo recebeu novamente uma máscara delimitando o semicondutor do restante do vidro-FTO. Nesta região foram gotejados 30 μL da solução sensibilizadora para o processo de sensibilização. O fotoanodo ficou um período de 24 h secando na ausência de luz. Após a secagem, 10 μL do eletrólito foi gotejado na mesma área e, em seguida, o contra eletrodo de platina foi colocado sobre o fotoeletrodo e preso por clips no formato sanduíche. O próximo passo consistiu na análise fotoeletroquímica dos constituintes da célula e da própria célula em operação. A Figura 3.4 esquematiza as etapas de preparo da DSSC investigada nesse trabalho.

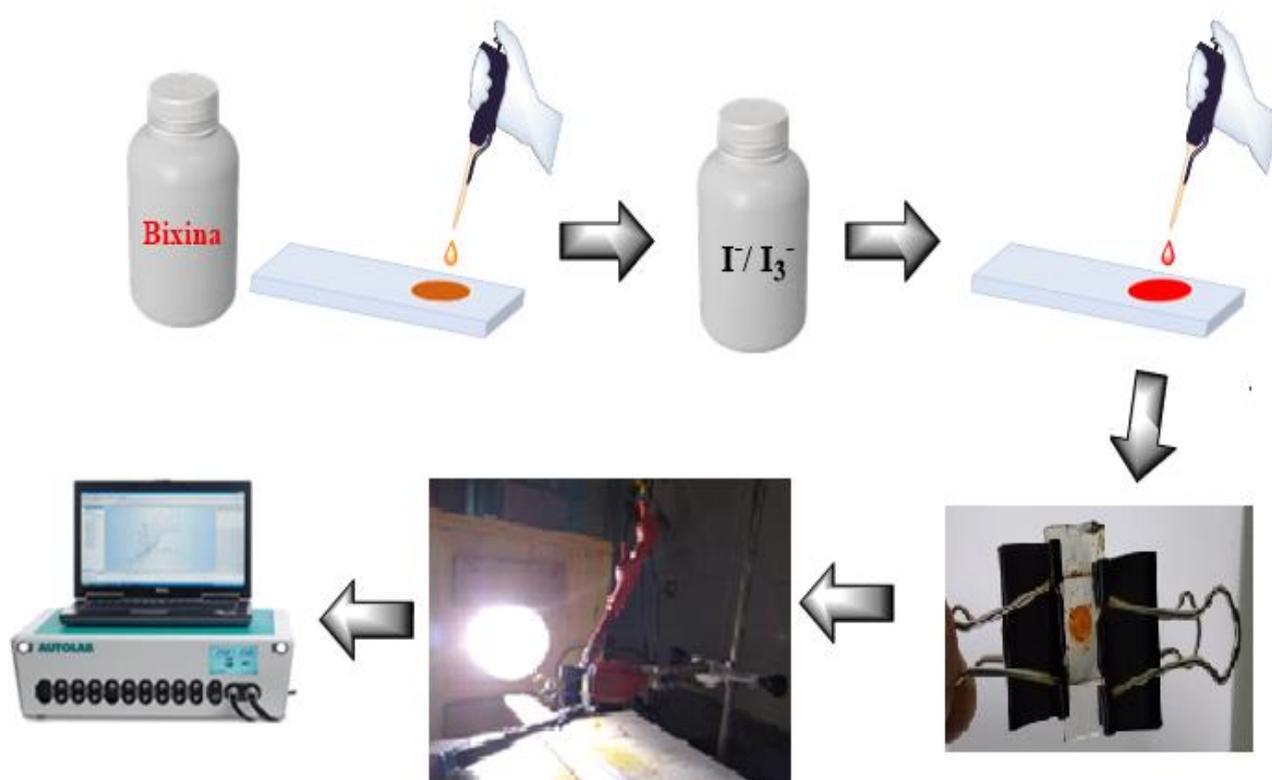


Figura 3.4. Esquema ilustrativo para a montagem de uma célula de Grätzel no formato sanduíche com preparo para análise fotoelétrica.

3.9 Análise fotoeletroquímica do semicondutor e das células

A determinação do potencial de banda plana (E_{fb}) do semicondutor foi realizada por meio de voltametria de varredura linear em célula eletroquímica configurada com três eletrodos, seguindo a metodologia investigada anteriormente no grupo [68]. O eletrodo consistiu de um filme de TiO_2 com área de 1 cm^2 , fio de platina como contra eletrodo, eletrodo de referência Ag/AgCl e solução Na_2SO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,20) como eletrólito de suporte. Para efeito de comparação, todos os valores obtidos com a referência Ag/AgCl foram convertidos para o potencial do Eletrodo Normal de Hidrogênio (NHE), conforme a Eq.5 e, convertendo em valores de eletro volts, seguindo a Eq.6.

$$E(vs, NHE) = E(vs, Ag/AgCl) + 0.0591pH + 0.199 \quad \text{Equação 5.}$$

$$[E(eV) = -4.5\text{ eV} - eE_{NHE}(V)] \quad \text{Equação 6.}$$

Todos os estudos eletroquímicos foram desenvolvidos empregando um Potenciostato / Galvanostato Autolab (Modelo PGSTAT302N Metrohm) com o software NOVA 1.7. Para a caracterização da DSSC, a técnica utilizada foi a voltametria linear catódica com velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} . As células foram investigadas sob irradiação a partir do ajuste da lâmpada de vapor metálico (HQI-TS NDL - 150 W) para 100 mW cm^{-2} (1,5 AM). A partir destes dados foram possíveis determinar a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), voltagem de circuito aberto (V_{oc}), Fill Factor (FF), potência máxima (Pm) e rendimento da célula (η).

3.10 Técnicas de caracterizações utilizadas neste trabalho

A Tabela 3.1 sumariza as técnicas utilizadas para investigar os materiais e dispositivos investigados nesta pesquisa. Além disso, são apresentados os modelos de cada equipamento e os respectivos grupos de colaboradores.

Tabela 3.1. Técnicas e equipamentos utilizados no trabalho.

Técnica	Equipamento	Localização
Difração de raios X	XRD - 6000, Shimadzu	LIMAV – UFPI
Espectroscopia eletrônica no UV-VIs	Espectrofotometro Shimadzu (Model-2600)	Grupo de Caracterização – UESPI
Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM)	Marca FEI, modelo Quanta FEG 250	LIMAV – UFPI
Voltametrias	Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 302N	Grupo de Eletroquímica – UESPI

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise estrutural do filme

A amostra de TiO_2 sintetizada pelos métodos sol-gel/hidrotermal e depositados sobre o substrato de vidro-FTO foi analisada por medidas de difração de raios X (XRD). A Figura 4.1 mostra os padrões de XRD do óxido calcinado a 500 °C que foram comparados com padrões de difração estabelecidos pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (Cartão JCPDS nº 21-1272). Os planos (1 0 1) (2 0 0) apresentados nos difratogramas de raios X revelaram a presença da fase anatasa na amostra, com contribuições da fase brookita, caracterizada pelo plano (1 2 1) [69,70]. O espectro, destacado em verde, corresponde à fase cristalina de $\text{SnO}_2\text{:F}$ presente no substrato (Vidro-FTO) [71,72].

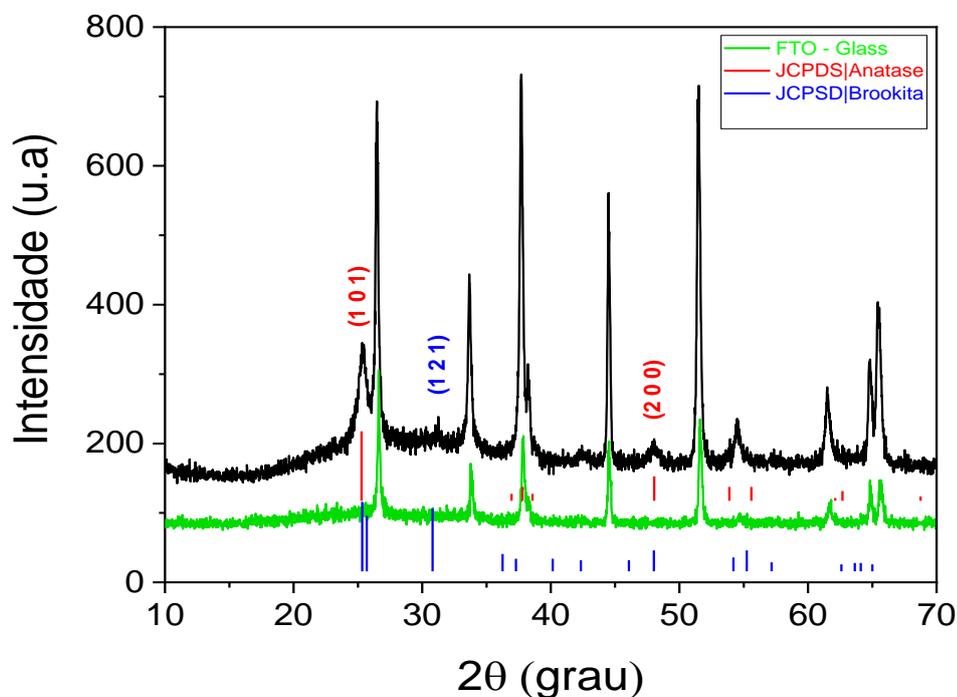


Figura 4.1. Difratogramas de raios X obtido para o TiO_2 depositado sobre vidro-FTO em comparação ao substrato condutor.

A maioria das pesquisas em DSSC usando TiO_2 são desenvolvidas com a fase anatasa [73]. No entanto, estudos com a fase brookita do TiO_2 já foram registrados e os resultados mostraram que essa fase, metaestável, também é satisfatória para preparar DSSC uma vez que, nestes trabalhos, houve uma melhora na tensão de circuito aberta do dispositivo [74,75]. Estes resultados sugerem que o óxido aqui sintetizado pode ser utilizado em DSSC, mesmo apresentando contribuições da fase brookita nos filmes de TiO_2 com fase anatasa.

4.2 Caracterização óptica dos filmes de TiO_2 e dos sensibilizadores

A partir dos dados de transmitância, a energia de banda proibida (E_{BG}) para o filme de TiO_2 sinterizado sobre o vidro-FTO foi estimada pelo método de Tauc, assumindo que este semicondutor possui uma energia de banda proibida de transição direta, conforme descrito pela equação 7,

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_{BG}) \quad \text{Equação 7.}$$

onde: o produto $h\nu$ é a radiação incidente, α é o coeficiente de absorção do filme, C é a constante de proporcionalidade e E_{BG} é a energia de banda proibida.

A partir do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$, a E_{BG} foi obtida extrapolando a parte linear para $\alpha h\nu$ igual a zero. A Figura 4.2 mostra um valor de E_{BG} de 3,24 eV; este resultado está de acordo com a literatura para o óxido de titânio [76].

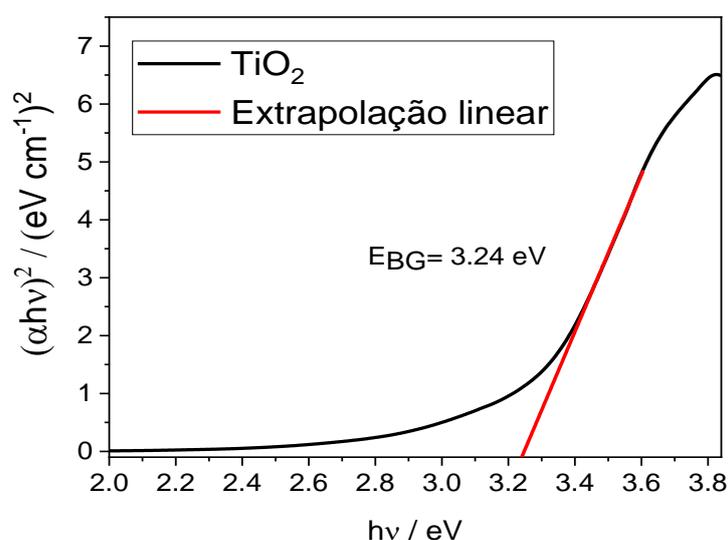


Figura 4.2. Determinação da energia de banda proibida pelo método de Tauc para o filme de TiO_2 após sinterização a 500 °C.

A análise óptica para soluções dos corantes bixina e norbixina (Figura 4.3.a) revelou dois máximos de absorção, com comprimento de onda na região visível do espectro eletromagnético (471 e 502 nm), em cada corante. A partir de uma curva de calibração preparada para as soluções dos sensibilizadores em clorofórmio (Figura 4.3.b), os coeficientes de absorvidade molar foram estimados em $6,1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para a bixina e $5,3 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para a norbixina. A partir destes valores, pode-se perceber que há uma maior absorvidade molar para a bixina sugerindo que esse corante deve absorver mais fótons da radiação [77], quando comparada com a norbixina.

Os espectros de UV-Vis dos filmes sensibilizados com os corantes bixina e norbixina (Figura 4.3.c) mostraram que a sensibilização, do semicondutor, estendeu a região de absorção deste uma vez que se podem notar, no gráfico, deslocamentos batocrômicos dos filmes sensibilizados em relação ao filme não sensibilizado. Em comparação com a norbixina, observou-se que na faixa de 600 a 450 nm há maior absorção de fótons para a bixina, a qual foi atribuída ao coeficiente de absorvidade molar deste corante. Este resultado está em concordância com o registrado anteriormente na absorbância feita para a solução do corantes (Figura 4.3.a). Os resultados aqui apresentados, mostram que o corante interagiu com o TiO_2 e, portanto, a posição dos níveis de energia do orbital molecular de mais alta energia ocupado (HOMO) e orbitais moleculares de mais baixa energia desocupado (LUMO) foi alterada, permitindo que os orbitais se ajustassem à banda de condução do TiO_2 [78]. Assim, na DSSC, os elétrons excitados no corante pela radiação solar puderam ser injetados na banda de condução do semicondutor [79].

4.3 Caracterização morfológica do filme de TiO_2

O filme de TiO_2 também foi submetido à caracterização por microscopia eletrônica de varredura de alta eficiência (FEG-SEM) para avaliar suas propriedades em termos de morfologia, porosidade e tamanho médio das partículas. A Figura 4.4 representa imagens FEG-SEM com visão superior dos filmes de TiO_2 . Estas imagens confirmam a microestrutura da amostra com partículas de formato quase esférico e distribuição irregular, devido à aglomeração de partículas. A análise revelou que os diâmetros das partículas estimados pelo aparelho, variam de 24 a 45 nm, apontando para um valor médio de 35 nm (Figura 4.4.c).

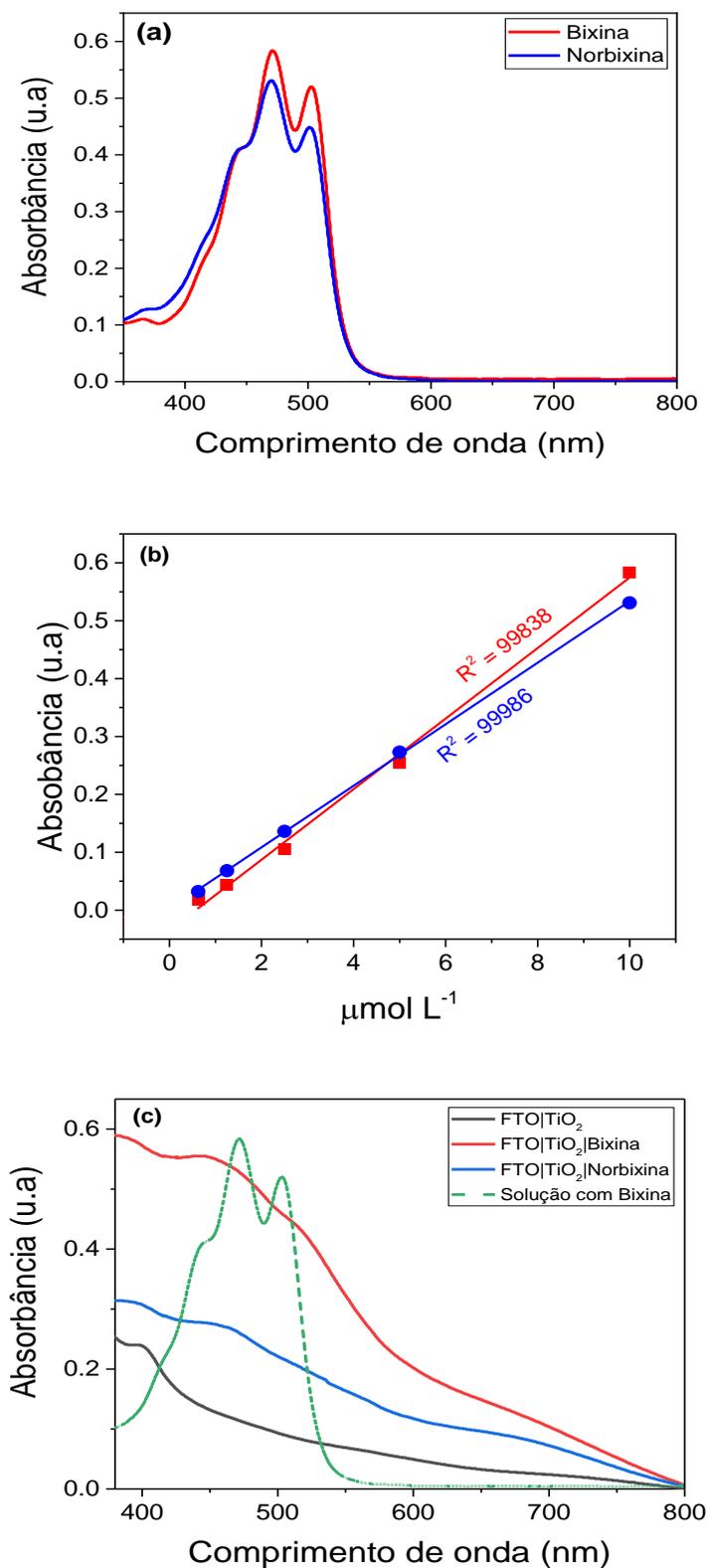


Figura 4.3. Espectro UV-Vis para soluções de bixina e norbixina em clorofórmio com concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (a), curva de calibração para a solução de bixina e norbixina (b) e espectro para os filmes sensibilizados com os corantes (c).

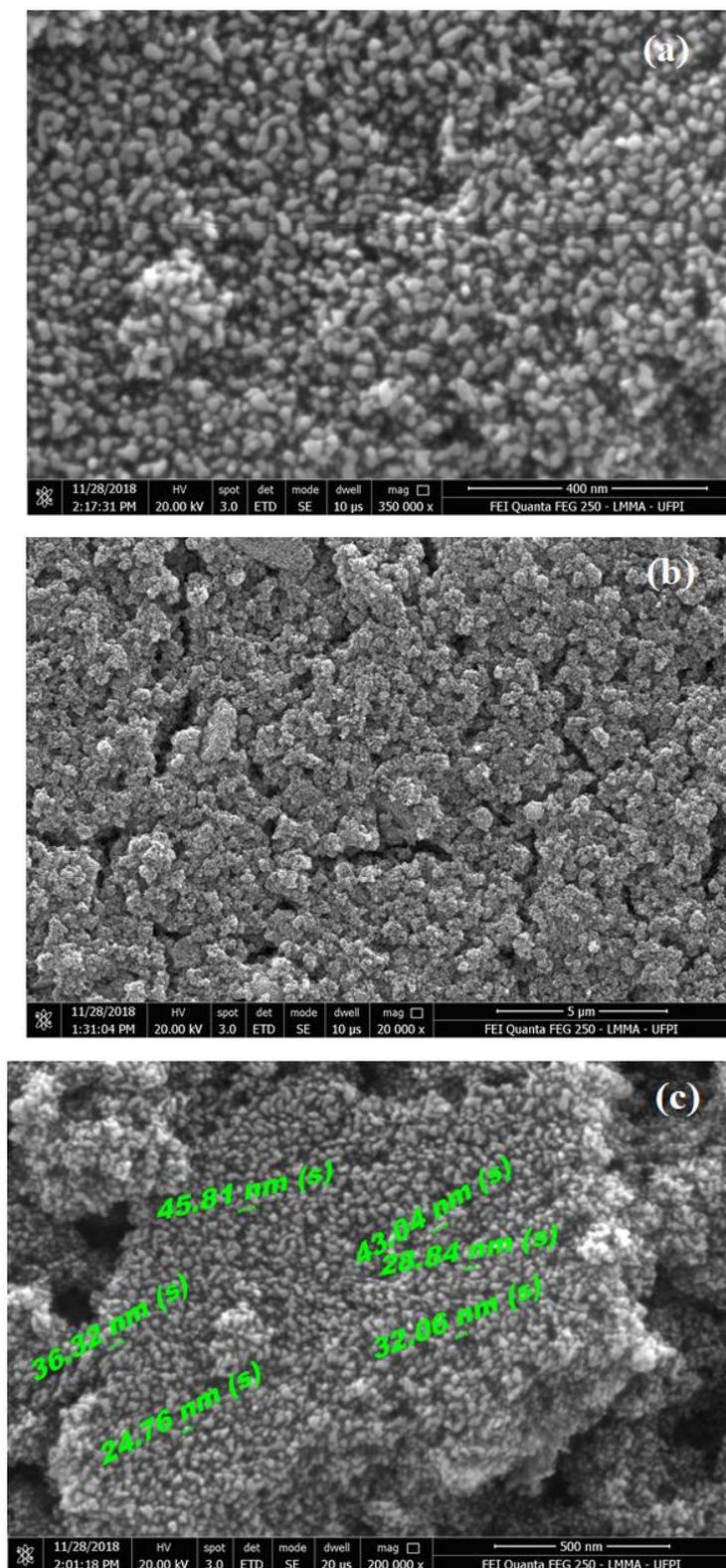


Figura 4.4. FEG-SEM do TiO₂ preparado em vidro-FTO após tratamento térmico em 400 °C/500 °C: alta ampliação (a), superfície do filme (b) e estimativa do tamanho das partículas (c).

A análise termogravimétrica da suspensão de TiO_2 contendo o PEG20000 (Figura 4.5) mostrou, no 1º evento da curva, que há eliminação da água e do polímero em temperatura inferior a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Portanto, quando o filme foi submetido para aquecimento na primeira isoterma, o PEG foi eliminado conferindo ao filme a superfície porosa como visto na Figura 4.4.b, ficando a isoterma de $500\text{ }^\circ\text{C}$ para o processo de sinterização do semiconductor na superfície condutora do vidro.

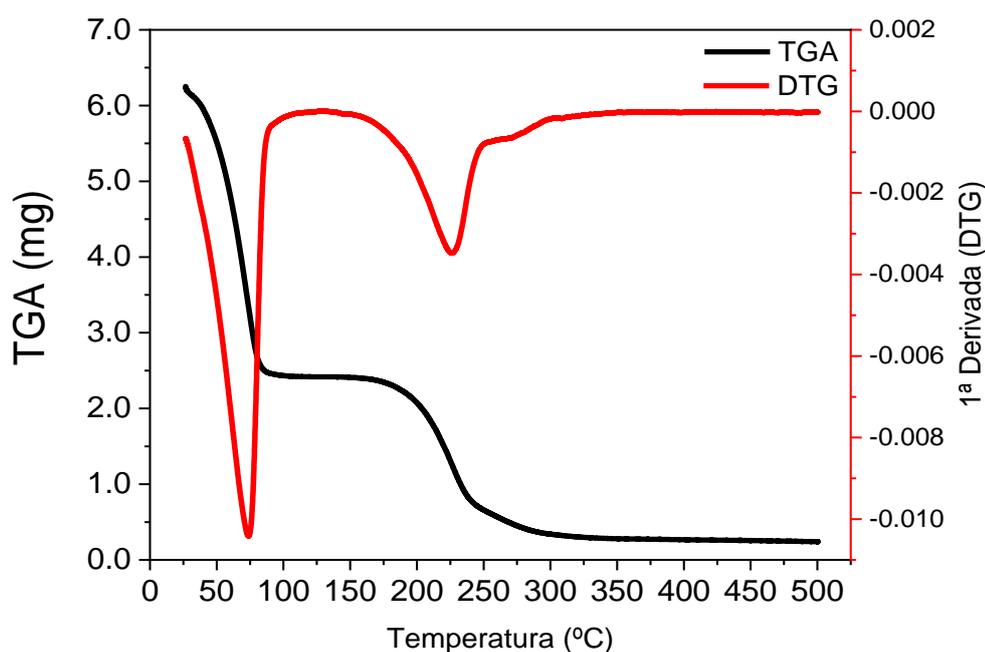


Figura 4.5. Análise termogravimétrica e 1ª derivada para a suspensão de TiO_2 com PEG20000.

4.4 Propriedades fotoeletroquímicas das células solares

Para que uma célula solar funcione adequadamente, é essencial um sincronismo perfeito entre os vários elementos que a compõem. Isso significa que é necessário que exista uma relação adequada entre os níveis de energia do semiconductor, corante e eletrólito. Essas posições nos níveis de energia são responsáveis por gerar a força motriz para a injeção dos elétrons no semiconductor e a regeneração do corante pelo eletrólito [80,81]. As posições relativas dos níveis de energia para o TiO_2 e o eletrólito utilizados neste trabalho foram estimadas seguindo metodologia apresentada anteriormente [68,81] e os resultados estão expostos na Figura 4.6.

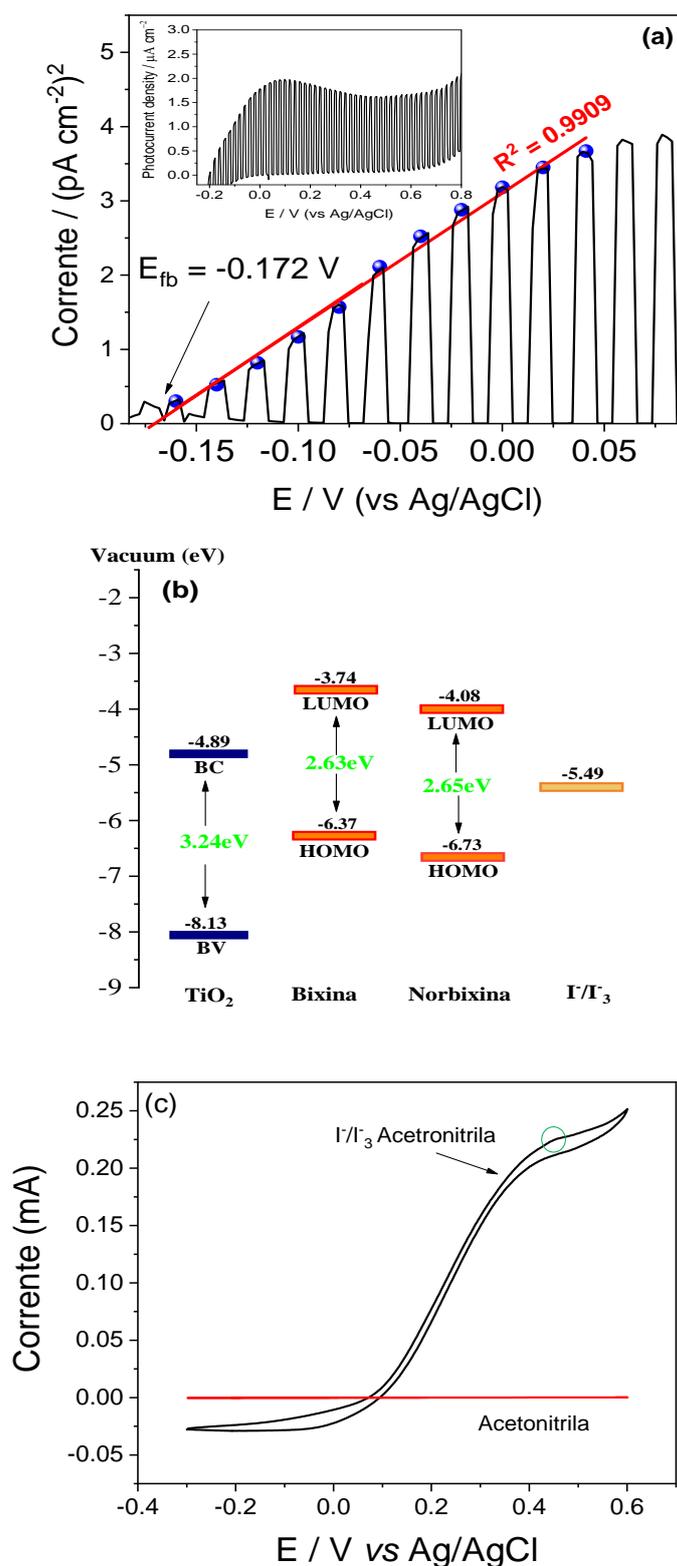


Figura 4.6. Voltametria linear do filme de TiO_2 em solução de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,20 para determinação da energia de “Flat band” (a), diagrama dos níveis de energia dos constituintes da célula (b) e voltametria cíclica da solução eletrolítica para determinação da força redutora do par iodeto/triodeto (c).

A Figura 4.6.a mostra uma curva de voltametria linear de claro e escura com interrupção de luz a cada 10 segundos obtida para o filme de TiO₂. A partir dessa curva foi possível estimar a energia de banda plana (E_{fb}) do TiO₂ utilizando o modelo de Butler-Gärtner [67]. Em um semicondutor do tipo n, a energia do nível de Fermi (E_F) fica próxima a energia da banda de condução (BC). A relação entre a E_{fb} e a BC é definida pela equação (8),

$$E_{CB} = E_{fb} - \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{N_C}{N_D} \right) \quad \text{Equação 8.}$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e e^- a carga do elétrons, N_C é a densidade efetiva de estados na banda de condução e N_D é a densidade de carga efetiva [82,83]. Considerando que os valores de N_D e N_C são semelhantes, o segundo termo na equação 8 deve ser relativamente pequeno, então o nível de energia da BC pode ser aproximado a E_{fb} [84]. Na configuração da Figura 4.6.a, o voltamograma mostra que, sob irradiação, ocorreu um aumento nos valores de fotocorrente devido à injeção de elétrons na BC. Por outro lado, quando a luz foi desligada, registrou-se uma redução abrupta da fotocorrente, esse comportamento é normalmente registrado para o semicondutor do tipo “n” durante a varredura anódica. Como mostrado na Figura 4.6.a, a E_{fb} foi estimada em -0,172 V (vs Ag/AgCl), o que corresponde a 4,89 eV.

Os níveis de energia (HOMO e LUMO) para os corantes bixina e norbixina foram estimados a partir dos espectros UV-Vis e dados obtidos a partir da Teoria do Funcional Densidade (DFT), registrados na literatura (MO5-2X funcional e conjunto de base 6-31 + g (d , p)) [85]. Usando estas informações foi possível encontrar o HOMO e o LUMO dos corantes. A análise de voltametria cíclica (Figura 4.6.c) possibilitou, a partir da detecção do pico de oxidação do eletrólito, o cálculo do potencial redox do par I^- / I_3^- utilizado neste trabalho. Para a elaboração do diagrama, todos os níveis de energia obtidos foram ajustados para escala em elétron-volts (eV).

Como pode ser visto no diagrama (Figura 4.6.b), o processo de conversão dos fótons da radiação solar em corrente elétrica é favorecido para os dois corantes, já que o LUMO destes é mais positivo que a BC do semicondutor, enquanto o

HOMO é mais negativo que o potencial redox do eletrólito. A força de injeção dos elétrons na banda de condução do semiconductor (Tabela 4.1) é maior para a célula sensibilizada com bixina (1,15 eV) enquanto a célula sensibilizada com norbixina possui uma maior força de regeneração (1,24 eV). Esta capacidade de injeção e regeneração influencia os parâmetros da célula. Uma maior força de injeção dos elétrons na BC do semiconductor refletirá em uma densidade de corrente mais alta do dispositivo, enquanto a força de regeneração aponta para uma maior vida útil do corante com uma diminuição do efeito recombinativo do par elétron/buraco.

Tabela 4.1. Forças de injeção e regeneração dos corantes - obtidos pela diferença de energia entre o LUMO dos corantes e a BC do semiconductor, e nível redox do eletrólito e HOMO dos corantes respectivamente - com base no diagrama de energia.

Força de :	Bixina	Norbixina
Injeção do e ⁻	1.15 eV	0.82 eV
Regeneração do e ⁻	0.88 eV	1.24 eV

Os sensibilizadores naturais vem sendo usado em substituição aos corantes sintéticos devido ao baixo custo, a abundancia na natureza e principalmente por questões ambientais. Entretanto os sensibilizadores naturais ainda proporcionam uma baixa tensão e voltagem nas células de Grätzel. O uso de substancias adicionadas ao eletrólito, conhecidas como aditivos, vem se mostrando uma alternativa na melhoria dos parâmetros desses dispositivos. Tais substâncias que são base de Lewis, interagem com o dióxido de titânio via reação ácido base modificando a energia do semiconductor. A 4 – Terc – butilpiridina (4TBP) um aditivo clássico e muito usado em células sensibilizadas com corantes de rutênio ou corantes naturais, consegue aumentar a eficiências desse dispositivos melhorando a tensão da célula. As células deste trabalho que foram sensibilizadas com os pigmentos naturais (bixina e norbixina), em suas primeiras análises mostraram baixa tensão (300 mV em média). No intuito de promover melhorias desse parâmetro, a 2,2' – bipyridina - que é um aditivo piridínico como a (4TBP), mas que ainda não foi testada em corantes naturais – foi adicionada ao eletrólito da célula para a melhoria da tensão deste dispositivo. A caracterização eletroquímicas das células aqui em

estudo, foi realizada a partir das curvas de corrente versus potencial (curva J_{sc} vs V_{oc}), sob fonte de luz policromática ajustada para 100 mW cm^{-2} (Padrão 1,5 AM).

As Figuras 4.7.a e 4.7.b mostram a análise fotoelétrica para as células com corante bixina e norbixina, respectivamente. As células foram avaliadas com a presença e a ausência do aditivo 2,2'-bipiridina ao eletrólito. A partir da Figura 4.7 foi possível perceber que o aditivo 2,2'-bipiridina (Byp) aumentou os valores de J_{sc} e V_{oc} dos dispositivos. A DSSC com bixina apresenta densidade de corrente inicial pelo menos quatro vezes superior e tensão de circuito aberto quase duas vezes maior. A diferença na densidade de corrente entre os corantes mostra que esse parâmetro é algo próprio da natureza do sensibilizador e independe do uso ou não do aditivo ao eletrólito.

A elevada densidade de corrente para bixina pode ser explicada em parte pelo fato de que esse corante possui um coeficiente de absorvidade molar maior do que a da norbixina [77] e, portanto, pode capturar mais fótons da radiação com maior probabilidade de converter esses fótons em corrente. Outra explicação é o fato da bixina ter uma maior força de injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 , como já discutido no diagrama de níveis de energia (Figura 4.6.b). Para a análise do potencial podemos observar pouca diferença entre a bixina e a norbixina, quando estas estão sem o aditivo ao eletrólito, 299 mV (Bx) e 305 mV (NBx).

A diferença mais significativa no potencial dessas células, foi observada para o corante de bixina na presença do aditivo ao eletrólito, 519 mV (Bx) e 432 mV (NBx). Ao analisar as células sensibilizadas com os mesmos corantes (Bx com e sem aditivo / NBx com e sem aditivo), o potencial e a corrente dos dispositivos com o aditivo 2,2'-bipiridina ao eletrólito são os mais elevados. Este aumento foi mais significativo, novamente, para a célula sensibilizada com bixina, ver Tabela 4.2.

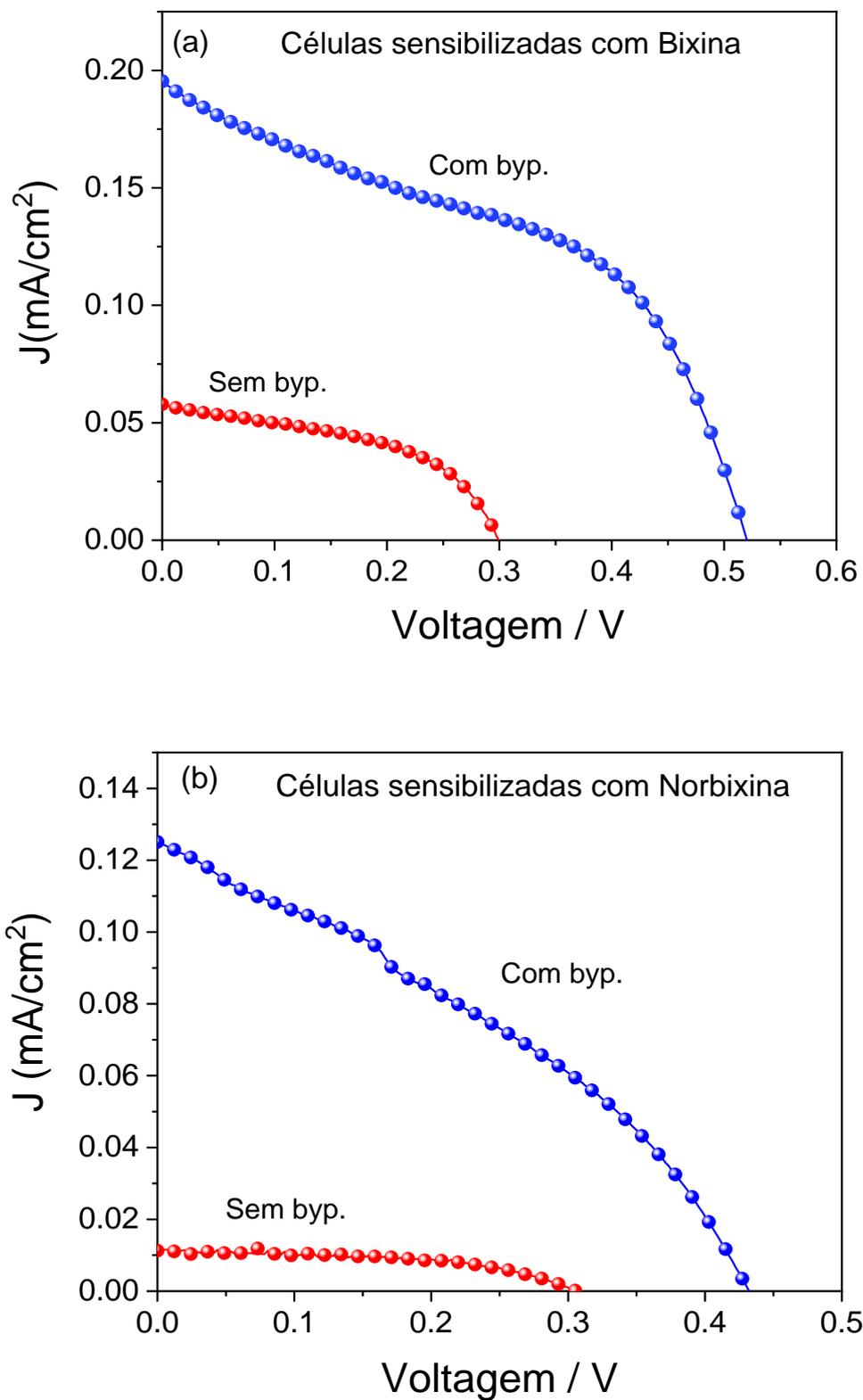


Figura 4.7. Curvas de J_{sc} x V_{oc} para as células sensibilizadas com os corantes bixina (a) e norbixina (b).

Tabela 4.2. Resumo dos parâmetros obtidos nas análises de densidade de corrente “vs” potencial das células de bixina e norbixina com e sem aditivo (Figura 4.7) no padrão 1.5 AM.

Parâmetros	BX sem Byp	BX com Byp	NBX sem Byp	NBX com Byp
J_{sc}	0.057 mA	0.195 mA	0.011 mA	0.125 mA
V_{oc}	299 Mv	519 mV	305 mV	432 mV
FF	0.398	0.700	0.293	0.311
Pmax	6.76 μ W	71 μ W	0.98 μ W	16.8 μ W
η	0.006%	0.071%	0.001%	0.017%

Os resultados extraídos da análise fotoelétrica deste trabalho mostraram que o aditivo 2,2'-bipiridina, quando presente no eletrólito, otimizou o desempenho dos dispositivos. A maneira como isso acontece está relacionada aos fenômenos que ocorrem na interface do TiO_2 | corante | eletrólito [86], uma vez que o potencial e a corrente das células dependem do posicionamento dos níveis de energia de cada componente. Melhoria significativa no desempenho da célula solar pode ser obtida adicionando certas substâncias ao eletrólito, como já citado neste trabalho. O aditivo usado com mais frequência é a 4TBP [87]. A 4TBP fornece uma melhoria significativa do potencial de circuito aberto, V_{oc} , da célula solar, enquanto a corrente de curto-circuito não é muito afetada ou levemente diminuída [88].

A tensão de circuito aberto de um DSSC é dependente da posição do nível de Fermi do semicondutor em relação ao potencial do eletrólito, sendo a diferença entre os dois, o valor máximo de tensão fornecido pela célula [89]. A elevação da banda de condução do semicondutor promove um estreitamento entre o nível de energia do semicondutor e o LUMO do corante. Esta aproximação reduz a força de injeção dos elétrons na banda de condução pelo corante, diminuindo a densidade de corrente [63].

A 2,2'-bipiridina é uma molécula que possui semelhança estrutural e química com a 4TBP. Devido essa semelhança, pudemos relacionar o ganho em potencial que as células sensibilizadas com bixina e norbixina apresentaram na análise. No

entanto, sabe-se que a 2,2'-bipiridina possui um caráter menos básico, devido à baixa disponibilidade de pares de elétrons no nitrogênio. Com um caráter menos básico, a interação do aditivo com o TiO_2 ocorre com menor intensidade na banda de condução em relação ao 4TBP. Isso faz com que as DSSCs na presença do aditivo 2,2' - bipiridina, exibam menor variação de tensão de circuito aberto do que DSSCs com TBP [89]. Por outro lado, um maior número de pares de elétrons livres (mesmo não tão disponíveis) em 2,2' - bipiridina nos leva a acreditar que esta molécula interaja com mais íons triodeto do que a 4TBP

O uso da 2,2'-bipiridina nas células com bixina e norbixina promoveu aumento significativo também na corrente. Este aumento não foi previsto uma vez que os compostos baseados em piridina aproximam a banda de condução do semicondutor ao LUMO do corante diminuindo a força de injeção dos elétrons, como já citado neste texto. Isso nos leva a supor que o aditivo em estudo não se limita a interagir apenas com o semicondutor, sendo possível inferir que o mesmo também interaja com o eletrólito e / ou corante. Uma possível explicação para o aumento na densidade de corrente poderia estar relacionada a uma diminuição do efeito recombinativo entre o elétron na banda de condução e o triodeto. Tal situação aconteceria porque a 2,2'-bipiridina interagiria com mais intensidade com o triodeto que a 4TBP, diminuindo muito a recombinação com o eletrólito, o que justificaria o aumento na densidade de corrente.

4.5 Análise fotoelétrica usando a radiação solar

A Figura 4.8, nos mostra que a análise do dispositivo fotovoltaico usando a radiação solar local apresentou um aumento na densidade de corrente quando comparada à célula corada com a bixina na presença do aditivo avaliada no padrão "AM". Essa elevação expressiva na densidade de corrente mostra que o aumento na intensidade da radiação – que para esta região estava acima do padrão 1,5 AM - favorece muito a geração de mais corrente o que é muito vantajoso em locais com grande incidência solar. Os valores de FF, J_{sc} e cálculos de potência máxima para DSSC com corante de bixina investigado sob irradiação solar direta estão apresentados na Tabela 4.3.

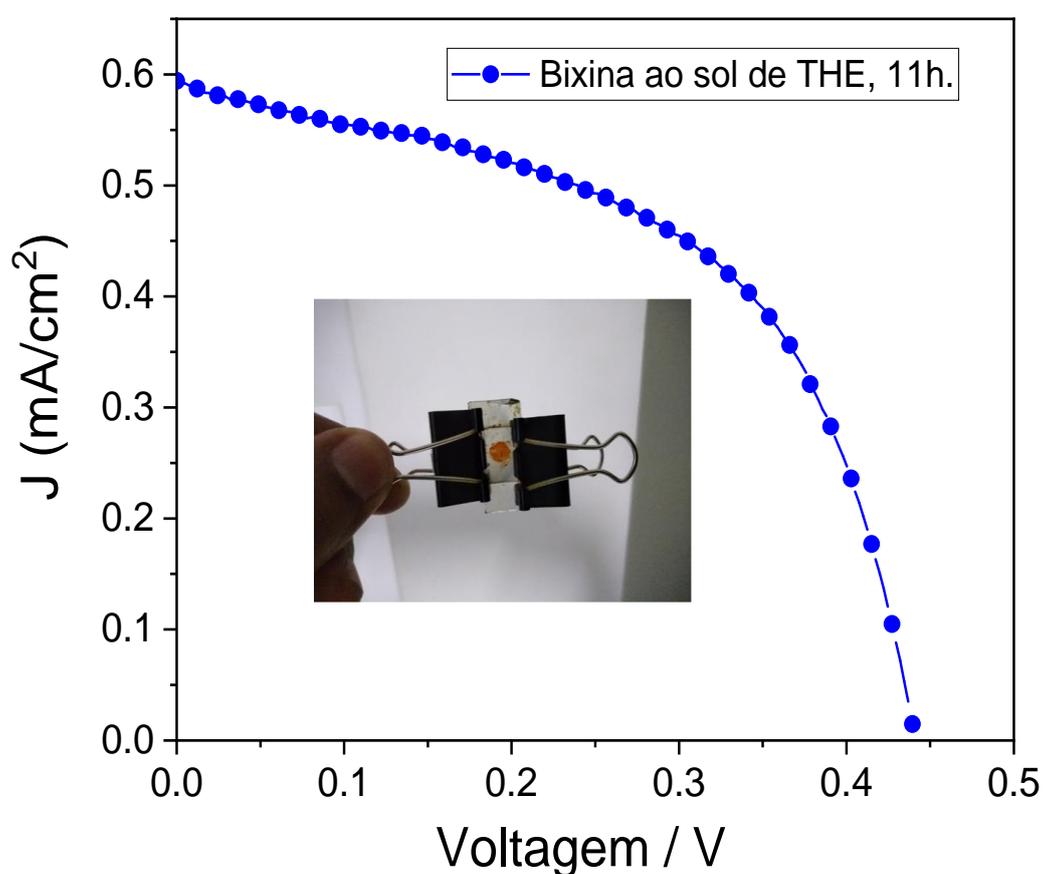


Figura 4.8. Célula solar sensibilizada com o corante bixina na presença do aditivo 2,2' – Byp analisada ao sol de Teresina – Piauí no dia 18 de março de 2019 às 11h.

Tabela 4.3. Resumo dos parâmetros obtidos da análise de densidade de corrente “vs” potencial (Figura 4.8) para a célula de bixina com o aditivo 2,2'-Byp usando radiação solar local.

Parâmetros	Célula analisada com radiação solar
J_{sc}	0,59 mA
V_{oc}	441 mV
FF	0,52
Pmax	0,13 mW
η	0,11%

Comparando a Tabela 4.2 com a 4.3, percebemos que o potencial da célula com a radiação solar local sofreu redução. Essa redução pode estar associada ao aumento da resistência provocada pelos fios utilizados para levar a célula até a parte externa do laboratório. Embora tenha havido redução no potencial e no fill factor do dispositivo, o aumento em mais de 300% na densidade de corrente foi suficiente para quase dobrar a potência máxima da célula e aumentar significativamente a eficiência do dispositivo.

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Considerações finais

Os estudos apresentados aqui mostraram que o uso do aditivo 2,2'-bipiridina ao eletrólito aumentou tanto a tensão quanto as densidades de corrente das células sensibilizadas com bixina e norbixina. O maior desempenho com o aditivo usando o simulador solar, foi alcançado com a célula sensibilizada com bixina, $J_{sc} = 0.195 \text{ mA}$ e $V_{oc} = 519 \text{ mV}$.

Para a construção destes dispositivo, nanopartículas de TiO_2 foram sintetizadas pelo método sol-gel / hidrotermal a partir da hidrólise do tetra isopropóxido de titânio. Essas partículas de TiO_2 na fase anatasa foram depositadas em substrato condutor de vidro-FTO e usado como fotoanodo em células solares sensibilizadas por corantes. As imagens de FEG-SEM revelaram que o filme é poroso, não uniforme e composto de nanopartículas irregulares com tamanhos variando de 25 a 46 nm, aproximadamente.

A caracterização óptica dos sensibilizadores em solução e no filme de TiO_2 apontou a bixina como o sensibilizador com maior capacidade de captação de luz, logo as células sensibilizadas com este corante apresentaram o melhor desempenho nos parâmetros analisados.

A partir de estudos eletroquímicos, verificou-se que os principais constituintes da DSSC, apresentaram níveis de energia que favorecem o funcionamento do dispositivo. Os parâmetros investigado por eletroquímica incluíram: $\text{LUMO}_{\text{BIXINA}} = -3,74 \text{ eV}$, $\text{LUMO}_{\text{NORBIXINA}} = -4,08 \text{ eV}$, potencial do eletrólito ($E_{\text{redox}} = -5,49 \text{ eV}$) e o semicondutor ($\text{BC|TiO}_2 = -4,89 \text{ eV}$). Esses níveis de energia mostraram-se favoráveis à injeção de elétrons dos corantes na banda de condução do semicondutor. O melhor resultado obtido neste trabalho se deu para a célula sensibilizada com o corante bixina analisada usando a radiação solar local, onde o dispositivo quase dobrou a potência máxima gerada quando comparado com o padrão 1.5 AM.

5.2 Sugestões de trabalhos futuros

A busca por um melhor rendimento em uma DSSC deve levar em consideração que cada componente desse dispositivo possui uma parcela de contribuição nesse desempenho. Alterar ou modificar um constituinte significa modificação dos parâmetros. Na atualidade, todos os constituintes das DSSC's vêm sendo alvo de estudos com o intuito de uma eficiência maior.

No caso específico deste trabalho propõe-se, para trabalhos futuros, um estudo mais detalhado na interface TiO_2 |corante|eletrólito para melhor compreender o motivo do aumento significativo na densidade de corrente com o aditivo em estudo, bem como analisar se a forma como os pigmentos naturais se comportam na presença desse aditivo, difere do comportamento dos sensibilizadores mais utilizados que são os corantes a base de Ru. Outro estudo previsto inclui a modificação na estrutura dos corantes, com a introdução de ligantes eletroatratores próximos aos grupos de ancoragem o que melhoraria a injeção de elétrons na banda de condução do semicondutor e diminuiria a recombinação entre o HOMO e LUMO dos corantes.

REFERÊNCIAS

- [1] FARIAS, Leonel Marques; SELLITTO, Miguel Afonso. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. **Revista Liberato**, [s.l.], v. 12, n. 17, p.07-16, 2011. Revista Liberato. <http://dx.doi.org/10.31514/riiberato.2011v12n17.p07>.
- [2] DRUMM, Fernanda Caroline et al. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [s.l.], v. 18, n. 1, p.66-78, 7 abr. 2014. Universidad Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/2236117010537>.
- [3] VICHI, Flavio Maron; MONSOR, Maria Teresa Castilho. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p.757-767, 2009.
- [4] A GREEN, Martin. Solar cells: Operating principles, technology, and system applications. **Englewood Cliffs, Nj, Prentice-hall, Inc**, Sydney, p.279-288, 1982.
- [5] SOBRAL, Edvaldo Gonçalves; PASKOCIMA, Carlos Alberto. **Construção de células solares de corantes fotoexcitáveis utilizando flavonoides da capsicum frutescens, pimenta malagueta**. 2007. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- [6] GANG, Wang et al. Series of D- π -A system based on isoindigo dyes for DSSC: Synthesis, electrochemical and photovoltaic properties. **Synthetic Metals**, [s.l.], v. 187, p.17-23, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.039>.
- [7] RANGEL, Domingo et al. A novel dual mechanism in dye-sensitized solar cells. **International Journal Of Energy Research**, [s.l.], v. 41, n. 8, p.1164-1170, 10 jan. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/er.3700>.
- [8] GARCIA, Christian Graziani; POLO, André Sarto; IHA, Neyde Yukie Murakami. Fruit extracts and ruthenium polypyridinic dyes for sensitization of TiO₂ in

photoelectrochemical solar cells. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 160, n. 1-2, p.87-91, ago. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030\(03\)00225-9](http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030(03)00225-9).

[9] FERNANDO, J; SENADEERA, G K R. Natural Anthocyanins as photosensitizers for dye-sensitized solar devices. **Current Science**, Sri Lank, v. 95, p.663-666, 2008.

[10] ZHANG, Dongshe et al. Betalain pigments for dye-sensitized solar cells. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 195, n. 1, p.72-80, mar. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.07.038>.

[11] HOSSEINNEZHAD, Mozghan; MORADIAN, Siamak; GHARANJIG, Kamaladin. Novel organic dyes based on thioindigo for dye-sensitized solar cells. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 123, p.147-153, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.07.016>.

[12] KUMARA, N.t.r.n. et al. Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 78, p.301-317, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.075>.

[13] RICHHARIYA, Geetam et al. Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 69, p.705-718, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.198>.

[14] PINHO, João Tavares; GALDINO, Marco Antonio (Org.). **Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos**. Rio de Janeiro: Cepel – Cresesb, 2014. 530 p. Grupo de Trabalho de Energia Solar (GTES).

[15] IQBAL, Muhammad. **An Introduction To Solar Radiation**. Oxford: Elsevier, 2012. 408 p.

-
- [16] KROL, Roel van de; GRÄTZEL, Michael. Photoelectrochemical Hydrogen Production. **Electronic Materials: Science & Technology**, [s.l.], p.3-317, 2012. Springer US. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-1380-6>.
- [17] Newport.com - Introduction to Solar Radiation. Disponível em: <<https://www.newport.com/t/introduction-to-solar-radiation>>. Acesso em: 27 jan. 2019.
- [18] SOKOLIK, I.n.. Radiation Balance and Solar Radiation Spectrum. **Encyclopedia Of Ecology**, [s.l.], p.2951-2955, 2008. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-008045405-4.00607-8>.
- [19] HAGFELDT, Anders et al. Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 110, n. 11, p.6595-6663, 10 nov. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr900356p>.
- [20] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [21] BACCARO, Alexandre; GUTZ, Ivano. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, [s.l.], p.326-339, 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170174>.
- [22] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**; Porto Alegre: Bookman, 2003, pp. 128 –136.
- [23] ZHUIYKOV, Serge. Nanostructured Semiconductor Composites for Solar Cells. **Nanostructured Semiconductors**, [s.l.], p.353-412, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-101919-1.00007-6>.
- [24] GRÄTZEL, Michael. Photoelectrochemical cells: insight review articles. **Nature**, Lausanne, v. 414, p.328-344, 15 2001.
- [25] BERANEK, Radim. (Photo) electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials. **Advances In Physical**

Chemistry, [s.l.], v. 2011, p.1-20, 9 fev. 2011. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2011/786759>.

[26] LINSEBIGLER, Amy L.; LU, Guangquan.; YATES, John T.. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 95, n. 3, p.735-758, maio 1995. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr00035a013>.

[27] NATARAJAN, Arun; OSKAM, Gerko; SEARSON, Peter C.. The Potential Distribution at the Semiconductor/Solution Interface. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 102, n. 40, p.7793-7799, out. 1998. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp980921k>.

[28] SOUZA, Lígia Parreira de. **Estudo das propriedades fotoeletroquímicas e ópticas de filmes finos de hematita aplicados a geração de hidrogênio via hidrólise fotoassistida**. 2016. 134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

[29] MEMMING, R.. Solar energy conversion by photoelectrochemical processes. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.77-88, jan. 1980. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(80\)80054-5](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(80)80054-5).

[30] LIMA, Aline Estefany Brandão. **Propriedades estrutural, fotoeletroquímica e fotocatalítica de filme poroso de CuWO₄ na degradação de Rodamina B**. 2017. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2017.

[31] National renewable energy laboratory. **Photovoltaic Research**, 2018. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/>>. Acessado em dezembro de 2018.

[32] NARAYAN, Monishka Rita. Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], p.208-215, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.148>.

[33] KALYANASUNDARAM, K. **Dye-sensitized solar cells**. Lusanne: Boca Raton,

2010. 604 p. (Fundamental sciences : Chemistry).

[34] SHOCKLEY, William; QUEISSER, Hans J.. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. **Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 32, n. 3, p.510-519, mar. 1961. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1736034>.

[35] VITORETI, Ana Beatriz F. et al. Titanium dioxide application in solar cells. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 9, n. 4, p.1481-1510, 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170086>.

[36] O'REGAN, Brian; GRÄTZEL, Michael. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, [s.l.], v. 353, n. 6346, p.737-740, out. 1991. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/353737a0>.

[37] KWAK, Dong-joo et al. Comparison of transparent conductive indium tin oxide, titanium-doped indium oxide, and fluorine-doped tin oxide films for dye-sensitized solar cell application. **Journal Of Electrical Engineering And Technology**, [s.l.], v. 6, n. 5, p.684-687, 1 set. 2011. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.5370/jeet.2011.6.5.684>.

[38] LEE, J. K. et al. Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology. In (Ed). **Metal Oxides and Their Composites for the Photoelectrode of Dye Sensitized Solar Cells**. InTech 2011.p. 181 – 210.

[39] LIU, Ruidi et al. Influences of annealing atmosphere on phase transition temperature, optical properties and photocatalytic activities of TiO₂ phase-junction microspheres. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], p.35-49, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.198>.

[40] LAMORA, M.b. de et al. Materials for downconversion in solar cells: Perspectives and challenges. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [s.l.], v. 165, p.59-71, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2017.02.016>.

[41] PASHAEI, Babak et al. Influence of Ancillary Ligands in Dye-Sensitized Solar

Cells. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 116, n. 16, p.9485-9564, ago. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00621>.

[42] ANTILA, Liisa J. et al. Injection and Ultrafast Regeneration in Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 118, n. 15, p.7772-7780, 2 abr. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp4124277>.

[43] RICHHARIYA, Geetam et al. Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 69, p.705-718, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.198>.

[44] ILLA, Sivaram; BASAK, Pratyay. Polymer electrolyte integrated dye sensitized solar cells endow enhanced stability: Photoanode thickness and light intensity on cell performance. **Solar Energy**, [s.l.], v. 169, p.159-166, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2018.04.026>.

[45] YU, Ze et al. Investigation of Iodine Concentration Effects in Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 114, n. 23, p.10612-10620, 24 maio 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp1001918>.

[46] LEE, Jung-kun; YANG, Mengjin. Progress in light harvesting and charge injection of dye-sensitized solar cells. **Materials Science And Engineering: B**, [s.l.], v. 176, n. 15, p.1142-1160, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2011.06.018>.

[47] KUSAMA, Hitoshi; SUGIHARA, Hideki; SAYAMA, Kazuhiro. Simultaneous Interactions of Ru Dye with Iodide Ions and Nitrogen-Containing Heterocycles in Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 114, n. 25, p.11335-11341, 28 maio 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp103716r>.

[48] JENA, Ajay et al. Dye Sensitized Solar Cells: A Review. **Transactions Of The**

Indian Ceramic Society, [s.l.], v. 71, n. 1, p.1-16, jan. 2012. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/0371750x.2012.689503>.

[49] HAMADANIAN, M. et al. Uses of new natural dye photosensitizers in fabrication of high potential dye-sensitized solar cells (DSSCs). **Materials Science In Semiconductor Processing**, [s.l.], v. 27, p.733-739, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.08.017>.

[50] IQBAL, Muhammad Zahir; ALI, Syeda Ramsha; KHAN, Sana. Progress in dye sensitized solar cell by incorporating natural photosensitizers. **Solar Energy**, [s.l.], v. 181, p.490-509, mar.2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2019.02.023>.

[51] KISHIMOTO, Sanae et al. Analysis of Carotenoid Composition in Petals of Calendula (*Calendula officinalis*L.). **Bioscience, Biotechnology, And Biochemistry**, [s.l.], v. 69, n. 11, p.2122-2128, jan. 2005. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1271/bbb.69.2122>.

[52] LEE, David. Plant pigments and their manipulation. Annual Plant Reviews Vol 12. Davies KM, ed. 2004. Oxford/Boca Raton: Blackwell Publishing/CRC Press, Boca Raton. £110 (hardback). 352 pp. **Annals Of Botany**, [s.l.], v. 96, n. 7, p.1332-1333, 1 dez. 2005. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1093/aob/mci287>.

[53] WANG, Xiao-feng et al. Dye-sensitized solar cells using a chlorophyll a derivative as the sensitizer and carotenoids having different conjugation lengths as redox spacers. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 408, n. 4-6, p.409-414, jun. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2005.04.067>.

[54] FONTINELE, Leonardo Pinheiro et al. Norbixin extracted from urucum (*Bixa orellana* L.) for the formation of conductive composites with potential applications in electrochemical sensors. **Surfaces And Interfaces**, [s.l.], v. 13, p.92-100, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfin.2018.08.002>.

[55] GIULIANO, Giovanni; ROSATI, Carlo; BRAMLEY, Peter M. To dye or not to dye:

biochemistry of annatto unveiled. **Trends In Biotechnology**, [s.l.], v. 21, n. 12, p.513-516, dez. 2003. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2003.10.001>.

[56] SILVA, Pollyanna Ibrahim. **Métodos de extração e caracterização de bixina e norbixina em sementes de urucum (Bixa orellana L.)**. 2007. 162 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimento, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

[57] SENRA, Tonimar Domiciano Arrighi. **Termodinâmica e otimização da transferência de norbixina em sistemas aquosos bifásicos**. 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

[58] IBGE – **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. (2012). *Produção Agrícola Municipal: culturas temporárias e permanentes*, 39, 1-101.

[59] CALOGERO, Giuseppe et al. Photoelectrochemical and spectrophotometric studies on dye-sensitized solar cells (DSCs) and stable modules (DSCMs) based on natural apocarotenoids pigments. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 155, p.75-83, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.021>.

[60] GARCIA, Carlos Eduardo Rocha et al. Carotenoides bixina e norbixina extraídos do urucum (*Bixa orellana* L.) como antioxidantes em produtos cárneos. **Ciência Rural**, [s.l.], v. 42, n. 8, p.1510-1517, ago. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782012000800029>.

[61] RANGEL, Domingo et al. A novel dual mechanism in dye-sensitized solar cells. **International Journal Of Energy Research**, [s.l.], v. 41, n. 8, p.1164-1170, 10 jan. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/er.3700>.

[62] ORONA-NAVAR, A. et al. Astaxanthin from *Haematococcus pluvialis* as a natural photosensitizer for dye-sensitized solar cell. **Algal Research**, [s.l.], v. 26, p.15-24, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2017.06.027>.

[63] CALOGERO, Giuseppe et al. Vegetable-based dye-sensitized solar

cells. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 44, n. 10, p.3244-3294, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4cs00309h>.

[64] AZZOUZI, Mohammed; KIRCHARTZ, Thomas; NELSON, Jenny. Factors Controlling Open-Circuit Voltage Losses in Organic Solar Cells. **Trends In Chemistry**, [s.l.], p.327-345, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trechm.2019.01.010>.

[65] THAVASI, V. et al. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. **Materials Science And Engineering: R**, [s.l.], v. 63, n. 3, p.81-99, jan. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.001>.

[66] WANG, Kewei et al. The inverse correlation between series resistance and parallel resistance of small molecule organic solar cells. **Progress In Natural Science: Materials International**, [s.l.], v. 25, n. 4, p.323-326, ago. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.08.005>.

[67] SANTOS, Reginaldo da S. et al. Iron Insertion and Hematite Segregation on Fe-Doped TiO₂ Nanoparticles Obtained from Sol–Gel and Hydrothermal Methods. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [s.l.], v. 4, n. 10, p.5555-5561, 10 out. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/am301444k>.

[68] JOSEITA DOS SANTOS COSTA, Maria et al. Photocurrent Response and Progesterone Degradation by Employing WO₃ Films Modified with Platinum and Silver Nanoparticles. **Chempluschem**, [s.l.], v. 83, n. 12, p.1153-1161, dez. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cplu.201800534>.

[69] DUBEY, R.s..Temperature-dependent phase transformation of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. **Materials Letters**, [s.l.], v. 215, p.312-317, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.120>.

[70] CHITTAN, M. Vishnu; KUMAR, C. Mani; KUMAR, B. Rajesh. X-ray Peak Profile Analysis and Microstructural Characterization of Solid State Sintered TiO₂ doped

ZnO Ceramics. **Materials Today**: Proceedings, [s.l.], v. 4, n. 2, p.2879-2886, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.168>.

[71] ŞILIK, Erbil et al. Electrochromic properties of TiO₂ thin films grown by thermionic vacuum arc method. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 640, p.27-32, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.07.073>.

[72] LI, Jinlun et al. Improved performance of dye-sensitized solar cell based on TiO₂ photoanode with FTO glass and film both treated by TiCl₄. **Physica B: Condensed Matter**, [s.l.], v. 500, p.48-52, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2016.07.021>.

[73] GONG, Jiawei et al. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 68, p.234-246, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>.

[74] XU, Jinlei et al. Preparation of brookite TiO₂ nanoparticles with small sizes and the improved photovoltaic performance of brookite-based dye-sensitized solar cells. **Nanoscale**, [s.l.], v. 8, n. 44, p.18771-18781, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6nr07185f>.

[75] MAGNE, Constance et al. Brookite TiO₂ Nanoparticle Films for Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemphyschem**, [s.l.], v. 12, n. 13, p.2461-2467, 12 jul. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201100194>.

[76] HAIDER, Adawiya J. et al. Exploring potential Environmental applications of TiO₂ Nanoparticles. **Energy Procedia**, [s.l.], v. 119, p.332-345, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.117>.

[77] GÓMEZ-ORTÍZ, N.m. et al. Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [s.l.], v. 94, n. 1, p.40-44, jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2009.05.013>.

-
- [78] LUDIN, Norasikin A. et al. Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 31, p.386-396, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.001>.
- [79] SONAI, Gabriela G. et al. Solar cells sensitized with natural dyes: an introductory experiment about solar energy for undergraduate students. **Química Nova**, [s.l.], p.1357-1365, 2015. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150148>.
- [80] NGUYEN, The-duy; LAN, Yen-po; WU, Chun-guey. High-Efficiency Cycloruthenated Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 57, n. 3, p.1527-1534, 22 jan. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02862>.
- [81] NAN, Hui et al. Studies on the optical and photoelectric properties of anthocyanin and chlorophyll as natural co-sensitizers in dye sensitized solar cell. **Optical Materials**, [s.l.], v. 73, p.172-178, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.036>.
- [82] PAULAUSKAS, I. E. et al. Growth, Characterization, and Electrochemical Properties of Doped n-Type KTaO_3 Photoanodes. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 156, n. 5, p.580-591, 2009. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3089281>.
- [83] LIMA, A.e.b. et al. Facile preparation of CuWO_4 porous films and their photoelectrochemical properties. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 256, p.139-145, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.010>.
- [84] PANDEY, Prashant K.; BHAVE, N.s.; KHARAT, R.b.. Spray deposition process of polycrystalline thin films of CuWO_4 and study on its photovoltaic electrochemical properties. **Materials Letters**, [s.l.], v. 59, n. 24-25, p.3149-3155, out. 2005. Elsevier

BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.05.018>.

[85] RUIZ-ANCHONDO, Teresita; FLORES-HOLGUÍN, Norma; GLOSSMAN-MITNIK, Daniel. Natural Carotenoids as Nanomaterial Precursors for Molecular Photovoltaics: A Computational DFT Study. **Molecules**, [s.l.], v. 15, n. 7, p.4490-4510, 24 jun. 2010. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules15074490>.

[86] GONDANE, Vivekanand; BHARGAVA, Parag. Tuning flat band potential of TiO₂ using an electrolyte additive to enhance open circuit voltage and minimize current loss in dye sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 209, p.293-298, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.079>.

[87] GAO, Jiajia et al. Light-Induced Interfacial Dynamics Dramatically Improve the Photocurrent in Dye-Sensitized Solar Cells: An Electrolyte Effect. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [s.l.], v. 10, n. 31, p.26241-26247, 11 jul. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.8b06897>.

[88] BOSCHLOO, Gerrit; HÄGGMAN, Leif; HAGFELDT, Anders. Quantification of the Effect of 4-tert-Butylpyridine Addition to I⁻/I₃⁻ Redox Electrolytes in Dye-Sensitized Nanostructured TiO₂ Solar Cells. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 110, n. 26, p.13144-13150, jul. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp0619641>.

[89] NGUYEN, Phuong Tuyet et al. 2,2'-Bipyridine – A new electrolyte additive in dye-sensitized solar cells. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 314, p.98-102, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.023>.