CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E ELETROQUÍMICA DE CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES NATURAIS

Daniel da Motta Sampaio

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Instrumentação e Óptica Aplicada, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, e Universidade Federal Fluminense, UFF, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Instrumentação Óptica.

Orientador (a): Ana Lucia Ferreira de Barros

Rio de Janeiro
Dezembro de 2019

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E ELETROQUÍMICA DE CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES NATURAIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Instrumentação e Óptica Aplicada, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, e Universidade Federal Fluminense, UFF, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Instrumentação Óptica.

Daniel da Motta Sampaio

Banca Examinadora:

Presidente, Prof. Dra. Ana Lucia Ferreira de Barros (CEFET/RJ) (orientador)

Prof. Dra. Lilian Pantoja Sosman (UERJ)

Prof. Dr. Ladário da Silva (UFF)

Prof. Dr. Antônio Carlos Fontes dos Santos (UFRJ)

Prof. Dra. Maria Thereza Miranda Rocco Giraldi (IME)

Dr. Rajendran Suresh Babu (PNPD-CEFET)

Rio de Janeiro
Dezembro de 2019

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

S192 Sampaio, Daniel da Motta
Construção e caracterização microestrutural, morfológica e eletroquímica de células solares sensibilizadas por corantes / Daniel da Motta Sampaio.—2019.
108f.: il., color., grafs., tabs., enc.

Tese (Doutorado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca , 2019.
Bibliografia : f. 101-108
Orientadora: Ana Lucia Ferreira Barros

1. Comunicações ópticas. 2. Sensoriamento remoto. 3. Corantes naturais. 4. Filmes finos. 5. Semicondutores. I. Barros, Ana Lucia Ferreira (Orient.). II. Título.

CDD 620.3827

Elaborada pela bibliotecária Teresa Cristina Gaio Mattos – CRB/7 nº 4610

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a Deus, por ter me dado o dom da vida e por tornar todo este trabalho possível, assim como a minha família e amigos, mais próximos ou mais distantes, que estão sempre me apoiando na busca pelo conhecimento. À Patrícia M., por todo suporte, compreensão, paciência, amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por ter me permitido trilhar esse caminho em busca do conhecimento, e por ter me dado forças em todos os momentos necessários.

Agradeço aos meus pais, Edson e Rosimary, por todo apoio, carinho e palavras de incentivo. Ao meu irmão Rafael, por sempre me apoiar na busca pelo conhecimento. A minha avó Maria, por todas as orações, pedidos e conselhos e a todos os amigos, colegas e professores que de alguma maneira estiveram comigo durante este período e fizeram parte deste trabalho.

Agradeço também a minha orientadora Ana Barros por todo apoio, orientação e confiança ao longo desses anos de convivência. Um agradecimento especial aos técnicos de laboratório Victor e Yuri, ao pós-doutorando Rajendran Suresh Babu, ao doutorando Leandro Samyn, mestrandos Francisco Capuzo e Raphael de Souza, ao aluno de graduação Breno Ferreira e aos demais alunos do LaFEA, por sempre me apoiarem, incentivarem e auxiliarem em diversos momentos, além da oportunidade de compartilhar conhecimento com todos, aprendendo mais e mais a cada dia de convivência com essas pessoas.

Agradeço ao CEFET/RJ e a CAPES, CNPq, FINEP e FAPERJ pelo suporte e pelos recursos disponibilizados para a realização desse trabalho, e aos professores Héctor, Luis Felipe e Mateus do Laboratório de Materiais (LaMAT) pelo auxílio na captação de imagens no MEV. Aos professores e técnicos do Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NANOFAB/UERJ).

Um agradecimento especial a minha futura esposa, Patrícia Monteiro, por estar ao meu lado durante grande parte da escrita deste trabalho e por todo o suporte oferecido nesse tempo. Por todo o incentivo, e por todas as conquistas alcançadas. Sem você, nada disso seria possível.

RESUMO

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E ELETROQUÍMICA DE CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES NATURAIS

A energia solar é uma solução particularmente promissora para as necessidades energéticas do mundo. Pesquisas recentes na busca de fontes alternativas de energia para as próximas gerações levam à produção de células fotovoltaicas. Dentre estas, as células solares sensibilizadas por corantes (DSSC's) que podem ser consideradas um importante recurso, devido ao seu baixo custo de fabricação em comparação às células solares à base de silício. Neste trabalho, os corantes naturais contendo antocianinas foram extraídos das flores *Thunbergia erecta*, *Lantana repens*, *Ixora coccinea* e dos vegetais repolho roxo e beterraba, foram utilizados como foto-sensibilizadores nas células solares fabricadas. Como óxido semicondutor foi utilizado o dióxido de titânio (TiO_2). Os principais parâmetros de performance foram apresentados, bem como a composição do corante e as características superficiais dos filmes estudados. Através deste trabalho, pôde-se realizar uma comparação entre os métodos de deposição *doctor blade* e *spin coating*, sendo o segundo mais eficiente. Observou-se que, para o segundo método, os filmes depositados com duas camadas de TiO_2 (espessura média de 5,5μm), os quais apresentaram melhores eficiências em comparação com os filmes de somente uma, três e quatro camadas de deposição. A DSSC sensibilizada pelo corante *Lantana repens* apresentou o maior valor de eficiência, fator de preenchimento e corrente de curto-circuito entre os corantes testados (0,48%, 0,40 e 0,40mA, respectivamente). A DSSC sensibilizada pelo corante da beterraba apresentou o valor mais baixo de eficiência e corrente de curto-circuito (0,1% e 0,07mA, respectivamente). O estudo de estabilidade dos dispositivos demonstrou que ocorreu em média perdas mensais na ordem de 4%, com exceção da célula cujo corante foi extraído da jabuticaba, que apresentou perda média mensal de apenas 0,35%.

Palavras-chave: Células solares; Corantes naturais; Filmes finos; Semicondutores nanoestruturados

ABSTRACT

MANUFACTURING AND MICROSTRUCTURAL, MORPHOLOGICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF NATURAL DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

Solar energy is a particularly promising solution to the world's energy needs. Recent research into the search for alternative energy sources for the next generations leads to the production of photovoltaic cells. Among these, dye-sensitized solar cells (DSSC's) can be considered an important resource due to their low manufacturing cost compared to silicon-based solar cells. In this work, the natural dyes containing anthocyanins were extracted from the flowers *Thunbergia erecta*, *Lantana repens*, *Ixora coccinea* and from the vegetables purple cabbage and beetroot, and used as photo-sensitizers in the manufactured solar cells. Titanium dioxide (TiO_2) was used as the semiconductor oxide. The main performance parameters were presented, as well as the composition of the dye and the surface characteristics of the studied films. Through this work, it was possible to make a comparison between the doctor blade and the spin coating deposition methods, the second being more efficient. It was observed that, for the second method, the films deposited with two layers of TiO_2 (average thickness of 5.5μm), showed better efficiency in comparison with the films of only one, three and four layers of deposition. The DSSC sensitized by the *Lantana repens* dye showed the highest value of efficiency, fill factor and short-circuit current among the tested dyes (0.48%, 0.40 and 0.40mA, respectively). The DSSC sensitized by the beetroot dye showed the lowest efficiency and short-circuit current values (0.1% and 0.07mA, respectively). The stability study of the devices showed that there was an average monthly loss in the order of 4%, with the exception of the cell whose dye was extracted from jabuticaba, which presented an average monthly loss of only 0.35%.

Keywords: Solar cells; Natural dyes; Thin films; Nanostructured semiconductors

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Limite de Shockley–Queisser para diferentes tipos de células solares 18

Figura 2 – Espectro de radiação solar 19

Figura 3 – Estruturas cristalinas do TiO_2 25

Figura 4 – Estrutura básica de uma molécula de antocianina 26

Figura 5 – Princípio de funcionamento de uma DSSC 27

Figura 6 – Fotografia do primeiro *spin coater* desenvolvido no LaFEA 31

Figura 7 – Fotografia do segundo *spin coater* desenvolvido no LaFEA 32

Figura 8 – Fotografia do anodo após deposição de dióxido de titânio no *spin coater* 32

Figura 9 – Efeitos do *annealing* sobre um filme de TiO_2 33

Figura 10 – Fotografias dos catodos à base de grafite 34

Figura 11 – Fotografias dos catodos à base de platina 34

Figura 12 – Materiais utilizados nos corantes: (a) *Thunbergia erecta*, (b) *Ixora coccinea*, (c) *Lantana repens*, (d) Jabuticaba, (e) Repolho roxo e (f) Beterraba 35

Figura 13 – Secagem das pétalas e processo de mixagem dos corantes (a), (b) *Thunbergia*, (c), (d) *Ixora*, (e), (f) *Lantana* 36

Figura 14 – Corantes extraídos: (a) *Thunbergia erecta*, (b) *Ixora coccinea*, (c) *Lantana repens*, (d) Jabuticaba, (e) Repolho roxo, (f) Beterraba 36

Figura 15 – Eletrólito à base de polivinilpirrolidona (PVP) e iodeto de potássio (KI) 37

Figura 16 – Sensibilização dos anodos com os corantes (a) *Thunbergia*, (b) *Ixora*, (c) *Lantana*, (d) jabuticaba, (e) repolho roxo e (f) beterraba 38

Figura 17 – Fotoanodos sensibilizados com corantes (a) *Thunbergia*, (b) *Ixora*, (c) *Lantana*, (d) jabuticaba, (e) repolho roxo e (f) beterraba 38

Figura 18 – Esquema de uma DSSC em corte 39

Figura 19 – DSSC's sensibilizadas com corantes à base de: (a) *Thunbergia*, (b) *Ixora*, (c) *Lantana*, (d) jabuticaba, (e) repolho roxo e (f) beterraba 39

Figura 20 – Etapas de fabricação de uma DSSC 40

Figura 21 – Imagem topográfica geradas no AFM de um filme ITO 42

Figura 22 – Imagens topográficas geradas no AFM de catodos (a) grafite e (b) platina 43

Figura 23 - Imagens topográficas geradas no AFM dos anodos de TiO_2 depositados através dos métodos (a) *doctor blade* (b) *spin coating* 44

Figura 24 - Imagens topográficas geradas no AFM dos anodos de (a) TiO_2, (b) Nb_2O_5 e (c) ZnO 45

Figura 25 - Imagens topográficas geradas no AFM dos anodos de TiO_2 com (a) uma camada, (b) duas camadas, (c) três camadas e (d) quatro camadas 47

Figura 26 – Micrografias dos substratos recobertos por ITO 48

Figura 27 – Micrografias dos substratos recobertos por FTO 48

Figura 28 – Micrografias do TiO_2 (a) antes e (b) depois do *annealing* 49

Figura 29 - Micrografias de 200µm e 20µm do TiO_2, pelos métodos (a), (b) spin coating e (c), (d) *doctor blade*, respectivamente 50

Figura 30 - Falha de deposição em um anodo de TiO_2 50

Figura 31 – Micrografias do (a) ZnO, (b) TiO_2 e (c) Nb_2O_5, respectivamente 51

Figura 32 – Micrografia de um filme de TiO_2, com determinação da granulometria 52

Figura 33 – Micrografias dos filmes de TiO_2 com: (a) uma camada, (b) duas camadas, (c) três camadas e (d) quatro camadas 53

Figura 34 – Micrografias dos filmes de TiO_2 com: (a) uma camada, (b) duas camadas, (c) três camadas e (d) quatro camadas 54

Figura 35 – Sessões transversais e determinação de espessura dos filmes de TiO_2 com: (a) uma camada, (b) duas camadas, (c) três camadas e (d) quatro camadas 55

Figura 36 – Micrografias dos filmes de: (a) grafite (b) platina 56

Figura 37 – Espectro de absorção UV-Vis do corante extraído da *Thunbergia erecta* 57

Figura 38 – Espectro de absorção UV-Vis do corante extraído da *Ixora Coccinea* 57

Figura 39 – Espectro de absorção UV-Vis do corante extraído da *Lantana Repens* 58

Figura 40 – Espectro de absorção UV-Vis do corante extraído da jabuticaba 58

Figura 41 – Espectro de absorção UV-Vis do corante extraído do repolho roxo 59

Figura 42 – Espectro de absorção UV-Vis do corante extraído da beterraba 60

Figura 43 – Espectro no FTIR – corante *Thunbergia erecta* 61

Figura 44 – Espectro no FTIR – corante *Ixora coccínea* 61

Figura 45 – Espectro no FTIR – corante *Lantana repens* 62

Figura 46 – Espectro no FTIR – corante jabuticaba 62

Figura 47 – Espectro no FTIR – corante repolho roxo 63

Figura 48 – Espectro no FTIR – corante beterraba 63

Figura 49 – Curvas de corrente versus tensão e potência versus tensão ideais 64

Figura 50 – Comparação entre a performance fotovoltaica de DSSC's à base de jabuticaba, para os métodos de deposição spin *coating* e *doctor blade* 66

Figura 51 – Curva J-V para fotoanodo de TiO_2 em diferentes espessuras 68

Figura 52 – Curva I-V de uma DSSC sensibilizada pelo corante da *Thunbergia erecta* 70

Figura 53 – Curva I-V de uma DSSC sensibilizada pelo corante da *Ixora coccínea* 71

Figura 54 – Curva I-V de uma DSSC sensibilizada pelo corante da *Lantana repens* 71

Figura 55 – Curva I-V de uma DSSC sensibilizada pelo corante da jabuticaba 72

Figura 56 – Curva I-V de uma DSSC sensibilizada pelo corante do repolho roxo 73

Figura 57 – Curva I-V de uma DSSC sensibilizada pelo corante da beterraba 73

Figura 58 – Curvas I-V de DSSC's sensibilizadas por corantes naturais 74

Figura 59 – Diagrama de resposta – Nyquist e Bode 76

Figura 60 – Modelo de linha de Transmissão 77

Figura 61 – Circuito equivalente correspondente às DSSC’s sensibilizadas pelo corante *Thunbergia erecta* em diferentes camadas 78

Figura 62 – Curvas de impedância para as DSSC’s com anodos de TiO_2 depositados em (a) uma, (b) duas, (c) três e (d) quatro camadas 81

Figura 63 – Circuito equivalente correspondente às DSSC’s sensibilizadas pelos corantes (a) *Thunbergia, Ixora, Lantana*, Repolho roxo e beterraba e (b) jabuticaba 82

Figura 64 – Curvas de impedância para as DSSC’s sensibilizadas pelos corantes (a) *Thunbergia*, (b) *Ixora*, (c) *Lantana*, (d) jabuticaba, (e) repolho roxo e (f) beterraba 86

Figura 65 – Curva de eficiência por tempo das DSSC's sensibilizadas pelos corantes (a) *Thunbergia*, (b) *Ixora*, (c) *Lantana*, (d) jabuticaba, (e) repolho roxo e (f) beterraba 88

Figura 66 – Curva de eficiência por tempo das DSSC's sensibilizadas com corantes naturais diversos 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Performance fotovoltaica para diferentes métodos de deposição 66

Tabela 2 – Performance fotovoltaica para eletrodos de TiO_2 de múltiplas camadas 67

Tabela 3 – Performance fotovoltaica para diferentes corantes naturais 69

Tabela 4 –Comparação de performance fotovoltaica para diferentes corantes naturais 75

Tabela 5 – Parâmetros de impedância para fotoanodos de TiO_2 de diferentes camadas sensibilizados pela *Thunbergia erecta* 78

Tabela 6 –Erros associados aos parâmetros de impedância para fotoanodo de TiO_2 de diferentes camadas sensibilizados pela *Thunbergia erecta* 79

Tabela 7 – Parâmetros de impedância para fotoanodos de TiO_2 de diferentes corantes 82

Tabela 8 – Erros associados aos parâmetros de impedância para fotoanodo de TiO_2 de diferentes corantes 83

Tabela 9 – Estabilidade das DSSC's. 87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A-Silício	Silício Amorfo
AFM	Atomic Force Microscope
AM	Air Mass
DSSC	Dye Sensitized Solar Cell
DSSC'S	Dye Sensitized Solar Cells
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscope
FF	Fill Factor
FFT	Fast Fourier Transform
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FTO	Óxido De Estanho Dopado Por Flúor
Isc	Corrente De Curto-Circuito
ITO	Óxido De Estanho Dopado Por Índio
LAFEA	Laboratório de Física Experimental e Aplicada
LAMAT	Laboratório de Materiais
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NANOFAB	Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais
PEG	Polietilenoglicol
PMP	Ponto de Máxima Potência
PO	Ponto quântico
PQs	Pontos quânticos
PSC	Perovskita
PSC's	Perovskitas
PVP	Polivinilpirrolidona
RMS	Root Mean Square
TCO	Tranparent Conductive Oxide
TCO's	Tranparent Conductive Oxides
Uv-Vis	Ultravioleta-Visível
Voc	Tensão de Circuito Aberto
XRD	X-Ray diffraction

SUMÁRIO

Introdução		**15**
1	**Células Solares Sensibilizadas por corantes**	**21**
1.1	Histórico	21
1.2	Motivação	23
1.3	Objetivo	23
1.4	Princípio de funcionamento	24
2	**Procedimento Experimental**	**28**
2.1	Limpeza das células	29
2.2	Preparação do fotoanodo	29
2.2.1	Método *Spin Coating*	30
2.3	Recozimento (*annealing*)	33
2.4	Preparação do catodo	33
2.5	Preparação do corante	34
2.6	Preparação do eletrólito	37
2.7	Sensibilização da célula	37
2.8	Montagem do dispositivo	39
3	**Resultados e discussão**	**41**
3.1	Análise estrutural e morfológica dos eletrodos	41
3.2	Caracterização do corante	56
3.3	Performance fotovoltaica	63
3.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica	75
3.5	Estabilidade das DSSC’s fabricadas	87
Considerações Finais		**90**
Trabalhos Futuros		92
Produção Científica		93
Referências		**101**

Introdução

O uso de energias renováveis tem sido um tópico exaustivamente discutido nos últimos anos, e sabendo-se que o fim dos combustíveis fósseis chegará um dia, há uma grande demanda para a criação de equipamentos e dispositivos que satisfaçam nossa demanda energética atual, e que, contudo, utilizem energias renováveis, que não possam ser esgotadas e que não afetem ou tenham ao menos impacto reduzido sobre o meio ambiente (OWUSU; ASUMADU-SARKODIE, 2016).

Alguns exemplos de fontes de energias renováveis são a energia eólica, a solar, a ondomotriz, que utiliza as ondas marítimas para gerar energia e a geotérmica, dentre outras. São fontes que podem ser utilizadas sem a queima de combustíveis, o que minimizaria a contaminação do ar, assim como o impacto ao meio ambiente (IEA,2019).

Com esse propósito, o desenvolvimento, e por sua vez, a demanda de matrizes energéticas renováveis e não poluentes, vem crescendo de forma considerável, mudando tanto o mapa de potencial energético no planeta, quanto o otimismo nas projeções de uma produção menos problemática para a saúde do meio ambiente.

Desta maneira, tal meio alternativo apresenta novas dinâmicas de produção energética em países que historicamente não estavam tão inseridos nesse contexto. Sendo assim, o Brasil figura como um dos maiores potenciais para geração de diversos tipos de energias renováveis, inclusive, em âmbito global, e se destaca como um dos maiores potenciais em energia solar, pelo fato de grande parte do território nacional estar próximo à linha do Equador, e, por isso, receber grande quantidade de irradiação durante o dia, entre 4,25 e 6,5 kWh/m² (SOLAR VOLT, 2019).

Sendo assim, devido à grande incidência de radiação solar que ocorre em países tropicais e subtropicais, como o Brasil, o uso de tecnologia baseada na conversão de energia solar se mostra uma alternativa bastante viável, por ser abundante durante grande parte do ano, além de ser uma energia limpa e confiável, sendo possível a sua utilização para um grande número de aplicações, em maior ou menor escala. A geração de energia solar compõe o grupo das chamadas energias complementares, ao lado das

usinas eólicas, usinas à biomassa, geotérmicas e maremotrizes (IEA, 2019).

A energia solar é convertida em energia elétrica através do fenômeno chamado efeito fotovoltaico, que se baseia na transferência de elétrons entre as bandas de valência e condução de um material semicondutor, após o mesmo ser exposto a uma fonte de radiação solar, com energia suficiente para que ocorra a condução dos elétrons entre as bandas (PINHO; GALDINO, 2014). Este efeito é basicamente caracterizado pelo surgimento de uma tensão elétrica entre os terminais de um material semicondutor exposto à luz visível.

Apesar de estarem diretamente relacionados, o efeito fotovoltaico trata-se de um processo diferente do chamado efeito fotoelétrico, que é caracterizado pela emissão de um grande número de elétrons de um material, geralmente metálico, quando exposto a uma radiação eletromagnética (geralmente a luz), em qualquer comprimento de onda, como por exemplo, a radiação ultravioleta, de forma a ser suficiente para arrancar elétrons da superfície do material (IEA, 2019). Estes elétrons ejetados do material são conhecidos como fotoelétrons.

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez em 1839 por Alexandre-Edmond Becquerel (GREEN, 1990), quando o mesmo notou que, ao submeter uma solução condutora à incidência de luz solar, ocorria o aparecimento de uma tensão entre os eletrodos imersos na solução. Já o efeito fotoelétrico pôde ser observado pela primeira vez em 1877, pelo físico alemão Heinrich Hertz (YOUNG; FREEDMAN, 2009), embora muitos creditem essa primeira observação a Becquerel.

Este fenômeno, conhecido como “Efeito Hertz”, foi descoberto enquanto o mesmo estudava a natureza eletromagnética da luz, e foi observado ao unir duas placas metálicas, em contato com a luz. Hertz verificou a presença de faíscas entre as placas, evidenciando a geração de corrente elétrica entre elas (YOUNG; FREEDMAN, 2009).

O efeito fotoelétrico foi então pesquisado por vários cientistas, e enfim explicado por Einstein em 1905 (BRACHER, 2005), que elaborou um novo modelo para explicar a natureza da luz, com base nos estudos do físico alemão Max Planck (NUSSENZVEIG, 1998). Einstein propôs que a luz se comporta como uma partícula de energia eletromagnética, refutando a teoria clássica, que determinava que a luz se propagava como uma única onda no espaço. Estas partículas de luz ficaram conhecidas então como fótons.

Assim, o efeito fotoelétrico pode ser definido como o momento em que um fóton de luz é absorvido por um elétron do material, geralmente metálico, que usa parte da energia em sua liberação, e o restante, como energia cinética, na ejeção desse elétron do material em questão.

Nesse processo, geralmente definido como fotoemissão, os elétrons ejetados do material (fotoelétrons) são desalojados pelo impacto dos fótons quando estes atingem ou excedem uma frequência mínima, conhecida como frequência limiar. Além disso, a energia cinética dos fotoelétrons é diretamente proporcional à frequência de emissão dos fótons.

No efeito fotovoltaico, o material que sofre o efeito, normalmente é semicondutor, ou seja, é caracterizado por conduzir eletricidade de forma mais efetiva que os materiais isolantes, e menos efetiva que os materiais condutores. Sendo assim, há faixas de energia que permitem a presença de elétrons (banda de valência), e outras pouco preenchidas ou vazias (banda de condução). Entre as duas bandas existe um intervalo de energia, ou *bandgap*, que determina se o material é condutor, semicondutor ou isolante, ou seja, quanto maior o *bandgap*, mais isolante ele será (COUTINHO *et al*, 2014). Desta maneira, em uma célula solar tradicional, os elétrons são transferidos da banda de valência para a banda de condução, desde que a energia advinda da exposição à radiação solar seja suficiente para que haja essa transferência (ACERO, 2017).

Grande parte das células solares fabricadas utiliza como material semicondutor o silício sob diversas formas: monocristalino, policristalino e amorfo, e sua eficiência alcança até 20% em condições de laboratório (HERSCH; ZWEIBEL, 1982), uma vez que os fenômenos físicos inerentes ao processo de conversão contêm perdas de energia, limitando a eficiência máxima de uma célula solar em torno de 33,7%, para uma célula solar de junção PN simples, com *bandgap* de 1,4 eV e irradiância de 1,5 AM, conforme pode ser verificado na Figura 1, que ilustra os valores de eficiências de diversos tipos de células solares, dentro do Limite de Shockley-Queisser. Este Limite (SHOCKLEY; QUEISSER, 1961) é calculado baseando-se na quantidade de energia elétrica que é extraída de um fóton incidente em uma junção PN.

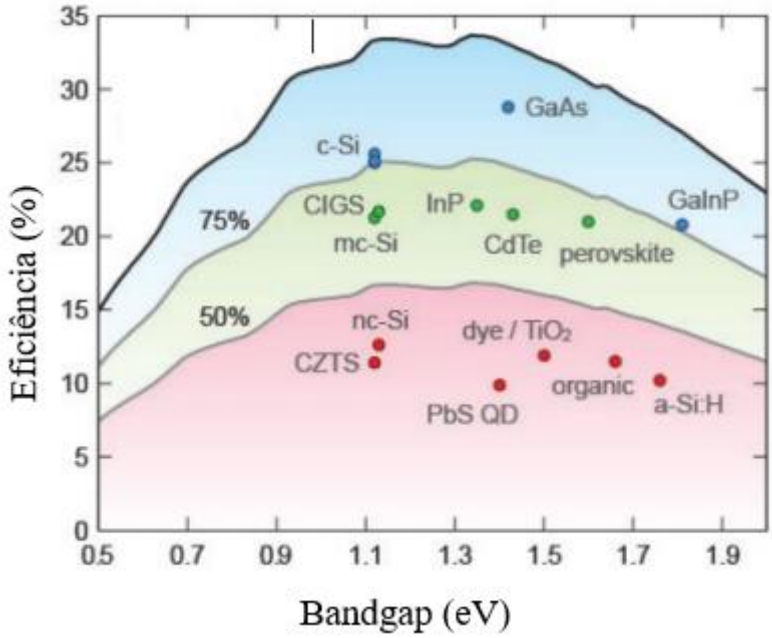


Figura 1 – Limite de Shockley–Queisser para diferentes tipos de células solares (adaptado de POLMAN *et al*, 2016).

A Massa de Ar - Air Mass (AM) é uma grandeza associada à distância que os raios solares atravessam a atmosfera até atingir a superfície terrestre, e traz a especificidade da composição da massa de ar que o espectro de radiação solar necessita ultrapassar para chegar até a superfície da Terra, com absorções e espalhamentos definidos pela interação com os gases da atmosfera. Em geral, define-se um fator de espectro AM conforme a Equação (1):

$$AM = \frac{1}{\cos \theta_z} \qquad (1)$$

em que θz é o ângulo de zênite do Sol. Podemos concluir através da Equação (1) que quando o Sol está localizado no topo do zênite (90º em relação à superfície), temos AM = 1 e quando a direção do Sol forma um ângulo de 60º com a direção do zênite, temos AM = 2 (OTAKWA *et al*, 2012).

Outra informação importante utilizada para a fabricação de células solares é o espectro solar, conforme representado pela Figura 2, que mostra o espectro de radiação solar para luz direta no topo da atmosfera da Terra (representada pela área amarela) e

no nível do mar (área vermelha). À medida que a luz passa pela atmosfera, parte é absorvida por gases com faixas de absorção específicas. (particularmente, a radiação infravermelha é absorvida pelo vapor de água e CO_2 presentes na atmosfera, e a radiação ultravioleta é absorvida pela camada de ozônio). A luz visível e a radiação infravermelha compreendem mais de 95% da radiação absorvida. Além disso, podemos observar também a diferença da radiação absorvida no topo da atmosfera e ao nível do mar, evidenciando o efeito causado pela absorção da radiação pela atmosfera terrestre. A luz adicional é redistribuída pela dispersão de Raleigh, responsável pela cor azul da atmosfera.

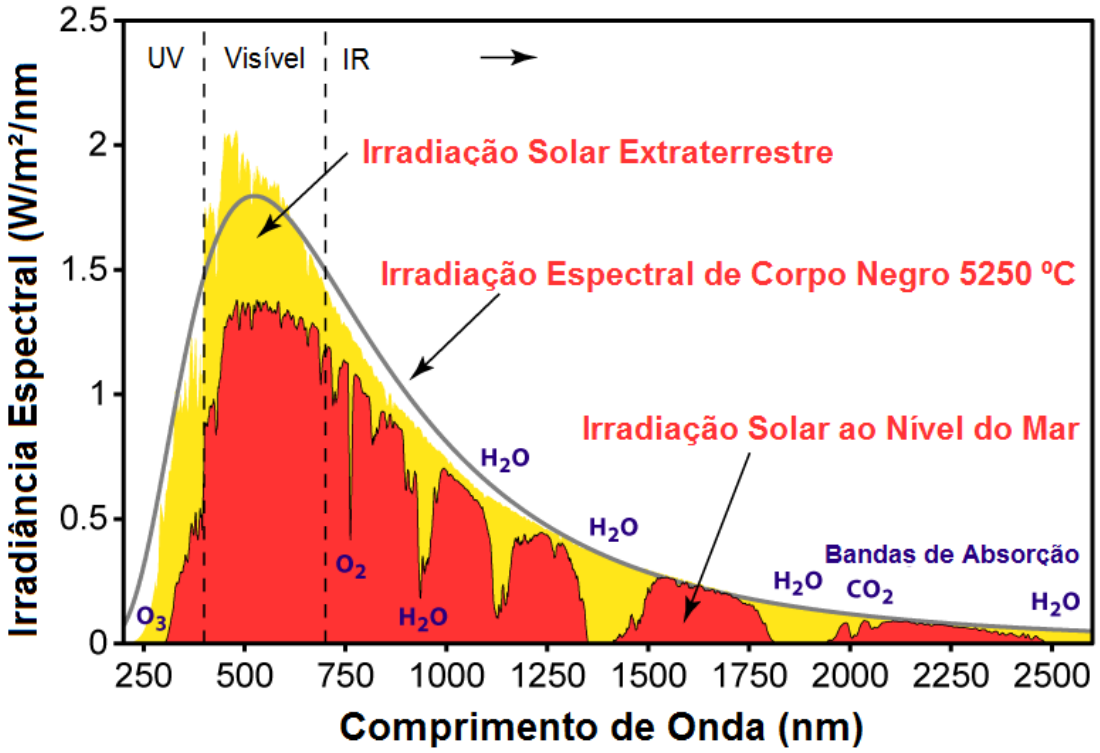


Figura 2 – Espectro de radiação solar (adaptado de WU *et al*, 2011).

Uma célula de silício de junção PN é basicamente aquela que apresenta elementos dopantes receptores de elétrons (tipo P) e elementos dopantes doadores de elétrons (tipo N). Como o silício possui quatro elétrons que se ligam aos seus vizinhos, se adicionarmos a essa rede átomos de cinco elétrons de ligação, como o Fósforo (P), haverá um elétron em excesso, que será deslocado para a banda de condução. De forma análoga, se forem introduzidos átomos de três elétrons de ligação como o Boro (B),

haverá a falta de um elétron para satisfazer as ligações com os átomos de silício, criando assim uma lacuna ou buraco, que poderá ser ocupada por um elétron vizinho.

O chamado efeito fotovoltaico é obtido quando um fóton com energia superior ao *bandgap* do material semicondutor atinge a região do emissor da junção PN. Se o comprimento de difusão for suficientemente grande, o elétron chegará até a região de depleção da junção PN e sofrerá alteração do campo elétrico presente na região, alcançando a região da base da junção PN. Sendo assim, é criada uma diferença de potencial entre emissor e base, e uma corrente elétrica passa então a fluir através dos mesmos, de acordo com a incidência de radiação luminosa sobre a junção PN (PINHO; GALDINO, 2014).

Já as células solares sensibilizadas por corantes (Dye-sensitized Solar Cells – DSSC's) são células solares híbridas, pois são formadas por materiais orgânicos e inorgânicos. Neste tipo de dispositivo a conversão fotovoltaica é baseada na interação entre um óxido semicondutor e um corante, que ao ser excitado pela energia proveniente dos fótons emitidos pela radiação solar, transfere elétrons para a banda de condução do óxido semicondutor, gerando uma interferência nos processos de recombinação que tendem a trazer os elétrons para uma condição de não-excitação na banda de condução do material semicondutor, uma vez que elétrons que estão na banda de condução podem se recombinar com impurezas ou buracos contidos no material semicondutor e retornarem à banda de valência (DA SILVA, 2018).

1- Células solares sensibilizadas por corante

As DSSC's são células solares de terceira geração que convertem luz visível em energia elétrica. Essa classe de células solares avançadas pode ser comparada à fotossíntese artificial devido à maneira como ela imita a absorção natural da energia da luz e são consideradas uma alternativa promissora para células solares à base de silício, devido ao baixo custo de fabricação, não toxicidade e eficiência de conversão razoavelmente alta. São dispositivos 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 (ADEDOKUN *et al*, 2016). Podem ainda ter sua aplicação ampliada, pois são mais leves e podem ser produzidas sob substratos flexíveis e ainda podem ser coloridas, de acordo com o corante utilizado durante a fabricação das mesmas (YUGIS *et al*, 2015).

1.1 – Histórico

A radiação solar abrange a faixa do espectro eletromagnético correspondente às vibrações do infravermelho, da luz visível e do ultravioleta (IEA, 2019). Os fótons, partículas que compõem a luz solar, contém quantidades diferentes de energia correspondentes aos comprimentos de onda das faixas citadas. Apesar de nem toda radiação emitida sobre o planeta Terra chegar à superfície – uma parte é filtrada pela atmosfera – ainda assim a luz solar transmite grande quantidade de energia. Essa energia pode ser transformada em eletricidade através do efeito fotovoltaico, que converte a energia solar em elétrica de forma direta, e consiste no surgimento de tensão ou corrente elétrica quando um material semicondutor é exposto à radiação solar (PINHO; GALDINO, 2014).

Essa propriedade foi observada pela primeira vez em 1839 por Edmond Becquerel (BREBBIA *et al*, 2014). Alguns anos seguintes, em 1877, foi desenvolvido o primeiro dispositivo fotovoltaico sólido, por W.G. Adams e R. E. Day, com apenas 0,5% de eficiência (ADAMS; DAY, 1877). No entanto, foi só em 1954, quase um século depois e já tendo ao alcance as descobertas da ciência moderna, que a primeira

célula solar de silício cristalino – eficiência de 4,5% foi desenvolvida (IEA, 2019).

Sendo assim, pode-se dividir as variedades de células solares em três gerações distintas. A primeira é constituída pelas células de silício cristalino, e é a tecnologia, atualmente, mais utilizada no mercado de painéis fotovoltaicos.

Na segunda geração estão as células de filmes finos inorgânicos, estas, apesar de possuírem eficiência inferior às células tradicionais de silício, têm baixo custo de produção (GREEN, 2004). Os principais materiais destas células são: telureto de cádmio (CdTe), disseleneto de cobre e índio (CIS), disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) e silício amorfo (a-Si). E, por fim, a terceira geração abrange diversas tecnologias como pontos quânticos (PQs), células *tandem*/multijunção, células de portadores quentes (*hot carriers*), células solares sensibilizadas por corantes (DSSC's) e células solares de Perovskitas (PSC's) (RAPHAEL *et al*, 2018), sendo estas últimas as mais recentes e atualmente com maior número de pesquisas associadas.

As células solares de perovskitas (PSC's) são células solares híbridas, baseadas em haletos orgânico-inorgânicos e têm sido muito estudadas nos últimos anos, pois, além de terem alta eficiência (valores superiores a 20%) (JIANG *et al*, 2017), podem ser preparadas com materiais e técnicas de baixo custo, tornando-se bastante atrativas para a produção e comercialização em larga escala.

As células solares sensibilizadas por corantes (*Dye Sensitized Solar Cells* - DSSC's) foram criadas por Michael Grätzel e Brian O'Regan na École Polytechnique Féderale de Lausanne em 1991, e por isso são também conhecidas como células solares de Grätzel (GRÄTZEL, 2003). Estas células utilizavam o TiO_2 nanocristalino (em sua forma estrutural anatase (ACERO, 2017)), de área superficial bastante alta, e obtiveram eficiência de conversão de 7,9%, utilizando um simulador solar e 12% em luz difusa, com fotocorrente na ordem de 12 mA/cm^2 e estabilidade de 50 milhões de ciclos sem decomposição (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991). A eficiência das DSSC's atingiu 10% em 1993, e atualmente é possível obter-se 11% de eficiência usando eletrólito líquido e 5% usando eletrólito polimérico (SNAITH, 2010).

1.2 – Motivação

A fim de evitar o uso do silício e facilitar a montagem dos dispositivos, se insere o objetivo desse projeto, na construção de células solares utilizando óxidos semicondutores nanoestruturados sensibilizados por corantes naturais orgânicos, extraídos de frutas, flores e vegetais, utilizando diferentes materiais e técnicas de fabricação. A grande motivação do projeto é poder combinar o conhecimento adquirido às técnicas empregadas para a construção das células, de forma a fornecer um dispositivo de relativa facilidade de fabricação, baixo custo e que seja aplicável para uma futura fabricação em larga escala, ainda que sua eficiência não seja tão alta quanto a das células tradicionais de silício.

1.3 – Objetivo

Tendo-se em vista que o cenário atual se mostra favorável para o desenvolvimento de tecnologias voltados ao uso de energia solar fotovoltaica, um dos objetivos deste trabalho é construir células fotovoltaicas cuja estrutura apresente uma montagem simples e de custo inferior às células tradicionais de silício. Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA), no Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ).

Portanto, o presente estudo visa a construção, caracterização e desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corantes naturais orgânicos, extraídos da casca de jabuticaba, das pétalas das flores *Thunbergia erecta*, *Lantana repens*, *Ixora coccinea* e dos vegetais repolho roxo e beterraba, abrangendo assim uma alta gama de corantes naturais, que podem ser facilmente obtidos na natureza, de forma a construir dispositivos de baixo custo e boa eficiência, estabilidade e relação custo x benefício, utilizando como anodo o semicondutor nanoestruturado dióxido de titânio (TiO_2), sob diferentes processos de fabricação e aplicação, utilizando a técnica *spin coating* para deposição do mesmo, além dos catodos, utilizando grafite e platina. Além disso, foi também desenvolvido e caracterizado um eletrólito gel-polimérico, com o objetivo de aumentar a eficiência das células desenvolvidas em trabalhos anteriores (SAMPAIO,

2015). Os resultados devem ser confirmados e validados por caracterizações eletroquímicas, morfológicas, superficiais e microestuturais, dos diversos componentes utilizados na fabricação das DSSC's desenvolvidas ao longo deste trabalho.

1.4 – Princípio de funcionamento

O princípio de funcionamento da DSSC é baseado nas interações eletroquímicas dos componentes. Os semicondutores utilizados como anodos (como por exemplo, o dióxido de titânio (TiO_2)), possuem elevado hiato energético, e somente absorvem radiação ultravioleta. Quando sensibilizados por corantes, passam a incluir o espectro do visível para geração de portadores de cargas, portanto, os elétrons presentes no corante, após absorverem energia proveniente da radiação solar, são injetados na banda de condução do anodo, que realiza o transporte das cargas ao circuito externo.

O TiO_2 é um óxido semicondutor constituído de íons Ti^{4+} no centro de um octaedro formado por seis íons O_2^-, e ocorre em três formas cristalinas diferentes: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e broquita (ortorrômbia), conforme pode ser verificado na Figura 3. A fase rutilo é termodinamicamente estável, porém a forma anatase é a mais utilizada na fabricação de células solares, devido ao seu grande *gap* de energia (*bandgap*), sendo 3,20 eV para esta forma, enquanto que as formas rutilo e broquita apresentam *bandgap* de 3,02 eV e 2,96 eV, respectivamente (ROCHA, 2017).

O óxido semicondutor deve apresentar um *bandgap* grande para que ele possa ser transparente a luz visível. O TiO_2 é o óxido semicondutor mais utilizado na fabricação das DSSC's e possui diversas vantagens, dentre elas: baixo custo, grande abundância, não-toxicidade e estabilidade termodinâmica.

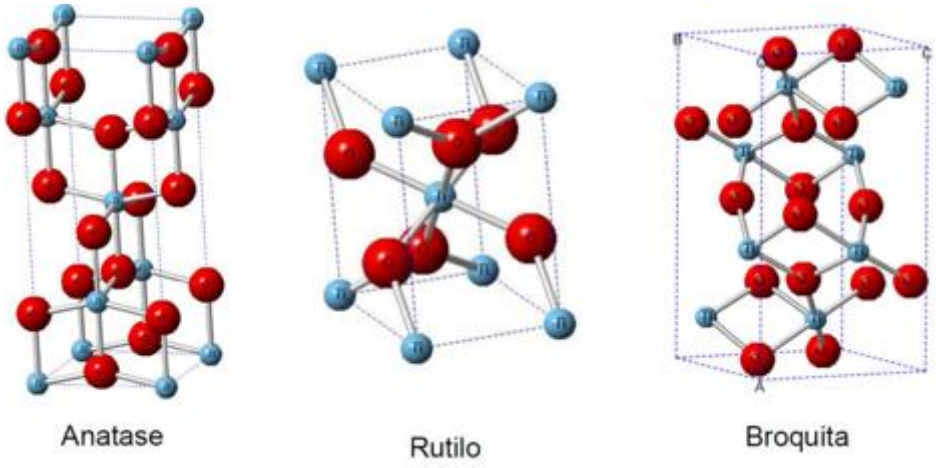


Figura 3 – Estruturas cristalinas do TiO_2 (MACHADO, 2016).

A ocorrência do efeito fotovoltaico nas DSSC's é garantida pela presença da antocianina no corante, pigmento vegetal responsável pela coloração de flores e frutos, do vermelho vivo ao violeta/azul e também pela absorção do espectro da luz visível em variados comprimentos de onda (CHANG *et al*, 2011). Vários pigmentos naturais contendo antocianina, betalaínas, clorofila, tanino e caroteno já foram utilizados com sucesso como fotossensibilizadores nas DSSC's (GAO *et al*, 2011; TENNAKONE *et al*, 1997; DAI; RABANI, 2002; CALOGERO; DI MARCO, 2008; MAURYA *et al*, 2016; HUG *et al*, 2014).

A antocianina, componente mais comum de diversos tipos de corantes naturais utilizados em DSSC's, é geralmente encontrada em frutas, pétalas de flores e folhas de plantas. Os tipos mais comuns de antocianinas encontradas são a cianidina (laranja-vermelho), pelargonidina (laranja), petunidina (azul-vermelho), delfinidina (vermelho-azul) e malvidina (vermelho-azul) (FERNANDO; SENADEERA, 2008). As antocianinas contêm os grupos carbonila (C=O) e hidroxila (-OH), para ligar-se à superfície do semicondutor TiO_2. Desta maneira, ocorre uma eficiente transferência de elétrons da molécula de corante contendo antocianina para a banda de condução do material semicondutor. A estrutura da antocianina é mostrada na Figura 4. R_1 e R_2 representam os radicais contendo -OH e $-OCH_3$, característicos da antocianidina petunidina ($C_{16}H_{13}O_7^+$ (Cl^-)).

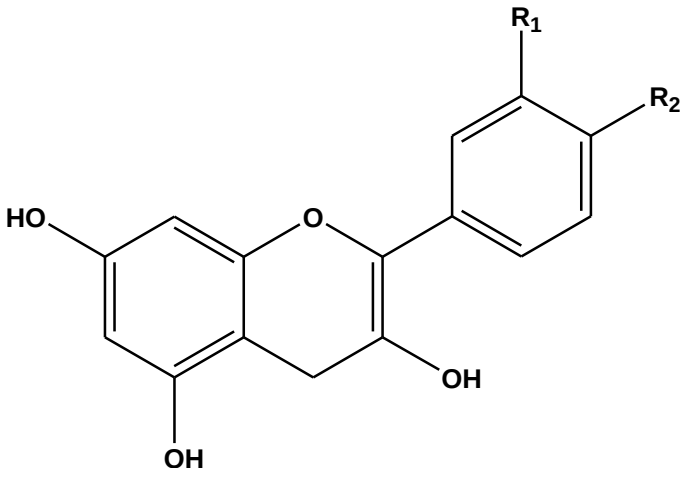


Figura 4 – Estrutura básica de uma molécula de antocianina [FERREIRA *et al*, 2018].

Os flavonoides, grupo ao qual as antocianinas pertencem, apresentam o efeito fotoelétrico, e por essa razão, são substâncias fundamentais para que o corante exerça a função de gerador de cargas. Ao receber campos eletromagnéticos variados nos comprimentos de onda referentes ao espectro da luz visível, a antocianina, que possui elétrons instáveis em suas ligações, absorve energia suficiente para que estes cheguem a um estado excitado, ou seja, passam do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) para o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO).

Os elétrons serão injetados do corante no semicondutor, caso a energia do nível LUMO seja maior que a da banda de condução do óxido, rompendo, assim, o *bandgap* (energia de banda proibida) do material semicondutor. O anodo realiza então o transporte, por difusão, até o circuito externo, e, uma vez que este esteja fechado, as cargas retornam ao dispositivo, chegando ao catodo.

O eletrólito é responsável pelo fechamento do ciclo, e ora interage com o fotoanodo, reduzindo-o, ora com o catodo, oxidando-o. É constituído de iodo/tri-iodo, e possui a função de transporte de elétrons entre os eletrodos. Os íons de iodo (I^-) preenchem os buracos dos pigmentos e são convertidos em I_3^- na superfície nanoporosa do óxido semicondutor. Quando os elétrons são injetados no óxido, o corante se oxida, e a regeneração da espécie fica por conta do eletrólito, que por sua vez é regenerado pelo contra-eletrodo (ELLIS, 2014). Este ciclo é ilustrado através da Figura 5. Pode-se verificar através da mesma que o iodeto (I^-) oxida, gerando triodeto (I_3^-), causando a ocupação da lacuna gerada no corante (JOSHI *et al*, 2013).

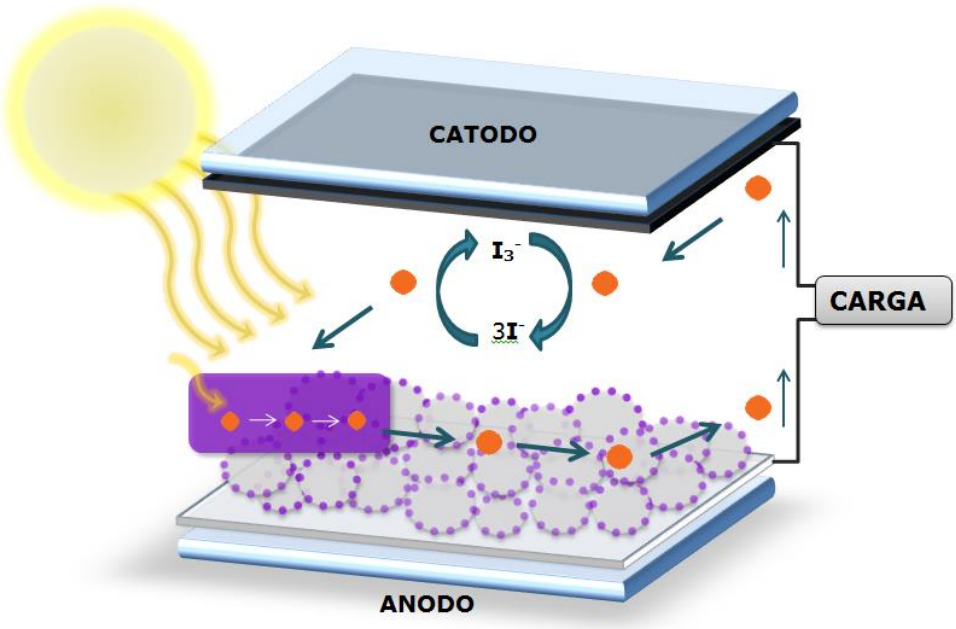


Figura 5 – Princípio de funcionamento de uma DSSC.

Entretanto, foi observado que eletrólitos líquidos de iodeto são fortemente corrosivos e facilmente evaporáveis, o que inibe a estabilidade das células solares. Por isso, foi necessário descobrir um método alternativo para a produção de eletrólitos estáveis, a fim de melhorar a estabilidade das DSSC's e evitar perdas do eletrólito durante o processo de montagem e selagem das células solares. Sendo assim, foi desenvolvido um eletrólito gel polimérico, a fim de minimizar esses problemas.

Eletrólitos poliméricos são descritos como condutores iônicos sólidos preparados pela dissolução de sais de forma adequada, utilizando como base polímeros de alta massa molar contendo unidades de poliéster (VINCENT, 1987). Em geral, polímeros e sais são misturados com um solvente, geralmente com uma concentração acima de 50% em peso, e o papel do polímero é atuar como um reforçador para o solvente, criando uma rede tridimensional, onde cátions e os ânions se movem livremente na fase líquida (KONTOS *et al*, 2008). Neste trabalho, aplicamos à solução contendo o eletrólito à base de iodeto/tri-iodeto o polímero PVP (polivinilpirrolidona), formando assim um eletrólito gel, para aplicação em células solares sensibilizadas por corante (DSSC's).

2- Procedimento Experimental

Uma DSSC é composta basicamente por um foto-anodo – filme fino semicondutor nanoporoso depositado em substrato de vidro revestido por ITO (óxido de estanho dopado por índio) ou FTO (óxido de estanho dopado por flúor) e sensibilizado por um corante –, um foto-catodo composto de material condutor e o intermediário dos dois, um eletrólito.

Os anodos e catodos são montados sobre dois substratos de vidro recobertos por uma camada condutora e transparente (filme TCO - *Tranparent Conductive Oxide*). Os TCO's mais usuais são os óxidos de estanho (SnO_2) dopados com índio ou flúor (SnO_2:In – ITO e SnO_2:F – FTO) (FALCÃO, 2012). O vidro recoberto com TCO é usado como substrato nas DSSC's.

A montagem da célula solar consiste em um arranjo tipo sanduíche com duas placas deste vidro condutor. Em uma das placas é aplicada a camada do óxido semicondutor nanoestruturado, formando o fotoanodo. No outro extremo da célula, encontra-se o contra eletrodo, composto por outro substrato recoberto com uma fina camada de platina ou grafite. Para uma alta performance da célula, o substrato deve possuir baixa resistividade na superfície (na ordem de 8-12 Ω/sq), energia de banda proibida (*bandgap*) de aproximadamente 3,0 eV e seu comportamento deve permanecer inalterado em temperaturas até 500ºC, pois o semicondutor é sinterizado em temperaturas entre 450 - 500ºC (CHAVARRÍA-CASTILLO *et al*, 2016).

O processo de construção inicia-se com a limpeza dos substratos, o preparo do corante, do catodo e da pasta do óxido semicondutor nanocristalino (anodo). Posteriormente, deposita-se o filme de óxido na placa de vidro por meio de um *spin coater*, levando-o ao forno mufla. Depois de devidamente recozido, o anodo é sensibilizado pelo corante. Paralelamente, a deposição do contra eletrodo é feita de forma análoga. A seguir, cada processo será detalhadamente descrito.

2.1 – Limpeza das células

As placas de vidro revestidas por ITO ou FTO são lavadas, inicialmente, com álcool isopropílico e logo depois levadas ao ultrassom com detergente Triton X-100 por trinta minutos. Para retirar os resíduos de detergente, lavam-se as placas com água destilada e em sequência é usada acetona para remover possíveis materiais orgânicos. Posteriormente, a secagem da superfície é feita a 350 °C, por sopro de ar quente.

2.2 – Preparação do fotoanodo

A preparação do fotoanodo é dividida nas seguintes etapas:

1) Preparação da pasta de óxido semicondutor – os principais óxidos utilizados como anodo são Dióxido de Titânio (TiO_2), Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) e Óxido de Zinco (ZnO). A preparação das pastas é feita de forma similar, uma vez que os três óxidos possuem valores de *bandgaps* bem próximos, porém neste trabalho foi utilizado apenas o TiO_2. As quantidades utilizadas são:

- 500 mg de óxido semicondutor nanocristalino (granulometria de 21 nm);
- 5 ml de detergente Triton X-100;
- 1 ml de Ácido Nítrico (HNO_3).

Primeiramente, são misturados o óxido e o Triton X-100, até que a pasta fique homogênea. Em seguida, é adicionado o ácido nítrico e a mistura é levada ao ultrassom por 10 minutos para homogeneização. O Triton X-100 é utilizado como tensoativo, diminuindo a tensão superficial e facilitando a adesão da pasta de TiO_2 no substrato (DUAN, 2006). Já o ácido nítrico foi utilizado por ser um forte solvente, porém devido ao seu alto grau corrosivo e incompatibilidade com alguns compostos orgânicos, o mesmo foi retirado e substituído pelo ácido acético, e foi criada uma nova pasta de óxido semicondutor contendo:

- 500 mg de óxido semicondutor nanocristalino (granulometria de 21 nm);
- 150 mg de polietileno glicol (PEG) dissolvido em 3 ml de água destilada;
- 3 ml de ácido acético (CH_3COOH).

2) Deposição do filme de óxido semicondutor – é feita com uso de um *spin coater*

desenvolvido e construído no LaFEA, com rotação variável de 0 a 5400 rpm, que foi projetado e fabricado para esse fim.

2.2.1 – Método *Spin Coating*

Anteriormente, a deposição dos filmes era feita utilizando-se a técnica *doctor blade* (SAMPAIO, 2015), que consiste na formação de uma camada fina do substrato rolando uma haste de vidro cilíndrica sobre o filme ITO até obter a espessura desejada da película. Este procedimento é amplamente utilizado para este propósito (DINH *et al*, 2011), porém sua eficiência é inferior à do método *spin coating* (AHMAD, 2014), uma vez que o controle de espessura não é muito preciso, já que é realizado a olho nu, e também por este ser muito suscetível à não uniformidades no processo de deposição dos filmes.

O funcionamento do *spin coater* se baseia na ação da força centrífuga: ao girar o vidro ITO com o substrato em cima do mesmo, a força centrífuga acelerará as partículas do substrato para fora do mesmo. Uma vez alinhados o centro das placas de ITO e o centro de rotação do *spin coater*, o revestimento será uniformizado em toda a placa, exceto no ponto central, onde a força centrífuga é zero e haverá um pequeno acúmulo de substrato, porém este não afeta tanto o desempenho da célula. Para evitar que isto aconteça, mas deslocar ligeiramente a amostra do centro do *spin coater*.

Para gerar a rotação necessária para fazer com que o substrato seja acelerado para fora do vidro ITO foi utilizado inicialmente um motor de passo de um disco rígido de computador, com velocidade de 5400 rotações por minuto. A alimentação do motor foi feita com uma fonte de computador, de forma a facilitar o mecanismo de partida e parada do sistema. Sobre o eixo de rotação do disco rígido foi instalado um porta-amostras de borracha, para absorver vibrações e facilitar a fixação das amostras no *spin coater*.

O *spin coater* foi montado em uma estrutura de madeira recoberta com espuma em sua parte interna, para que seja evitada a vibração do sistema e também para a proteção do equipamento e dos usuários. O disco rígido encaixa perfeitamente sob a espuma, que por sua vez é fixada na caixa de madeira. Sendo assim, a vibração gerada pelo motor do disco rígido será absorvida pela espuma, evitando excesso de vibração do

sistema, o que poderia gerar variações na cobertura do vidro ITO e avarias para o sistema e amostras.

Para dar mais segurança ao usuário do *spin coater* foi construída uma tampa para a estrutura que o contém, de modo que a tampa também encaixasse perfeitamente na estrutura para evitar vibrações, conforme pode ser visto na Figura 6.

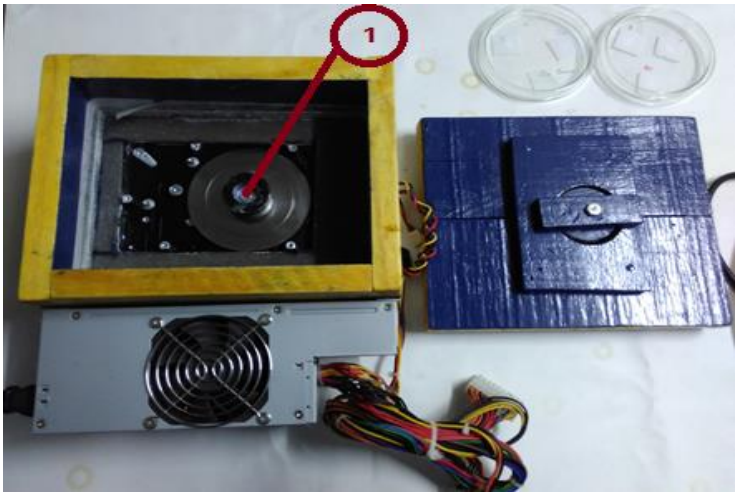


Figura 6 – Fotografia do primeiro *spin coater* desenvolvido no LaFEA.

Como a placa de vidro ITO é recoberta apenas em um dos lados, é fundamental verificar-se o lado condutor. Este é centralizado no eixo do disco magnético (detalhe 1, na Figura 6) com o lado condutor voltado para cima, e fixado com fita adesiva dupla-face. Para que o filme fique o mais uniforme possível e toda a superfície seja recoberta pelo óxido, a placa deve estar bem centralizada.

Depois de fixada no centro da placa, são depositadas algumas gotas da pasta de óxido e o *spin coater* é ligado. O tempo de rotação influencia na espessura da camada e depende do material da pasta. Para a aplicação de dióxido de titânio, o tempo utilizado para deposição foi entre dez e trinta segundos.

Este modelo, porém, apresentava o seguinte problema: a rotação era muito alta, o que ocasionava perda de material e diminuição da eficiência do dispositivo. Sendo assim, um novo *spin coater* foi projetado (Figura 7), utilizando-se dessa vez uma estrutura mais simples, porém mais eficiente.



Figura 7 – Fotografia do segundo *spin coater* desenvolvido no LaFEA.

Foi utilizado um cooler de computador, com rotação variável através de um microcontrolador com programação utilizando interface Arduino, desta forma, podendo variar, através de um potenciômetro, a rotação do *spin coater*, podendo-se assim ajustar o melhor tempo e rotação.

Foram feitos diversos testes, utilizando diferentes tempos e rotações, para a aplicação da pasta de dióxido de titânio, resultando no filme mais homogêneo aquele em que a rotação aplicada foi de 1000 rpm, e o tempo de 10 segundos, conforme pode ser verificado na Figura 8.



Figura 8 – Fotografia do anodo após deposição de dióxido de titânio no *spin coater*.

2.3 – Recozimento (*annealing*)

O processo de recozimento ou *annealing* das amostras é realizado em um forno tipo mufla. Para que este processo seja eficiente, a temperatura e o tempo de recozimento devem ser estimados, dependendo estritamente do material a ser recozido. Para os três óxidos semicondutores utilizados, o tempo de *annealing* foi de 30 minutos, à temperatura de 450 °C.

Conforme pode ser observado na Figura 9, a partir deste valor de temperatura os óxidos tem a sua estrutura modificada da fase amorfa para a fase anatase, o que garantirá uma melhor absorção dos fótons através do material semicondutor, a diminuição da resistência interna da célula e um melhor transporte de elétrons através do filme semicondutor (ZAREEN, 2014).

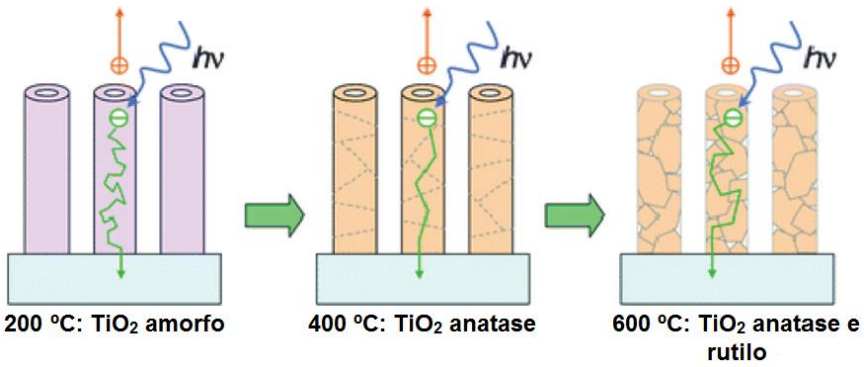


Figura 9 – Efeitos do *annealing* sobre um filme de TiO_2 (ZHU *et al*, 2010).

2.4 – Preparação do catodo

Os materiais mais utilizados como eletrodo positivo são o grafite e a platina. Sendo assim, foram construídos catodos utilizando pó de grafite e nanopartículas de platina (Figuras 10 e 11).

Para a deposição do filme de grafite uma mistura de 500 mg de grafite em pó com 5 ml de Triton X-100 é aplicado à superfície condutora da placa recoberta por ITO pelo método de *spin coating*, analogamente à descrita na Seção 2.2. A etapa de recozimento, tal qual como foi apresentada, também se repete para o catodo. No caso do

catodo as temperaturas utilizadas foram mais baixas (150 a 200 ºC), já que o objetivo é apenas a secagem e adesão do material na placa de ITO.

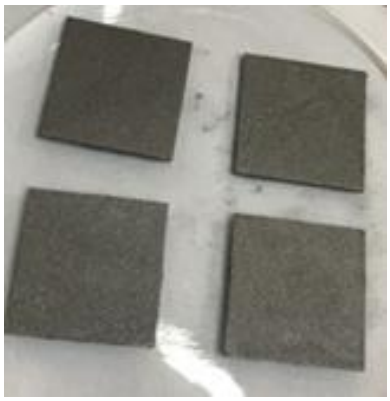


Figura 10 – Fotografia dos catodos à base de grafite.

Também é utilizada a deposição de nanopartículas de platina, a fim de melhorar a condutividade do contraeletrodo, aumentando a eficiência do dispositivo. Para tal, o contra-eletrodo de Pt foi preparado através de uma solução 2 mM de ácido hexacloroplatínico ($H_2Cl_6Pt.6H_2O$) e etanol, sendo aplicada em um vidro condutor (ITO) através de gotejamento, e posterior secagem e recozimento a 350 °C por 30 minutos, em meio atmosférico.

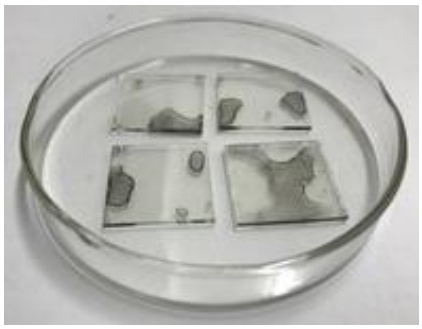


Figura 11 – Fotografia dos catodos à base de platina.

2.5 – Preparação do corante

Podem ser usadas, como matéria-prima para a síntese de corantes, quaisquer fontes orgânicas de antocianina, como flores, frutos e vegetais. Este pigmento destaca-se pela rápida absorção nos óxidos semicondutores, principalmente no TiO_2 (WELCH *et*

al, 2008). Neste trabalho os corantes utilizados foram: a flor ixora chinesa (*Ixora chinensis*), a *Thunbergia erecta*, flor popularmente conhecida como manto-do-rei, a flor lantana amarela (*Lantana repens*), além da jabuticaba, a beterraba e o repolho roxo, conforme pode ser verificado na Figura 12.

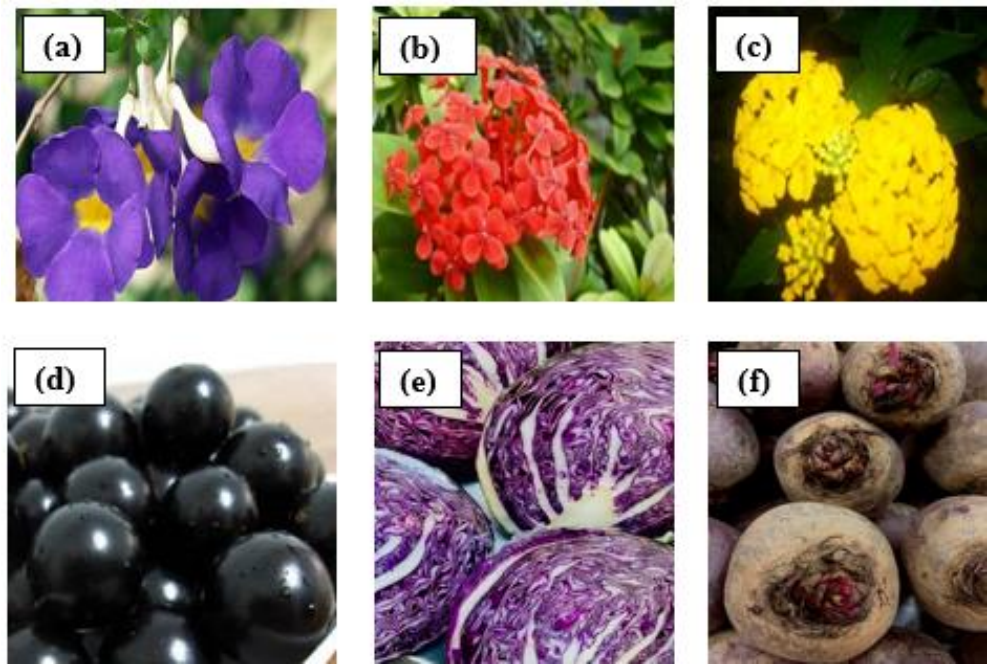


Figura 12 – Materiais utilizados nos corantes: (a) *Thunbergia erecta*, (b) *Ixora coccinea*, (c) *Lantana repens*, (d) Jabuticaba, (e) Repolho roxo e (f) Beterraba.

O corante à base de flores é preparado da seguinte maneira: as flores são lavadas com álcool isopropílico e em seguida é feita a secagem das mesmas, à temperatura ambiente. No caso da *Thunbergia erecta*, retira-se o caule, pois apenas as pétalas roxas são utilizadas na preparação do corante (Figura 13(a)). Da mesma maneira, os caules da *Ixora coccinea* e da *Lantana repens* são retirados (Figuras 13(c) e 13(e)). Após estarem secas, as flores são mergulhadas em álcool etílico e a mistura permanece alguns minutos no agitador magnético, conforme pode ser visto na Figuras 13(b), 13(d) e 13(f), que mostra o processo de mixagem dos corantes *Thunbergia*, *Ixora* e *Lantana*.

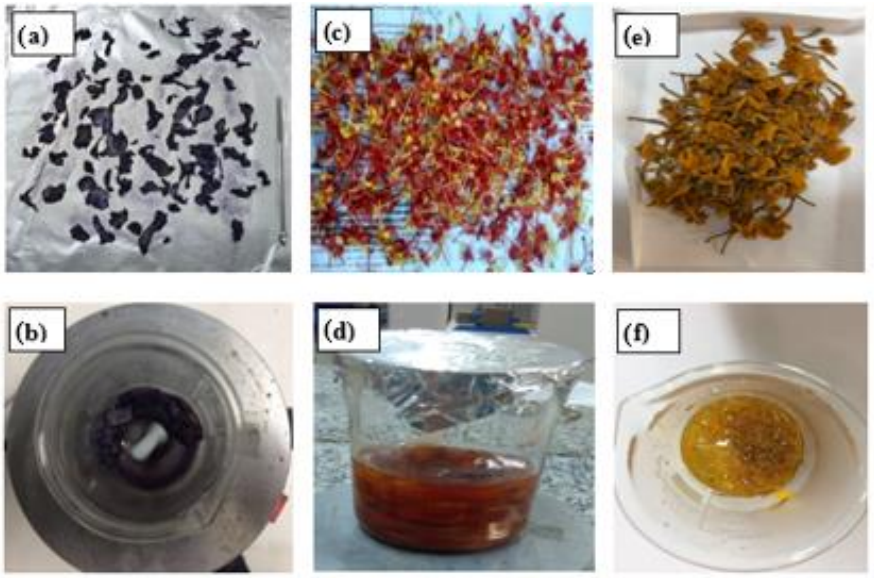


Figura 13 – Secagem das pétalas e processo de mixagem dos corantes (a), (b) *Thunbergia*, (c), (d) *Ixora*, (e), (f) *Lantana.*

De forma análoga, para preparar o corante à base de repolho roxo, o caule foi cortado e as folhas foram lavadas com água destilada e secas. Um procedimento semelhante foi utilizado para preparar o corante à base de jabuticaba: as cascas da fruta crua foram limpas, secas, misturadas com etanol, agitadas e posteriormente, o corante foi filtrado e preservado a baixas temperaturas, a fim de evitar-se a oxidação do corante. A Figura 14 mostra os corantes utilizados na fabricação das DSSC's.

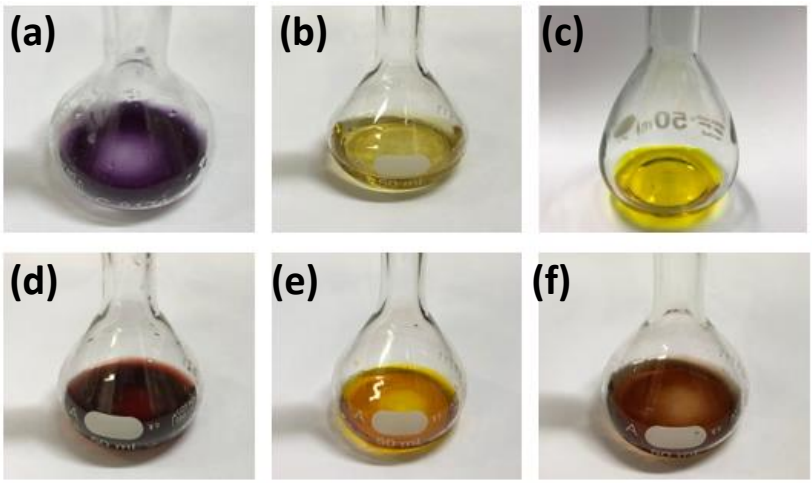


Figura 14 – Corantes extraídos: (a) *Thunbergia erecta*, (b) *Ixora coccinea*, (c) *Lantana repens*, (d) Jabuticaba, (e) Repolho roxo, (f) Beterraba.

2.6 – Preparação do eletrólito

Para a preparação do eletrólito foi feita uma solução de 20 μL de eletrólito polimérico líquido (iodo 0,1 M e iodeto de potássio 0,1 M + 100 mg de solução de polivinilpirrolidona (PVP)). Esta solução é injetada no processo de montagem das células, no espaço entre dois eletrodos, o catodo e o anodo sensibilizado, ativando a célula solar e assim, sendo responsável pelos ciclos de oxirredução entre os eletrodos.



Figura 15 – Eletrólito à base de polivinilpirrolidona (PVP) e iodeto de potássio (KI).

2.7 – Sensibilização da célula

O processo de sensibilização da célula consiste na imersão do eletrodo no corante, até que o mesmo seja adsorvido no anodo semicondutor, permitindo que o corante seja adsorvido na superfície do óxido semicondutor, e também para evitar a reidratação do filme. A secagem pode ser feita à temperatura ambiente ou com auxílio de um soprador térmico. A Figura 16 mostra o processo de sensibilização dos anodos pelos corantes.

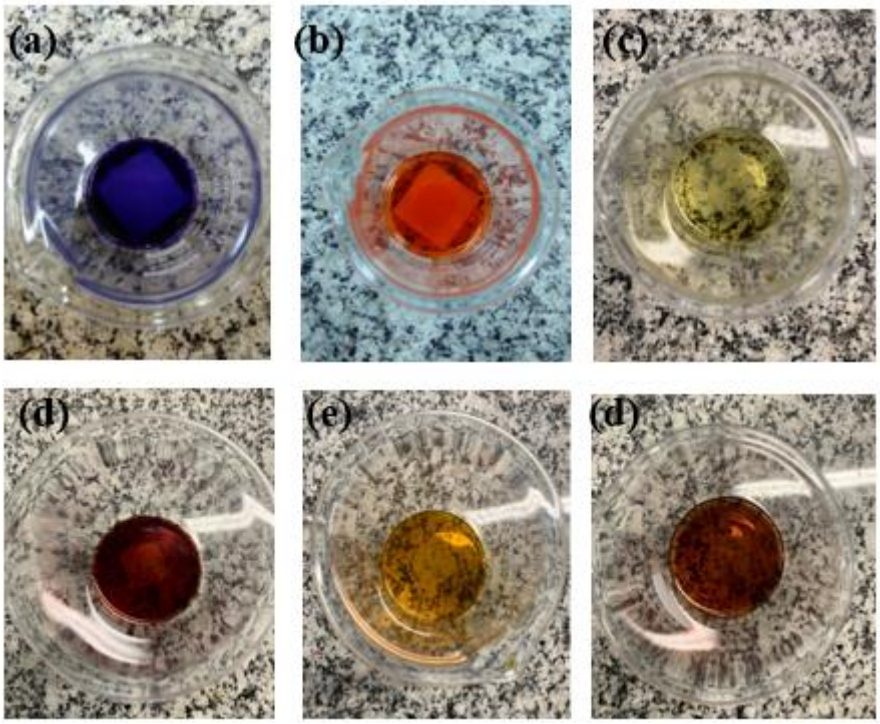


Figura 16 – Sensibilização dos anodos com os corantes: (a) *Thunbergia*, (b) *Ixora*, (c) *Lantana*, (d) jabuticaba, (e) repolho roxo e (f) beterraba.

A Figura 17 nos mostra os anodos sensibilizados pelos corantes utilizados. Pode-se observar claramente a adsorção do corante na superfície do óxido semicondutor, concluindo assim a etapa de construção do anodo de uma DSSC.

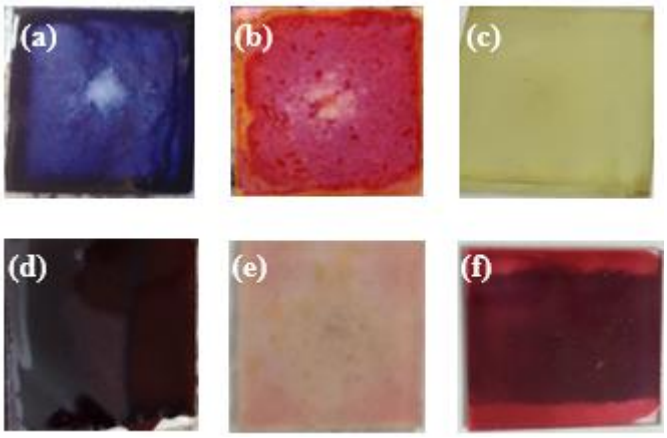


Figura 17 – Fotoanodos sensibilizados com corantes (a) *Thunbergia*, (b) *Ixora*, (c) *Lantana*, (d) jabuticaba, (e) repolho roxo e (f) beterraba.

2.8 – Montagem do dispositivo

A Figura 18 mostra o esquema completo de montagem de uma DSSC. Nas faces recobertas de cada eletrodo (anodo sensibilizado e catodo), limpa-se uma pequena faixa externa ao mesmo, que servirá de contato para a caracterização eletroquímica e as mesmas são colocadas em posições equidistantes. Para selagem, aplica-se uma pequena quantidade de silicone ou cola instantânea (cianoacrilato) nos dois lados adjacentes ao que será usado como contato. Aplica-se, finalmente, o eletrólito entre as duas faces e une-se catodo e anodo.



Figura 18 – Esquema de uma DSSC em corte.

Já a Figura 19 ilustra as DSSC's fabricadas com os seis tipos diferentes de corantes utilizados. Após essa etapa foi realizada a caracterização eletroquímica dos dispositivos, que será detalhada no próximo capítulo.

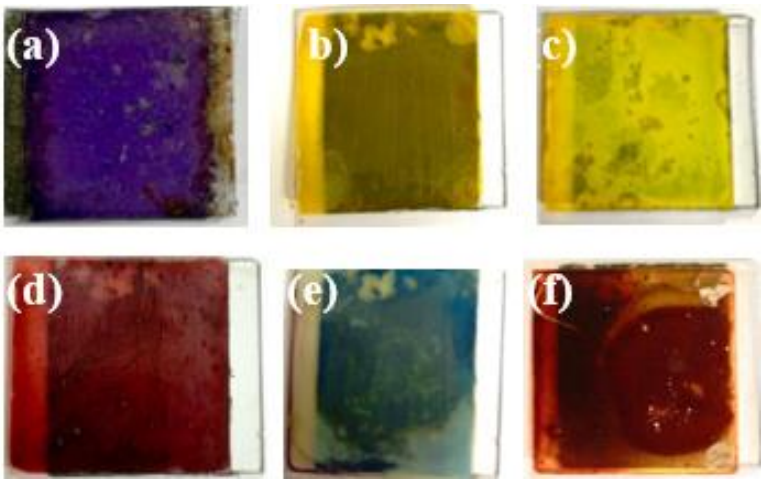


Figura 19 – DSSC's sensibilizadas com corantes à base de: (a) Thunbergia, (b) Ixora, (c) Lantana, (d) jabuticaba, (e) repolho roxo e (f) beterraba.

O processo de fabricação das DSSC's, verificado na Figura 20, pode ser resumido, conforme abaixo:

1- Seleção e preparo da matéria-prima dos corantes
2- Extração do corante
3- Preparo da solução do anodo
4- Preparo da solução do catodo
5- Deposição pelo método *spin coating*
6- Catodo após a deposição
7- Anodo após a deposição
8- *Annealing* no forno mufla
9- Sensibilização do anodo pelo corante
10- Montagem final da DSSC

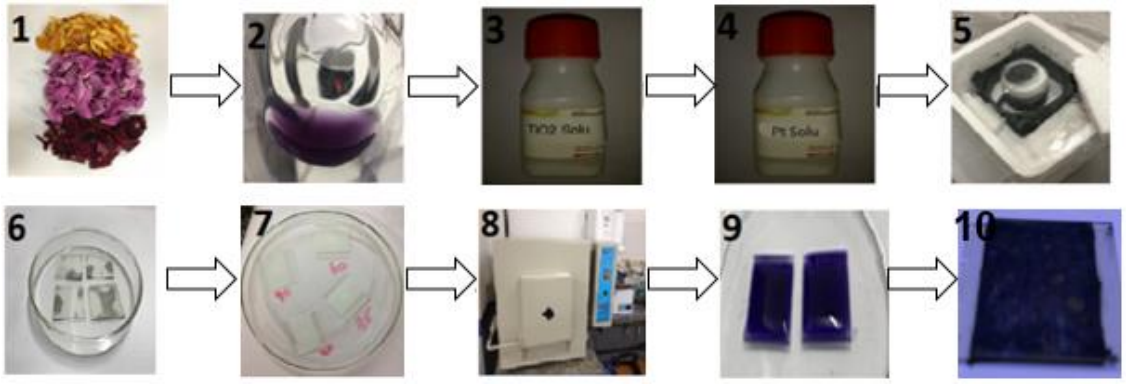


Figura 20 – Etapas de fabricação de uma DSSC.

3- Resultados e Discussões

A fim de verificar-se a performance das células solares construídas foram feitas caracterizações físicas e eletroquímicas dos eletrodos, onde pode-se destacar:

• Análise estrutural e morfológica dos eletrodos: MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura e AFM - Microscópio de Força Atômica;

• Análise da adsorção do corante no filme semicondutor e identificação de compostos químicos presentes no mesmo: FTIR - Interferometria por Transformada de Fourier;

• Análise espectrofotométrica do corante, relacionado aos processos de foto-excitação: Espectroscopia UV-Vis;

• Análise da curva I x V, pela qual pode-se determinar a eficiência, o fator de preenchimento (*Fill Factor*), a corrente de curto circuito e a tensão de circuito aberto e a estabilidade das células: multi-potenciostato associado a um Simulador Solar.

Desta maneira, busca-se obter como parâmetros ideais um filme fino uniformemente depositado, com picos de absorção de luz que mostrem as ligações químicas dos compostos (presença de antocianina no corante). Busca-se também, uma curva corrente versus tensão (I x V) com valores máximos próximos aos da corrente de curto circuito e da tensão de circuito aberto, gerando assim dispositivos com maior eficiência.

3.1 – Análise estrutural e morfológica dos eletrodos

A fim de conhecer a morfologia da superfície dos eletrodos foram utilizadas as técnicas de Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Através destas técnicas foi possível validar o método de deposição utilizado (*spin coating*), bem como verificar se a superfície dos eletrodos era homogênea e apresentava as características necessárias para a fabricação das DSSC's.

O AFM é utilizado para medir forças inferiores a 1 μN entre a superfície da ponteira, que varre uma pequena área, e a superfície da amostra. A partir das forças de atração e repulsão entre as duas, é gerada a imagem da topografia. No caso das DSSC's, o uso mais frequente é para análise topográfica do anodo, porém este equipamento pode também mapear algumas propriedades mecânicas e físico-químicas (GIESSIBL,2003).

A maior vantagem é obter detalhes da superfície da amostra, mesmo que apenas uma pequena área seja analisada. O resultado ideal é uma superfície de baixa rugosidade, e que as imagens geradas sejam perfeitamente uniformes, pois em um filme homogêneo, as chances de recombinações são minimizadas (DONG *et al*,2015).

No entanto, muitos fatores são determinantes para tal resultado, como o próprio método de deposição (o *spin coating* permite maior controle da espessura e é menos propenso à não uniformidade se comparado ao método de *doctor blade*, o mais usado na literatura), a homogeneidade da pasta (muitas vezes alguns grãos resistem ao ultrassom e causam deformações na superfície), contaminação da amostra durante o manuseio, entre outros fatores.

A Figura 21 mostra a imagem de uma lamínula apenas recoberta com o filme ITO, antes de serem aplicados os filmes finos sobre a mesma. Após a deposição dos materiais dos eletrodos, as características da superfície dos mesmos podem ser analisadas.

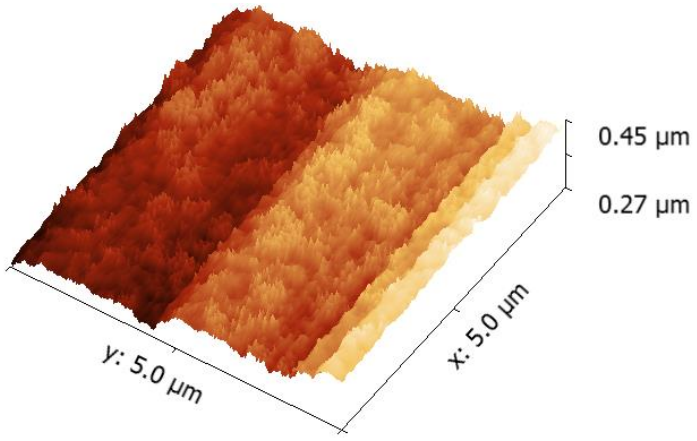


Figura 21 – Imagem topográfica gerada no AFM de um filme ITO.

Já a Figura 22 mostra a topografia de dois catodos, em que foram utilizados grafite e solução contendo nanopartículas de platina.

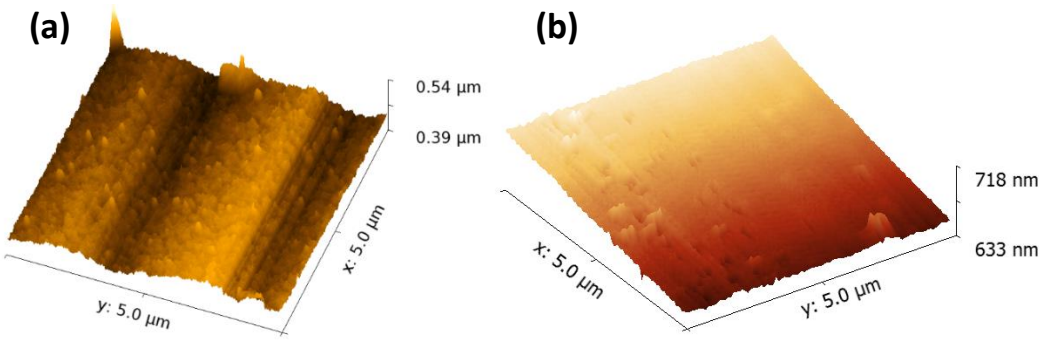


Figura 22 – Imagens topográficas geradas no AFM de catodos de:

(a) grafite e (b) platina.

A Figura 22(a) ilustra a deposição de um filme de grafite, utilizando o método *spin coating*, enquanto a Figura 22(b) mostra um filme de platina cujo método foi a deposição química da solução sobre o substrato, e posterior recozimento na mufla. Podemos observar que a Figura 22(a) apresenta uma amostra com relativa homogeneidade, porém maior rugosidade, enquanto a Figura 22(b) apresenta uma superfície bastante homogênea, ainda que não seja possível identificar com facilidade a presença das nanopartículas de platina. Sendo assim, a análise deverá ser complementada, com o uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV), a fim de identificar maiores detalhes das superfícies dos filmes.

As imagens geradas no AFM também podem ser utilizadas para determinar a comparação entre métodos distintos de deposição, conforme pode ser verificado pelas imagens topográficas das Figuras 23(a) e 23(b), que mostram, respectivamente, deposições de anodos de TiO_2 através dos métodos *doctor blade* e *spin coating*. Pode-se observar através das imagens que o método *spin coating* gera um filme mais homogêneo que o primeiro, confirmando a hipótese de que este método apresenta maior uniformidade em relação ao primeiro.

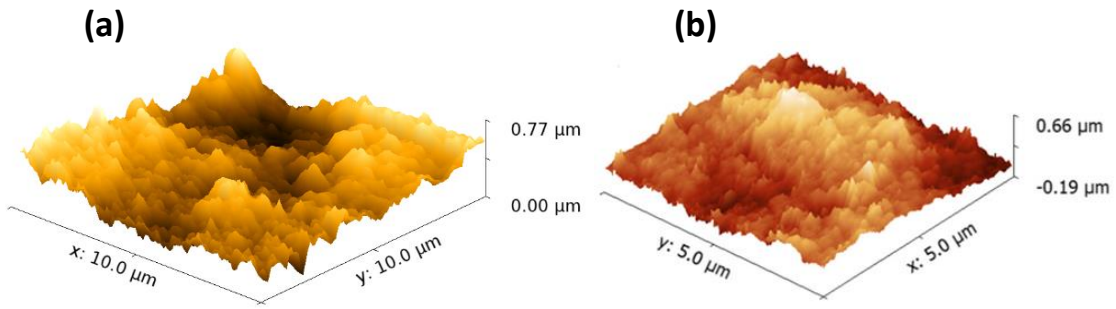


Figura 23 - Imagens topográficas geradas no AFM dos anodos de TiO_2 depositados através dos métodos (a) *doctor blade* e (b) *spin coating.*

A análise de superfície, através do uso do AFM, é essencial para a caracterização dos filmes finos, estabelecendo os valores dos parâmetros como a rugosidade da superfície do filme fino semicondutor. Para uma boa adsorção do corante no substrato, é necessária a presença de poros ou cavidades na nanoestrutura do filme fino, que deve ser uniforme e mesoporoso, sem grandes crateras ou elevações no filme semicondutor do anodo (LEE *et al*, 2010).

Na Figura 23(b), a imagem 3D do filme fino de TiO_2 cujo método de posição foi o *spin coating* é exibida, e indica que a superfície do filme era lisa e homogênea e a topografia era plana, com rugosidade média de 71 nm (RMS). Já na Figura 23(a), pode-se observar que, no filme fino de TiO_2 revestido através do método *doctor blade*, o filme exibiu maior rugosidade média superficial RMS (136 nm), devido à menor uniformidade e presença de mais rachaduras no filme.

Para um resultado ideal, é desejável que as imagens geradas sejam perfeitamente uniformes, uma vez que um filme homogêneo dificulta as chances de processos de recombinação ao longo do mesmo. Porém muitos fatores são determinantes para esse resultado, como o próprio método de deposição (pode ser causado pelo uso de uma espátula), homogeneidade (geralmente alguns grãos permanecem durante o método de preparação da pasta TiO_2 e podem causar deformações na superfície) e a contaminação da amostra durante o manuseio, entre outros. Contudo, o método de revestimento por *spin coating* ainda permite maior controle da espessura e suavidade do filme e é menos

propenso a não uniformidade quando comparado com o método *doctor blade* (KREBS,2009).

Na Figura 24 pode-se observar as imagens topográficas de anodos de TiO_2, Nb_2O_5 e ZnO, depositados pelo método *spin coating*. Esta análise foi realizada a fim de se verificar qual pasta de óxido semicondutor apresentaria melhores resultados, para um mesmo método de deposição. A Figura 24(a) indica que a superfície do filme se mostra homogênea e semi-plana, com rugosidade média (RMS) de 71nm. De forma similar, o filme de ZnO (Figura 24(c)) mostra uma superfície ainda mais homogênea e sem grandes imperfeições. A rugosidade média estimada (RMS) é de 58nm.

Entretanto, a amostra do filme de Nb_2O_5 (Figura 24(b)), apresenta maior rugosidade média (119 nm), conforme pode ser visto na imagem topográfica. Nesta imagem é possível observar uma menor uniformidade e presença de imperfeições ao longo do filme. Contudo, neste trabalho, foram utilizadas apenas amostras com filmes semicondutores de dióxido de titânio para a construção das DSSC's.

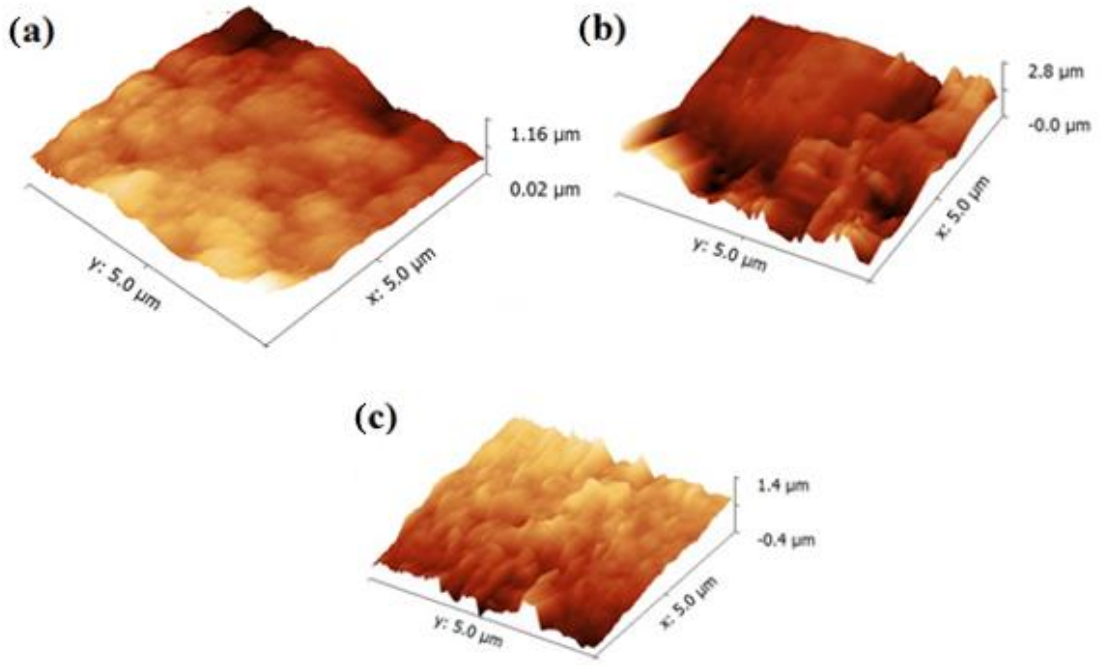


Figura 24 - Imagens topográficas geradas no AFM dos anodos de:

(a) TiO_2, (b) Nb_2O_5 e (c) ZnO.

Outro fator importante a ser analisado nas DSSC's é a espessura do filme do fotoanodo, pois aumentando-se a área total da superfície interfacial do filme poroso, eleva-se também a quantidade de corante adsorvido no filme e, portanto, teremos uma menor absorção de luz, devido à diminuição da transmitância luminosa (LAI *et al*, 2017).

Consequentemente, o aumento da espessura do filme pode aumentar a densidade de corrente de curto circuito (Jsc) (TAN; WU, 2006; LEE *et al*, 2010). No entanto, o aumento da espessura do filme também causa aumento das desnecessárias recombinações de carga e impõe mais restrições à transferência de massa, reduzindo assim, tanto a tensão de circuito aberto (Voc) quanto a eficiência geral do dispositivo (HSU *et al*, 2008; WANG *et al*, 2004; SAMPAIO *et al*, 2016).

Desta maneira, foram desenvolvidos, através do método *spin coating*, filmes de uma a quatro camadas de dióxido de titânio depositadas, a fim de otimizar o processo de deposição do filme e verificar qual seria a espessura ideal a ser adotada nas DSSC's, de acordo com o número de camadas depositadas.

A Figura 25 mostra as imagens tridimensionais geradas no AFM, dos diferentes filmes finos de TiO_2, após o *annealing* a 450 ° C. A rugosidade média RMS dos filmes de TiO_2 foi de 96 nm para uma camada, 99 nm para duas camadas, 74 nm para três camadas e 55 nm para quatro camadas. Observa-se que as partículas de óxido são agregadas, formando nanoclusters. De fato, esses nanoclusters formam uma estrutura porosa que possui não apenas uma grande área superficial, mas também facilita a adsorção de moléculas de corante (CHOI *et al*, 2014).

Outra ferramenta útil para a caracterização estrutural dos eletrodos é o uso do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), o qual é capaz de produzir imagens com aparência tridimensional de alta resolução e ampliação (300 mil vezes) (VERNON-PARRY, 2000).

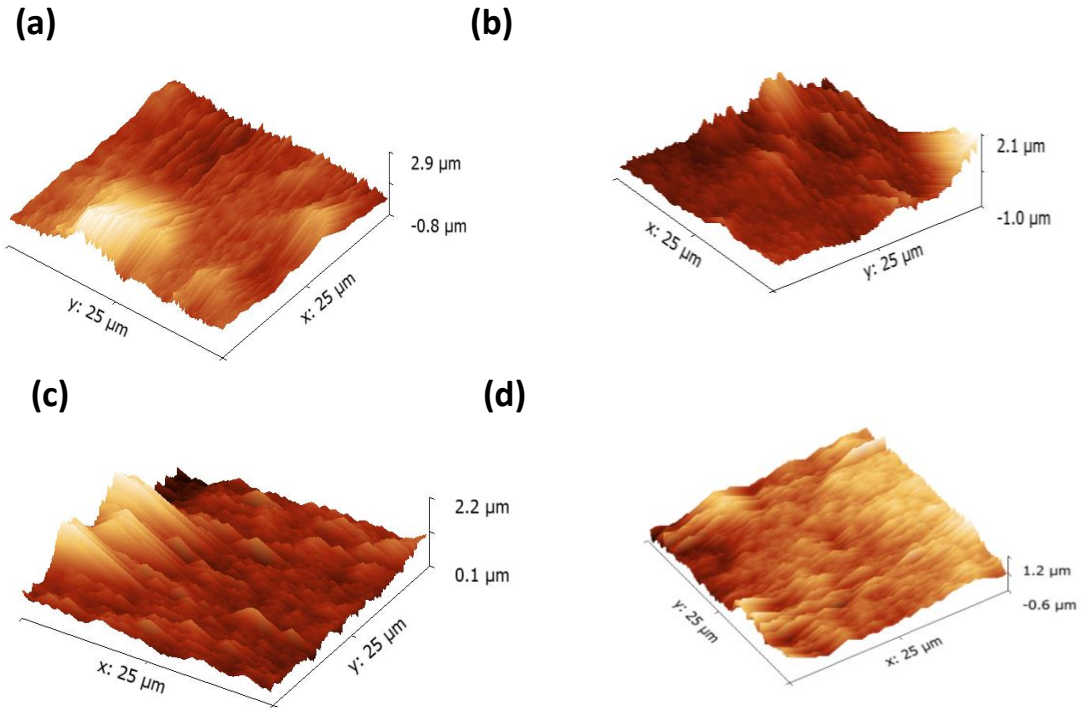


Figura 25 - Imagens topográficas geradas no AFM dos anodos de TiO_2 com (a) uma camada, (b) duas camadas, (c) três camadas e (d) quatro camadas.

O funcionamento do MEV ocorre da seguinte forma: os elétrons emitidos pelo catodo (filamento de tungstênio) são atraídos fortemente pela parte positiva do filamento do microscópio, gerando assim aceleração em direção ao anodo. Duas lentes condensadoras são responsáveis por focalizar os elétrons na abertura das lentes objetivas, e estas ajustam o foco antes da interação com a amostra e desviam os feixes para varrer a área retangular a ser analisada (VERNON-PARRY, 2000).

A interação do feixe com as amostras excita os elétrons mais externos do átomo, fazendo com que mudem de nível energético. Quando voltam ao estado inicial, a energia antes absorvida é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X (VERNON-PARRY, 2000).

Inicialmente foram geradas imagens do substrato, contendo o filme ITO (Figura 26) e também o FTO (Figura 27), para observação da superfície de cada substrato e para verificar a presença de impurezas nos filmes. De fato, pode-se observar que ambos os filmes possuem estruturas cristalinas semelhantes. Por tratar-se de filmes comerciais,

adquiridos junto à Sigma-Aldrich®, os mesmos apresentam estrutura nanoestruturada e sem falhas de deposição, o que os caracteriza como TCO's de boa uniformidade e alta condutividade, favorecendo-os assim à utilização como substratos na fabricação das DSSC's.

Neste trabalho, apenas o ITO foi utilizado, devido à sua menor espessura e maior facilidade para montagem e manipulação das células, porém o FTO também é amplamente utilizado na fabricação de células solares (SIMA *et al*, 2010), sendo utilizado em outros trabalhos que estão sendo desenvolvidos no LaFEA.

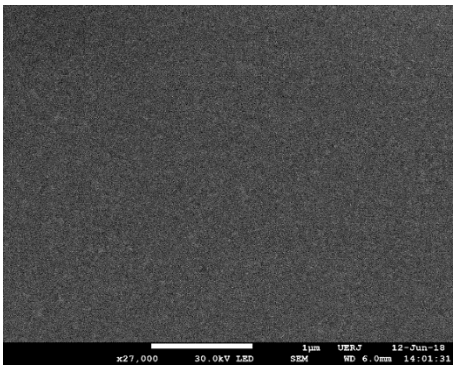


Figura 26 – Micrografia do substrato recobertos por ITO.

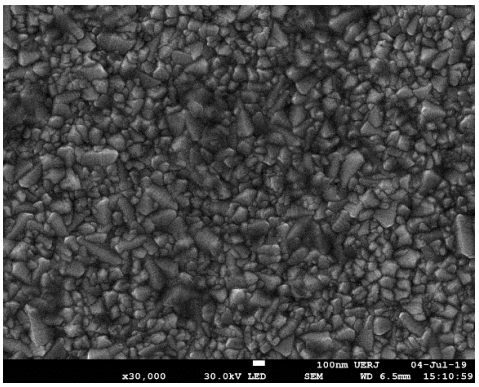


Figura 27 – Micrografia dos substratos recobertos por FTO.

Com imagens do MEV, caracteriza-se a superfície do eletrodo negativo (anodo), ou seja, a deposição do filme de óxido nano-cristalino. Esta análise é de grande importância pois permite a visualização em detalhes da estrutura do anodo após o recozimento e antes de ser sensibilizado, possibilitando assim identificar possíveis grãos, impurezas, fendas ou rachaduras que prejudicam a uniformidade do filme e,

portanto, facilitam que ocorram recombinações, uma vez que os elétrons excitados do corante, injetados no filme semicondutor, podem se recombinar com o mediador redox (eletrólito), reduzindo assim a eficiência do dispositivo. No caso de impurezas, a análise EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X) permite identificar sua composição (EGERTON *et al*, 2005).

Através da análise das imagens geradas no MEV é possível visualizar em detalhes a estrutura do anodo depois do processo de *annealing*, a fim de verificar-se a mudança do óxido semicondutor da fase amorfa (Figura 28(a)) para a fase anatase (Figura 28(b)), essencial para a adsorção do corante no óxido. A Figura 28 mostra a diferença entre estas fases, em um filme de TiO_2.

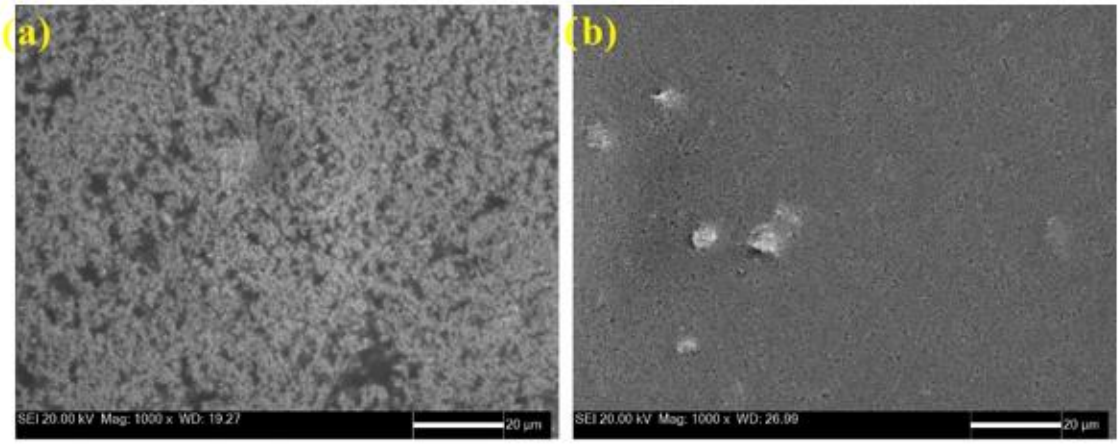


Figura 28 – Micrografias do TiO_2 (a) antes e (b) depois do *annealing.*

No processo de *annealing*, o aumento de temperatura do filme faz com que a estrutura do óxido semicondutor seja alterada. Para os óxidos semicondutores em questão, a temperatura ideal para esta mudança de fase é 450 ºC.

A Figura 29 mostra a comparação entre os dois métodos de deposição utilizados: *spin coating* (Figuras 29(a) e 29(b)) e *doctor blade* (Figuras 29(c) e 29(d)) para um anodo de TiO_2. Como pode ser visto através das imagens obtidas no MEV, a amostra cujo método de deposição utilizado foi o *spin coating* apresenta uma superfície menos rugosa, com distribuição contínua dos poros na microestrutura do TiO_2.

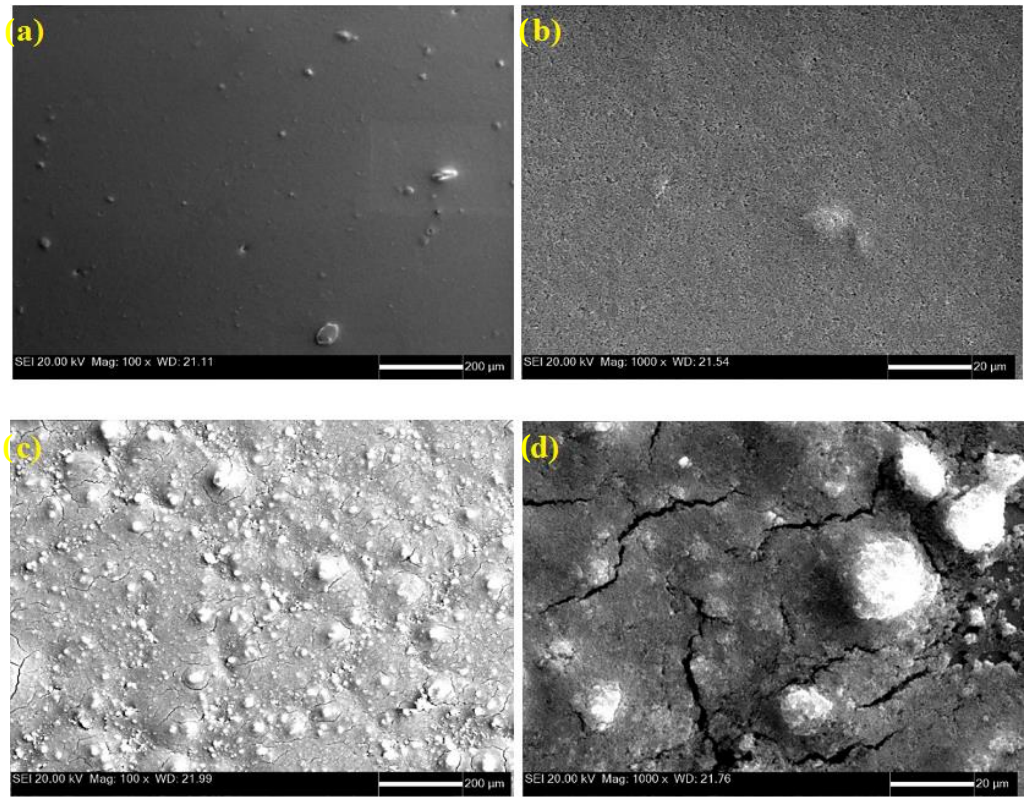


Figura 29 - Micrografias de 200µm e 20µm do TiO_2, pelos métodos (a), (b) spin coating e (c), (d) *doctor blade*, respectivamente.

O método *doctor blade*, por ser mais rude e possuir menor controle de espessura, repetibilidade e confiabilidade no processo de deposição, acaba apresentando um maior número de falhas na deposição, conforme pode ser visto na Figura 30, além de possibilitar um aumento na espessura do filme.

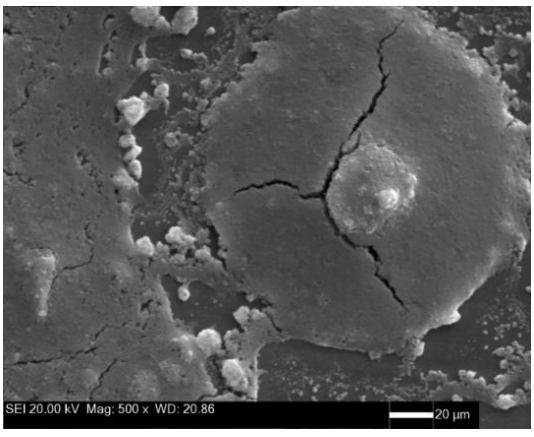


Figura 30 - Falha de deposição em um anodo de TiO_2.

De forma análoga à descrita no uso do microscópio de força atômica, filmes preparados à base os óxidos semicondutores comerciais: Dióxido de Titânio (TiO_2), Óxido de Zinco (ZnO) e Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5), foram analisados com o uso do Microscópio Eletrônico de Varredura, conforme pode ser verificado na Figura 31. É possível notar, através das imagens, a superfície uniforme e mesoporosa nas amostras de TiO_2 e ZnO (Figuras 31(a) e 31(c)). Contudo, como pode ser visualizado através da Figura 31(b), a deposição do Nb_2O_5 não foi homogênea, bem como apresentou mais rugosidade e espessura do filme. De fato, para uma melhor performance das DSSC's, a estrutura ideal seria mesoporosa e semitransparente, o que favorece a adsorção do corante, e geração do efeito fotoelétrico (SAMPAIO *et al*, 2016).

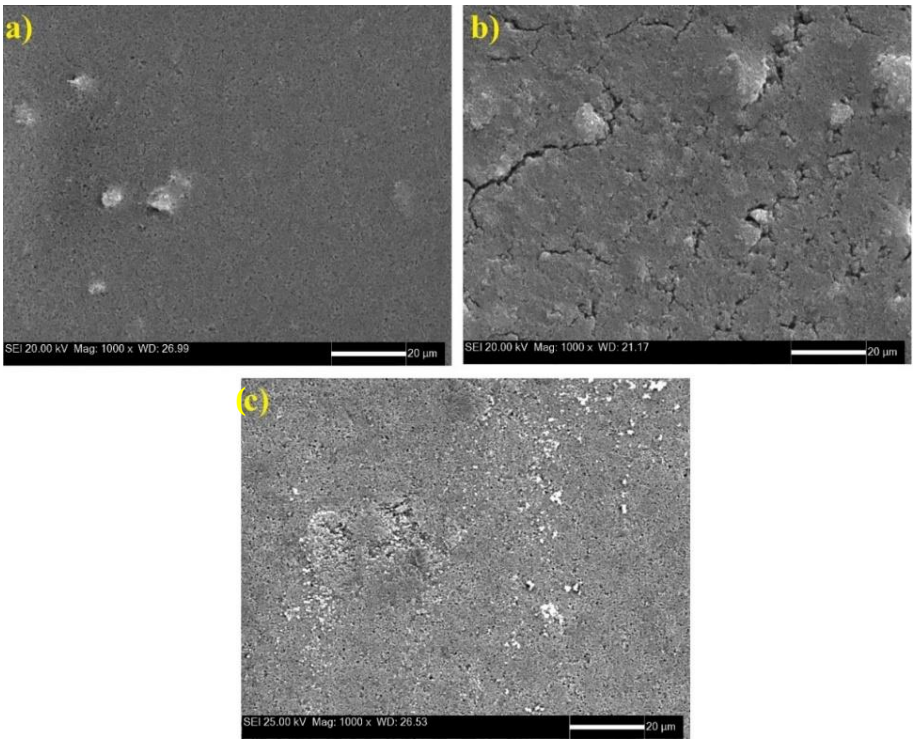


Figura 31 – Micrografias do (a) ZnO, (b) TiO_2 e (c) Nb_2O_5, respectivamente.

Uma das hipóteses para a diferença no resultado é o fato da granulometria dos óxidos semicondutores comerciais utilizados serem diferentes. Enquanto os óxidos de titânio e zinco são nanoestruturados, o pentóxido de nióbio apresenta grãos maiores, o que afeta diretamente no processo de deposição, e consequentemente, na performance geral do dispositivo. Por esta razão, e pelo fato de o dióxido de titânio ser mais estável, o mesmo foi utilizado para a construção das DSSC's descritas nesse trabalho.

A fim de verificar-se a morfologia e espessura dos filmes finos de TiO_2 que foram construídos com uma, duas, três e quatro camadas, utilizando a técnica de deposição spin coating, foi utilizado o Microscópio Eletrônico por varredura de campo (FESEM). O tamanho dos grãos, espessura, uniformidade e porosidade dos filmes puderam então ser observadas. A Figura 32 mostra os filmes de TiO_2 nanoestruturados, com grãos entre 21 e 29 nm.

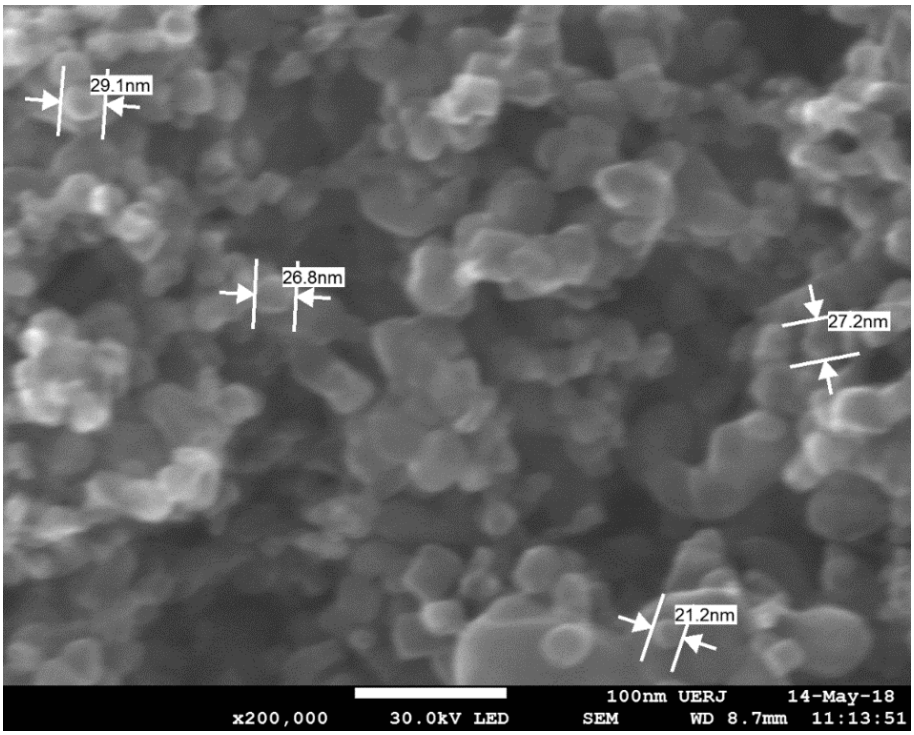


Figura 32 – Micrografia de um filme de TiO_2, com determinação da granulometria.

De fato, pode-se verificar que os grãos de TiO_2 parecem estar bem conectados entre si, com porosidade adequada para permitir a formação de uma boa adsorção do corante no filme, além de uma interface adequada entre o eletrodo e o eletrólito.

A Figura 33 mostra as micrografias dos filmes de TiO_2 de uma, duas, três e quatro camadas. Pode-se verificar, através da mesma, a estrutura mesoporosa dos filmes de TiO_2, bem como perceber as diferenças entre cada filme, devido à diferença no número de camadas. Percebe-se, pela observação das micrografias, que as Figuras 33(c) e (d), apresentam maior número de cavidades ao longo do filme, em relação às Figuras 33(a) e (b), o que possivelmente pode dificultar a adsorção do corante, absorção de

fótons pelo mesmo, bem como o aumento das recombinações ao longo do filme e perda de eficiência do dispositivo.

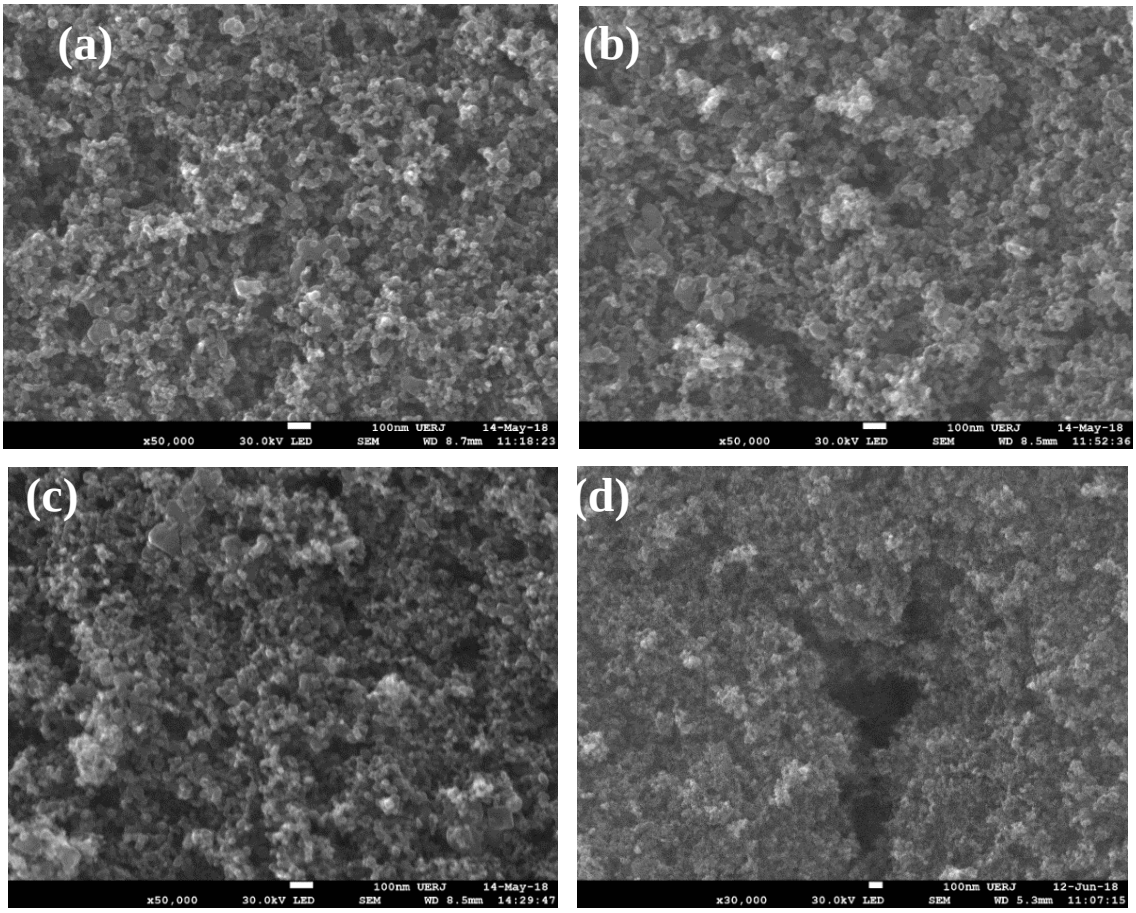


Figura 33 – Micrografias dos filmes de TiO_2 com: (a) uma camada, (b) duas camadas, (c) três camadas e (d) quatro camadas.

Já a Figura 34 mostra as mesmas imagens, porém com o detalhe da seção transversal de cada filme, que permitiu estimar a espessura do mesmo, e verificar as diferenças entre os mesmos.

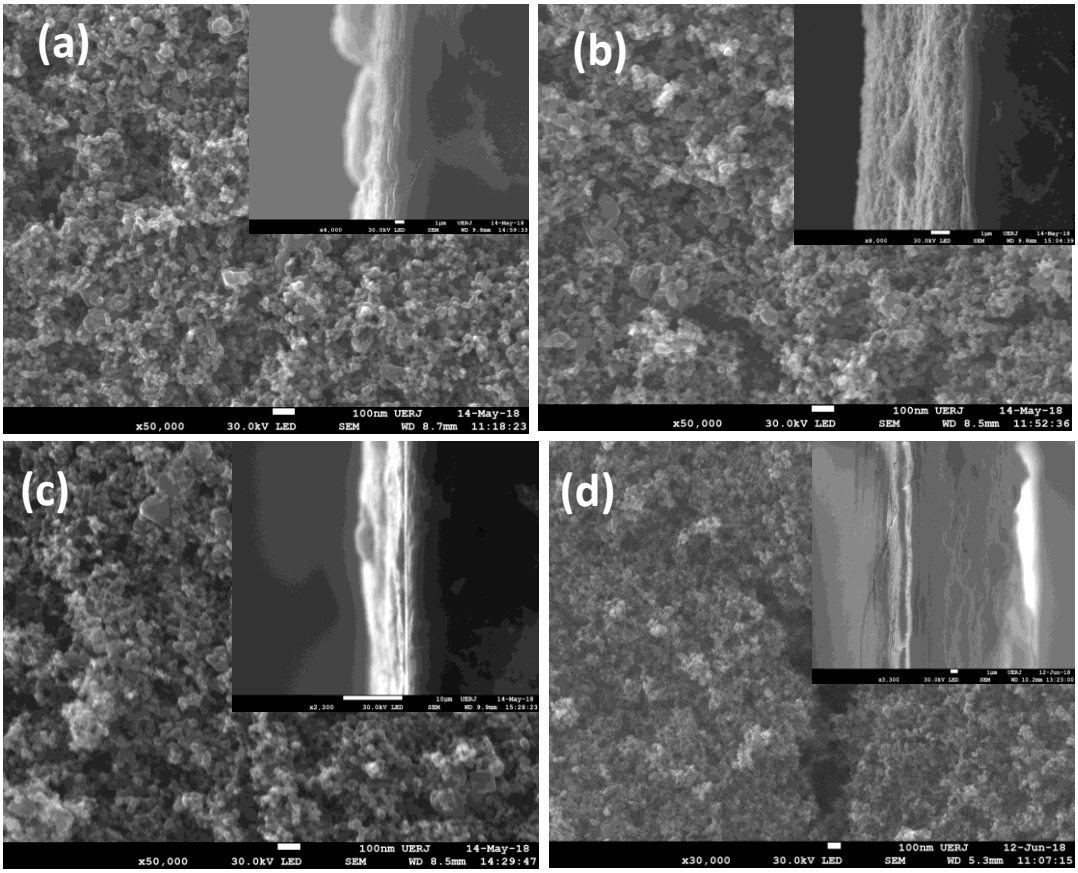


Figura 34 – Micrografias dos filmes de TiO_2 com: (a) uma camada, (b) duas camadas, (c) três camadas e (d) quatro camadas.

A Figura 35 mostra as sessões transversais dos filmes de TiO_2, onde pôde-se determinar as espessuras de cada filme, para uma, duas, três e quatro camadas. As espessuras dos filmes são aproximadamente 3,0μm, 5,5μm, 7,5μm e 15,0μm, respectivamente.

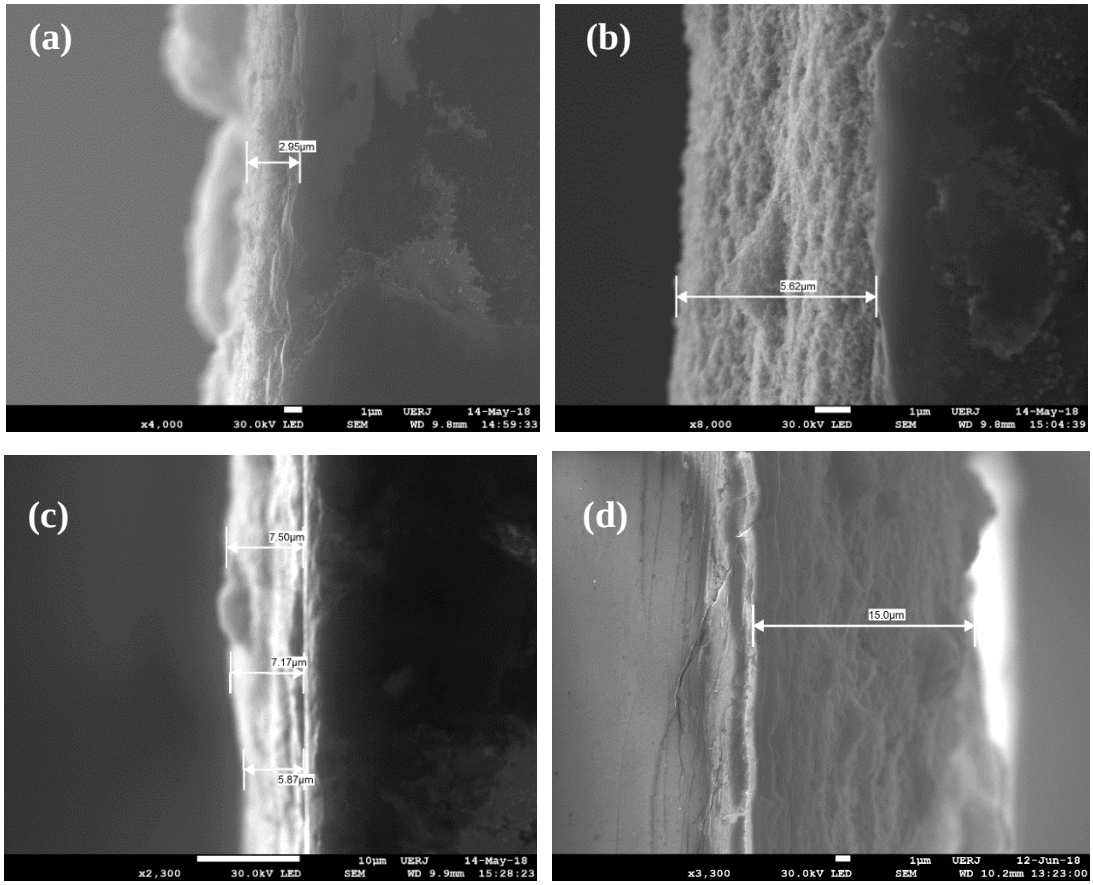


Figura 35 – Sessões transversais e determinação de espessura dos filmes de TiO_2 com: (a) uma camada, (b) duas camadas, (c) três camadas e (d) quatro camadas.

Adicionalmente, foram geradas imagens no MEV para os catodos de grafite e platina. Conforme pode-se verificar nas Figuras 36 (a) e (b), há notáveis diferenças entre os filmes, principalmente na estrutura cristalina dos filmes. No filme de grafite (Figura 36 (a)), nota-se uma estrutura em pequenos grãos entrelaçados, onde pode-se verificar homogeneidade relativamente boa na aplicação da pasta de grafite, que foi aplicada utilizando o método *spin coating*. Já no filme de platina (Figura 36 (b)), pode-se verificar a presença de estruturas heliocêntricas, e relativa homogeneidade do filme, indicando que também ocorreu uma deposição satisfatória com o método utilizado.

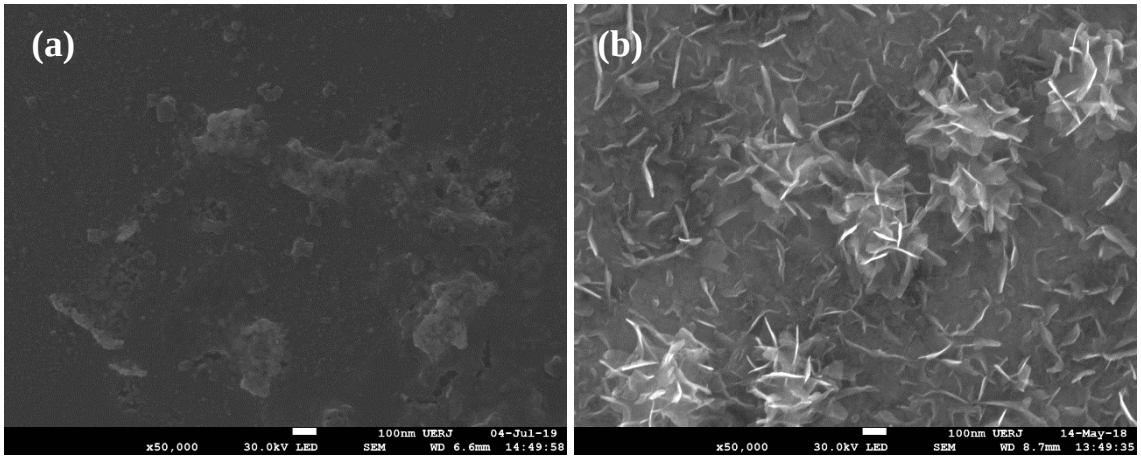


Figura 36 – Micrografias dos filmes de: (a) grafite e (b) platina.

3.2 – Caracterização do corante

Os espectros de absorção UV-Vis (ultravioleta-visível) oferecem as informações essenciais sobre a transição de absorção entre o estado natural e o estado excitado e a faixa de energia solar absorvida pela molécula de corante. Geralmente, antocianinas e seus derivados mostram uma ampla faixa de absorção na faixa de luz atribuída às transições de transferência de carga do maior nível ocupado do orbital molecular (HOMO) ao menor nível desocupado do orbital molecular (LUMO) (HAO *et al*, 2006). Geralmente, as antocianinas são atribuídas a materiais com máximos de absorção em torno de 520nm (BYAMUKAMA *et al*, 2011).

A antocianina é o componente principal de diversos corantes naturais, e geralmente é encontrado em frutas, pétalas de flores e folhas de plantas, oferecendo diferentes performances fotossensibilizantes (MOZAFFARI; SAEIDI; RAHMANIAN, 2015)

A Figura 37 mostra o espectro de absorção do corante extraído das pétalas das flores de *Thunbergia erecta.* Pode se observar que no espectro de luz visível, no comprimento de onda compreendido entre 400nm e 800nm, o pico máximo é obtido em 537nm, que pode ser atribuído ao núcleo de antocianinas presentes nos extratos de pétalas da flor e pode ser considerado um sensibilizador eficiente para óxidos semicondutores (ANANTH *et al*, 2014). Além disso, devido à existência dos grupos hidroxila e carbonila presentes na molécula de antocianina, pode ser facilmente ligada à

superfície dos anodos de película semicondutora de TiO_2, o que também pode ser confirmado na análise por FTIR, que será detalhada posteriormente. Essas características potencializam o efeito fotovoltaico e aumentam a eficiência da célula.

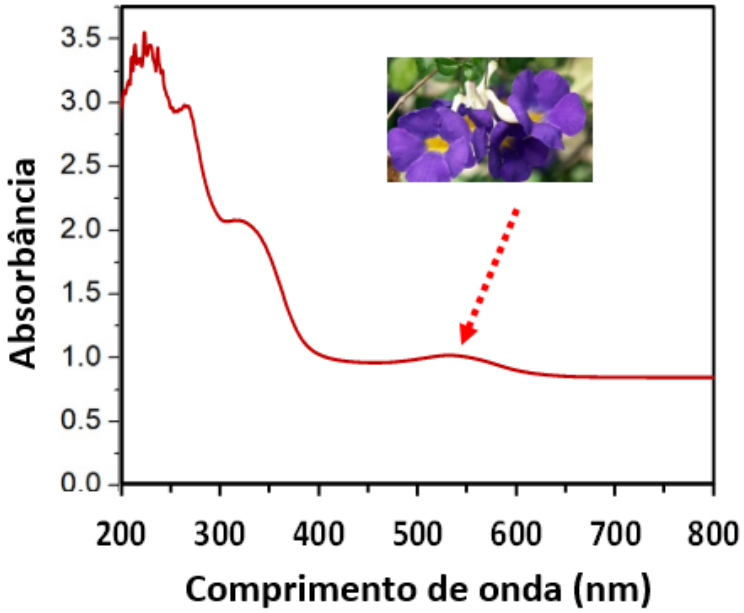


Figura 37 – Espectro de absorção UV-Vis do corante extraído da *Thunbergia erecta*.

A Figura 38 mostra o espectro de absorção do corante extraído das pétalas das flores da *Ixora Coccinea*, e mostra um pico máximo de absorção máximo de 535 nm, de forma similar a amostra anterior.

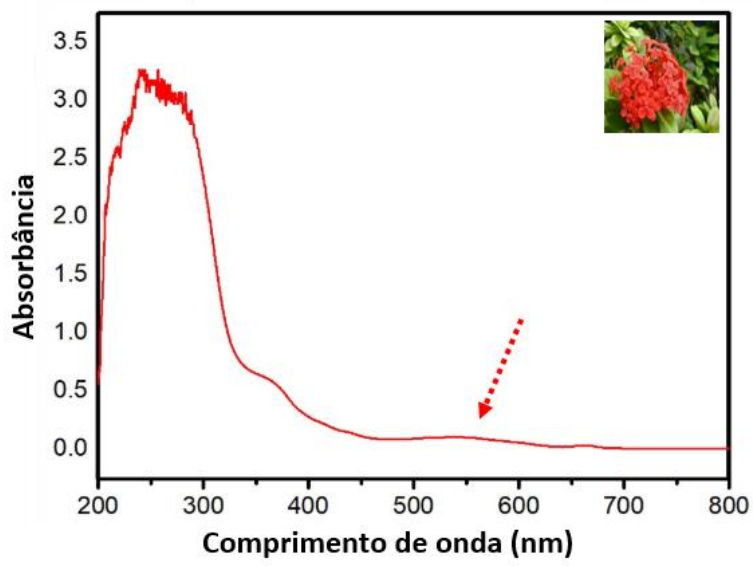


Figura 38 – Espectro de absorção UV-Vis do corante extraído da *Ixora Coccinea*.

Já a Figura 39 mostra o espectro de absorção do corante extraído das pétalas das flores da *Lantana Repens*, e o seu pico máximo de absorção em 540nm. Para o caso dessa amostra, o pico se mostrou menor, comparado com as amostras anteriores, o que pode demonstrar uma menor absorção deste corante na faixa de luz visível.

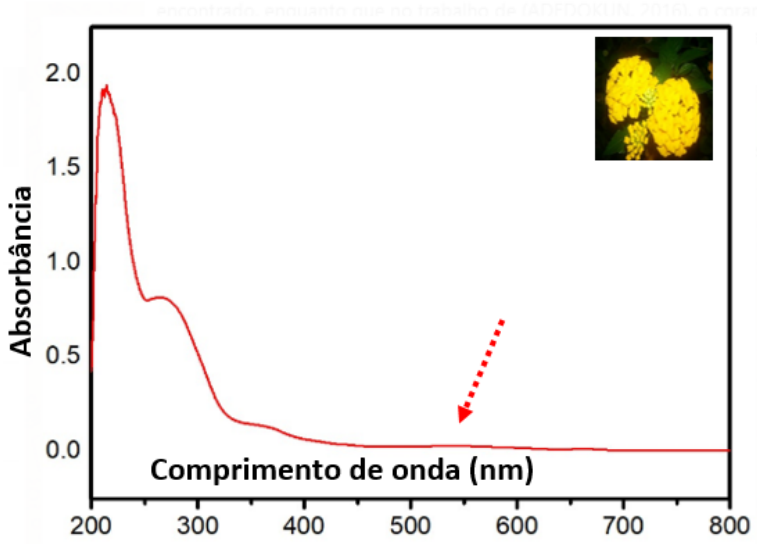


Figura 39 – Espectro de absorção UV-Vis do corante extraído da *Lantana Repens*

O pico de absorção exibido na Figura 40, proveniente do corante extraído da casca da jabuticaba, encontra-se em torno de 545nm, que pode ser devido à absorção de pigmentos presentes na antocianina.

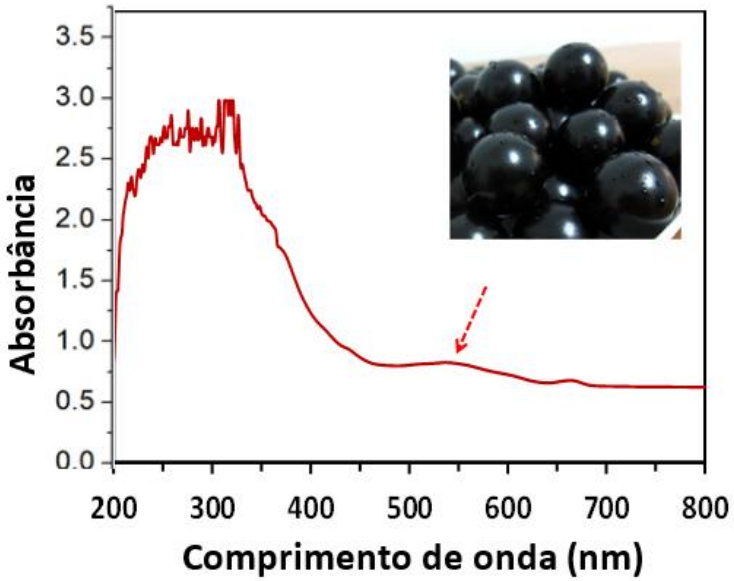


Figura 40 – Espectro de absorção UV-Vis do corante extraído da jabuticaba.

De forma similar ao corante extraído da *Lantana repens*, temos um pico suave em torno de 539nm, para o corante extraído do repolho roxo, conforme indicado na Figura 41.

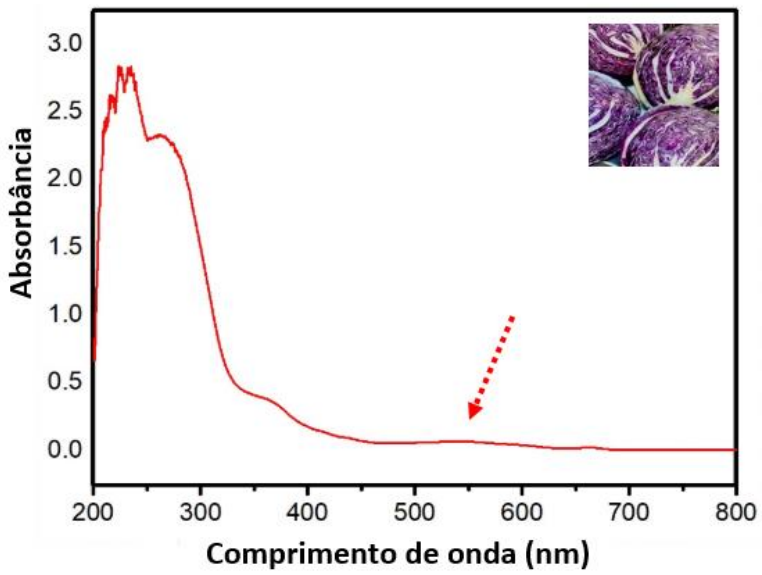


Figura 41 – Espectro de absorção UV-Vis do corante extraído do repolho roxo.

Diferentemente das outras amostras, o corante extraído da beterraba (Figura 42) mostra dois picos de absorção, em 480nm e 541nm, respectivamente, com o segundo pico similar às amostras anteriores. Já o primeiro pico indica a presença da betalaína, corante natural da beterraba (RAMAMOORTHY *et al*, 2016).

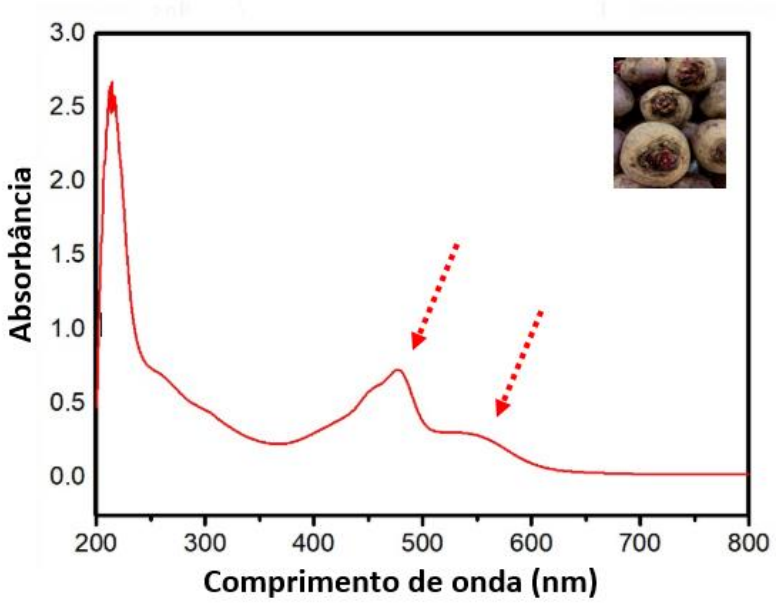


Figura 42 – Espectro de absorção UV-Vis do corante extraído da beterraba.

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica eficiente para fazer medições da capacidade de a substância transmitir, refletir ou absorver radiação do infravermelho. O infravermelho varre uma gama de frequências dos átomos de moléculas. Essas frequências são específicas para cada um deles e variam de acordo com a estrutura, composição e modo de vibração da amostra. Consegue-se com isso caracterizar fisicamente traços dos elementos presentes, identificando assim, a presença de diversos grupos funcionais na estrutura dos compostos (ISMAIL, 1997).

Na análise espectroscópica dos corantes testados (Figuras 43 a 48), pode-se identificar picos correspondentes a grupos funcionais que evidenciam a presença de antocianina nos corantes, além da presença da água (banda forte presente entre os números de onda 3000 a 3700 cm^{-1}).

Nos espectros obtidos para os diversos corantes testados, são observadas as bandas fortes nos números de onda da região próxima de 2000 a 2150 cm^{-1} e também um pico próximo a 1650 cm^{-1} (Figuras 43 a 48). Estas regiões são correspondentes aos modos vibracionais de estiramento do C-O-C e do C=C, típicos dos compostos aromáticos, tais como os flavonoides, presentes em diversos frutos e flores. Os picos de absorção nos comprimentos de onda de 1052 cm^{-1}, 1124 cm^{-1} e 1043 cm^{-1} (Figuras 44, 47 e 48) correspondem aos modos de dobramento da hidroxila (O-H), bem como a

banda presente entre os números de onda 1201cm^{-1} e 1262 cm^{-1} (Figura 46), enquanto que os picos presentes nos comprimentos de onda 1024 cm^{-1} e 1028 cm^{-1} (Figuras 43 e 46) corresponde ao modo de dobramento da carbonila (C-O). As bandas presentes nas regiões entre 1469 a 1277 cm^{-1} (Figuras 44 e 48) correspondem ao metileno simétrico (H-C-H-H). Os picos presentes próximos aos comprimentos e 2902 cm^{-1} e 1741 cm^{-1} (Figuras 43 e 47) correspondem ao modo de estiramento do C-H. Estes modos são característicos das antocianinas, revelando o potencial desse corante como um bom sensibilizador para as DSSC's.

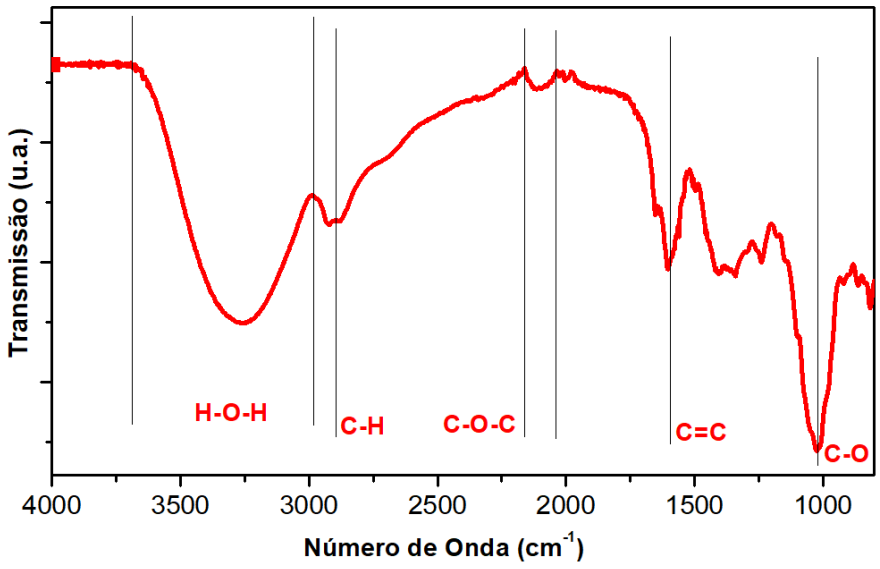


Figura 43 – Espectro no FTIR – corante *Thunbergia erecta.*

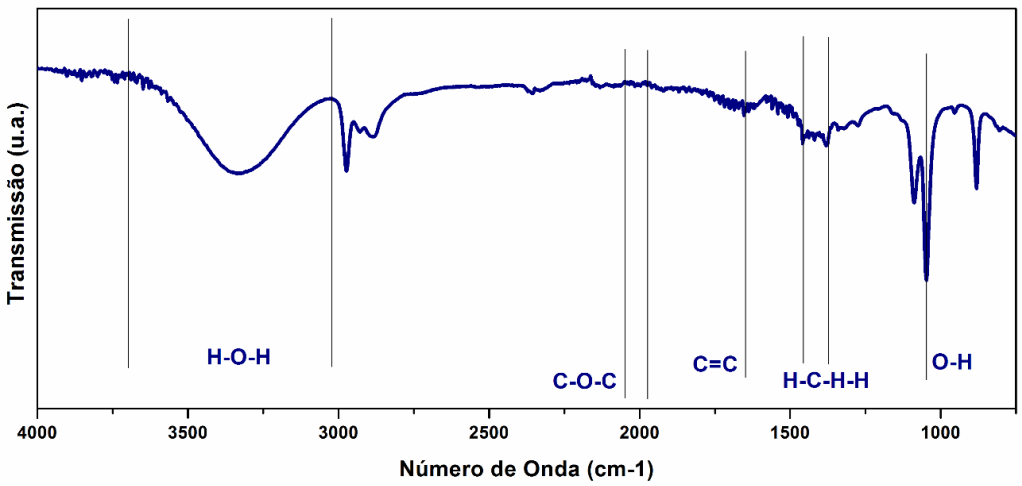


Figura 44 – Espectro no FTIR – corante *Ixora coccinea.*

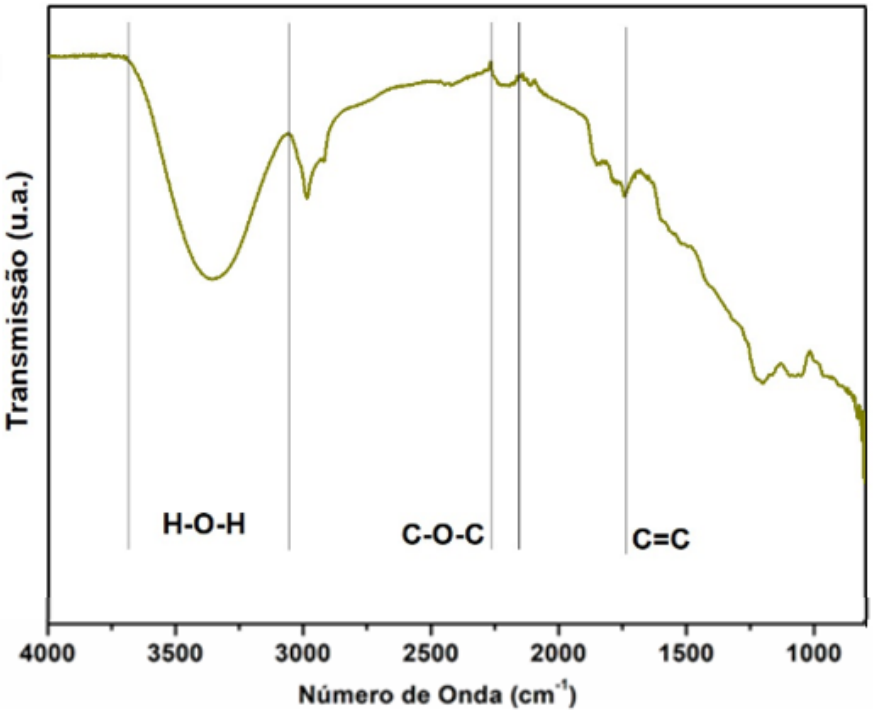


Figura 45 – Espectro no FTIR – corante *Lantana repens.*

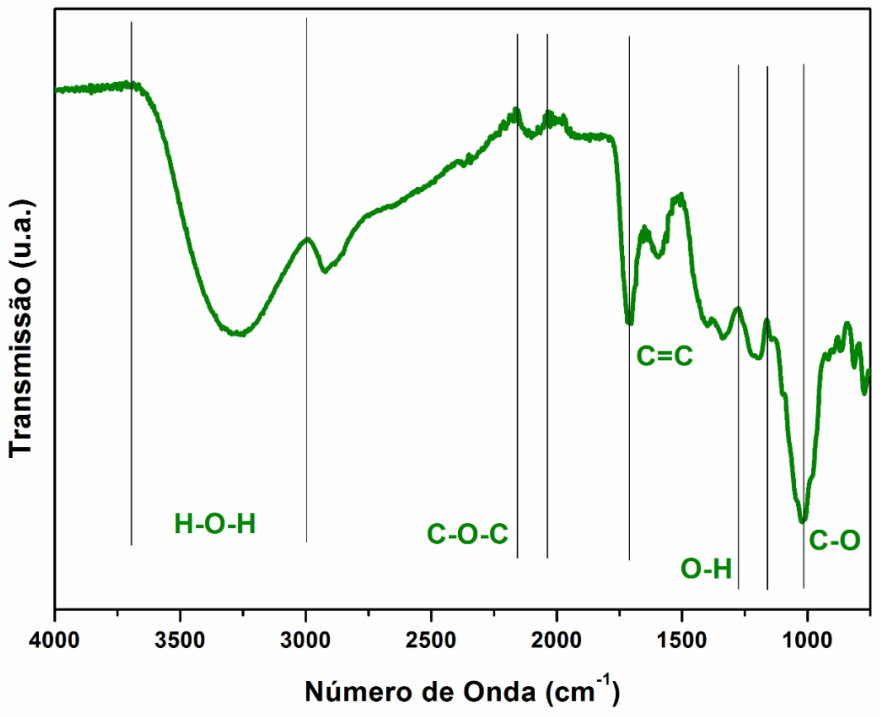


Figura 46 – Espectro no FTIR – corante jabuticaba.

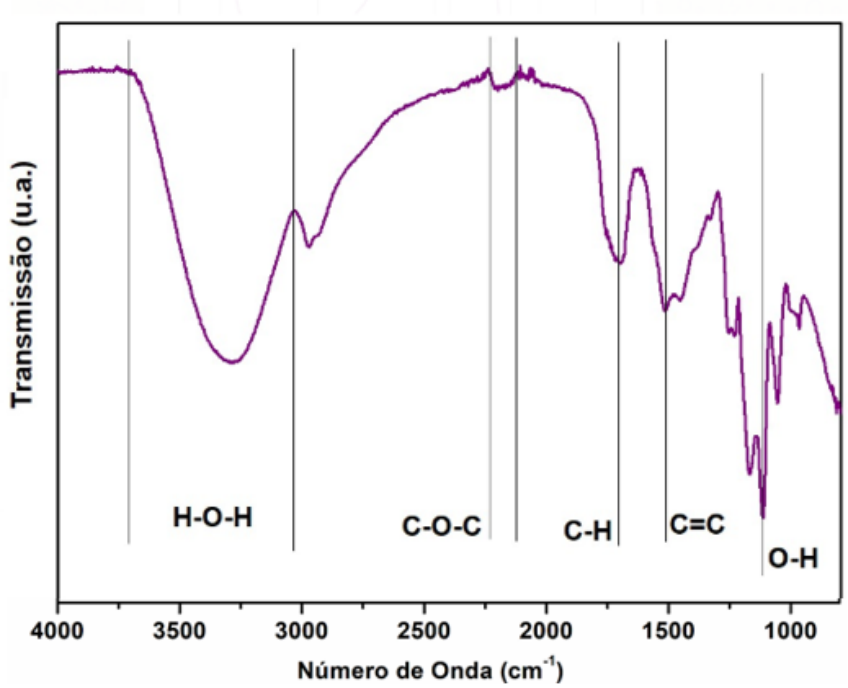


Figura 47 – Espectro no FTIR – corante repolho roxo.

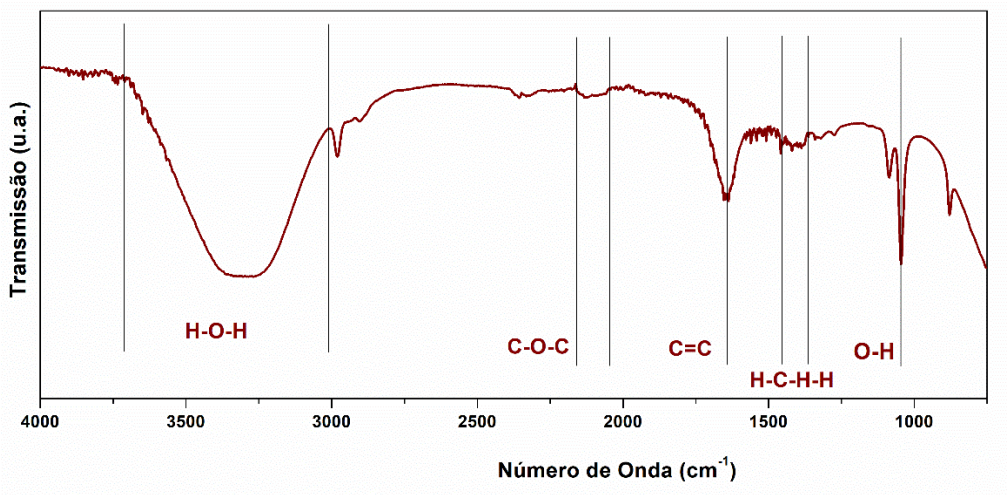


Figura 48 – Espectro no FTIR – corante beterraba.

3.3 – Performance fotovoltaica

A curva característica corrente por tensão é gerada por meio de um multi-potenciostato, associado a um simulador solar. A partir desta curva, pode-se verificar o

quão eficiente é o processo de transferência de elétrons ao longo da interface corante/semicondutor, bem como a difusão de elétrons através do catodo/eletrólito (BRITO, 2016.) A forma ideal da curva identifica o fator de preenchimento (*Fill Factor* - FF), de modo que a potência máxima, produto entre corrente e tensão máximas, seja também o valor mais próximo do produto da corrente de curto-circuito (Isc) pela tensão de circuito aberto (Voc), conforme pode ser visto nas Equações (2) e (3).

$$P_{MAX} = I_{MP} \times V_{MP} \tag{2}$$

$$P_{MAX} \sim I_{SC} \times V_{OC} \tag{3}$$

A tensão de circuito aberto Voc é a máxima tensão gerada pelo dispositivo fotovoltaico, e pode ser obtida experimentalmente medindo-se a tensão nos terminais de uma célula sem carga, sob determinadas condições de temperatura e radiação incidentes. A corrente de curto-circuito (Isc) é a máxima corrente que a célula solar pode fornecer, e pode ser obtida curto-circuitando os terminais da célula e medindo a corrente que flui através do dispositivo. A Figura 49 ilustra as curvas de corrente *versus* tensão e potência *versus* tensão ideais.

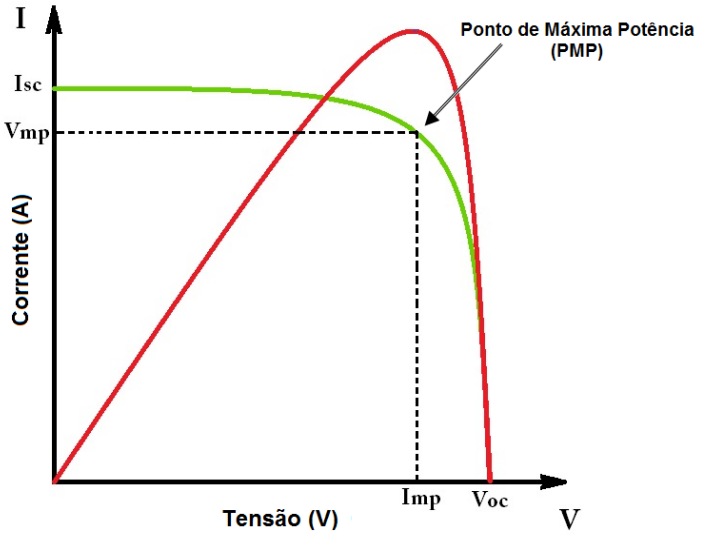


Figura 49 – Curvas de corrente versus tensão e potência versus tensão ideais (SAMPAIO *et al*, 2016).

A curva I-V pode ser obtida através do multi-potenciostato, que simula a variação de corrente e tensão dentro de um range de valores definidos pelo usuário, determinando-se assim os seus valores máximos e mínimos, bem como o ponto de

máxima potência. Experimentalmente esta curva pode ser obtida utilizando-se um potenciômetro como carga associada ao circuito, e assim variando-se a impedância do sistema, a fim de verificar os valores de corrente e tensão obtidos.

Observando-se a curva I-V podemos ver que a corrente inicialmente é constante, independente da tensão. Isto indica que todos os elétrons injetados na banda de condução do material semicondutor estão sendo coletados (corrente de curto circuito). Conforme a tensão aumenta, a partir de certo momento ocorre a saturação do eletrólito, e consequentemente, a difusão diminui e as recombinações aumentam exponencialmente, assim como a quantidade de elétrons na banda de condução, até que as velocidades de injeção e recombinação se igualam, não havendo, portanto, corrente; neste ponto a tensão é máxima (tensão de circuito aberto).

O quanto mais a curva I x V se aproxima de um retângulo, maior será o fator de preenchimento (*Fill Factor* – FF), parâmetro importante para determinar a eficiência de conversão de uma célula solar (n). O FF pode ser determinado pela relação entre a potência máxima (P_{MAX}) e o produto entre Voc e Isc. Os valores de FF e η podem ser definidos pelas Equações (4) e (5).

$$FF = \frac{I_{MP} \times V_{MP}}{I_{SC} \times V_{OC}} \tag{4}$$

$$\eta = \frac{I_{SC} \times V_{OC}}{A \times G} \times 100\% = \frac{P_{MAX}}{P_{IN}} \times 100\% \tag{5}$$

Onde A (m^2) é a área do dispositivo e G (W/m^2) é a irradiância solar incidente sobre o mesmo.

Sendo assim, de modo a comparar os diferentes métodos de deposição utilizados, foram montadas duas células utilizando o mesmo corante, porém com diferentes modos de deposição dos anodos. O corante escolhido para esse experimento foi a jabuticaba. Em uma das células o método de deposição utilizado foi o *doctor blade*, enquanto na outra foi utilizado o método *spin coating*. Os dados obtidos estão indicados na Tabela 1.

Tabela 1 – Performance fotovoltaica para diferentes métodos de deposição.

Método de deposição	Jsc (mA/cm²)	Voc (V)	FF	η (%)
Doctor blade	0,23	0,35	0,23	0,08
Spin coating	0,38	0,41	0,29	0,13

Como visto na Tabela 1, a densidade de corrente de curto-circuito (Jsc) aumenta de 0,23 a 0,38mA/cm² quando o filme fino de TiO_2 é feito utilizando as técnicas *doctor blade* e *spin coating*, respectivamente. Além disso, a tensão em circuito aberto (Voc) e o fator de preenchimento (FF) aumentaram gradualmente no fotoanodo de TiO_2 em que o método de deposição utilizado foi o *spin coating*, indicando assim que o segundo método é mais eficaz, o que pode ser confirmado pelos valores gerais de eficiência (0,08% para o método *doctor blade* e 0,13% para o método *spin coating*). Essa melhoria pode ser relacionada à quantidade de antocianina adsorvida na superfície do filme fino de TiO_2 depositado pelo método *spin coating*. A Figura 50 ilustra as curvas de densidade de corrente por tensão (J-V) para ambos os métodos de deposição utilizados.

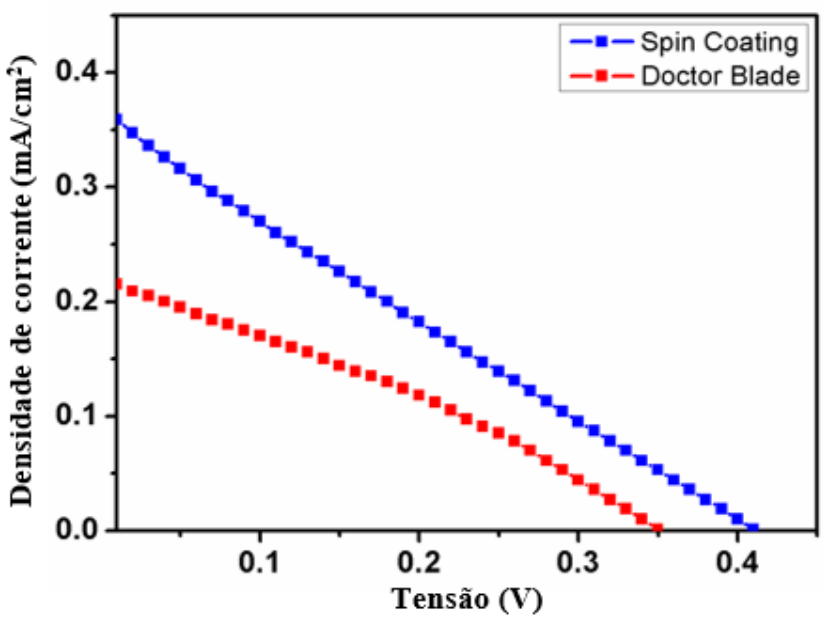


Figura 50 – Comparação entre a performance fotovoltaica de DSSC's à base de jabuticaba, para os métodos de deposição spin *coating* e *doctor blade.*

Uma vez confirmada a utilização da técnica *spin coating* na deposição dos fotoanodos, foi possível verificar a melhor espessura dos filmes fabricados, através da construção de células com corante à base das pétalas extraídas das flores *Thunbergia erecta*, com quatro valores de espessuras diferentes, relativos ao número de camadas de TiO_2 que foram depositadas. Os dados de performance fotovoltaica estão demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Performance fotovoltaica para eletrodos de TiO_2 de múltiplas camadas.

Número de camadas	Espessura (μm)	Jsc (mA/cm²)	Voc (V)	FF	η (%)
1	3,0	0,19	0,56	0,34	0,22
2	5,5	0,27	0,55	0,40	0,37
3	7,5	0,25	0,54	0,32	0,26
4	15,0	0,15	0,50	0,42	0,19

Conforme pode ser visto na Tabela 2, a densidade de corrente de curto-circuito (Jsc) aumenta de 0,19mA/cm² para 0,27mA/cm² quando a espessura do filme de TiO_2 aumenta de 3,0 para 5,5μm e começa a diminuir quando a espessura do filme aumenta de 7,5 para 15,0μm. A tensão de circuito aberto (Voc) diminui gradualmente à medida que a espessura do fotoanodo de TiO_2 aumenta. O resultado indica que a taxa de recombinação no filme aumenta com o aumento da espessura da camada, no fotoanodo de TiO_2. Este efeito é possivelmente causado pelo aumento da distância do processo de transporte por difusão dos fotoelétrons para o eletrodo, o que aumentaria as possibilidades de recombinação (TRACTZ *et al*, 2019).

Conforme pode ser observado através das curvas J-V (Figura 51) e na Tabela 2, os maiores valores de densidade de corrente de curto-circuito, fator de preenchimento e eficiência foram encontrados no eletrodo de duas camadas, com espessura média de 5,5μm, indicando que, para os eletrodos de TiO_2, utilizando o processo de deposição por *spin coating*, seria esta a espessura otimizada, que garantiria a melhor eficiência de conversão do dispositivo.

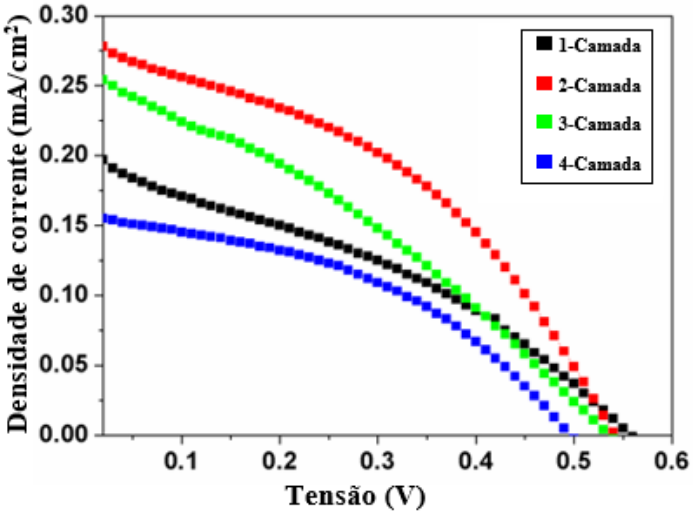


Figura 51 – Curva J-V para fotoanodo de TiO_2 em diferentes espessuras.

Geralmente, três fatores principais influenciam na densidade de corrente das DSSC's: a quantidade de elétrons foto-excitados, que é diretamente influenciada pela capacidade de adsorção de moléculas de corante; a taxa de recombinação na interface do corante/TiO_2 ou TiO_2/eletrólito e a propriedade redox de I^-/I_3^- no eletrólito (TSAI *et al,* 2013). Desta maneira, um fotoanodo de camada fina precisa produzir uma grande área superficial, de modo a melhorar a adsorção de moléculas de corante na superfície do eletrodo. Portanto, uma espessura exata do fotoanodo de filme fino captura luz extra para produzir mais elétrons foto-excitados. No entanto, os elétrons devem ser transportados para o substrato de ITO sem recombinação nas interfaces corante/fotoanodo ou fotoanodo/eletrólito e, portanto, o comprimento da difusão de elétrons também é um ponto importante que precisa ser considerado (TSAI *et al*, 2013).

Embora um fotoanodo mais fino aprimore a geração de elétrons foto-excitados, um comprimento adequado de difusão de elétrons é necessário para o transporte de elétrons foto-excitados gerados no filme semicondutor. Assim, o processo de difusão mais eficiente ao longo do filme do fotoanodo é realizado pela conjunção de dois fatores principais: tamanho da área superficial e espessura do fotoanodo, resultando em um comprimento estendido do caminho de difusão do elétron ao longo do filme (MAITANI, 2017).

Em um eletrodo de duas camadas, a primeira camada, mais próxima do substrato TCO, possui nanopartículas da ordem de 20nm, o que proporciona ao filme uma grande área superficial, ou seja, é nesta camada na qual a maior porção de corante é adsorvida. A segunda camada, depositada sobre a primeira, é utilizada como uma camada de espalhamento da luz, fazendo com que fótons que não foram absorvidos reincidam sobre a área ativa da célula, gerando assim uma maior quantidade de elétrons.

Uma vez definidos o óxido semicondutor a ser utilizado (dióxido de titânio), o processo de deposição do mesmo (*spin coating*) e o número de camadas de deposição (2 camadas), foram então fabricadas DSSC's para seis diferentes corantes, utilizando as pétalas das flores *Thunbergia erecta*, *Ixora coccinea* e *Lantana repens*, a casca de jabuticaba, repolho roxo e beterraba. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos nesse trabalho, comparando com DSSC's sensibilizadas por outros corantes naturais encontrados na literatura.

Tabela 3 – Performance fotovoltaica para diferentes corantes naturais.

Corante	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	η (%)	Referência
Beterraba	0,07	0,48	0,40	0,10	Este trabalho
Thunbergia erecta	0,27	0,55	0,40	0,37	Este trabalho
Ixora coccinea	0,36	0,38	0,24	0,34	Este trabalho
Lantana repens	0,40	0,48	0,40	0,48	Este trabalho
Jabuticaba	0,38	0,42	0,23	0,40	Este trabalho
Repolho roxo	0,20	0,63	0,22	0,31	Este trabalho
Saraca asoca	0,29	0,51	0,65	0,09	(MURRYA *et al*, 2016)
Lithospermum	0,14	0,33	0,58	0,03	(DE VASCONCELOS FEITOSA *et al* ,2016)
Coccinia grandis	0,24	0,64	0,49	0,08	(SHANMUGAM *et al*, 2013)

Jasmim	0,94	0,50	0,49	0,30	(SHANMUGAM *et al*, 2013)
Berberis integerrima	0,004	0,56	0,53	0,01	(HAMADANIAN, *et al*, 2014)
Salvia sclarea	0,10	0,37	0,54	0,02	(HAMADANIAN, *et al*, 2014)
Ophiopogon japonicus	0,56	0,47	0,67	0,18	(DESILVA *et al*, 2017)
Amora chilena	0,37	0,43	0,50	0,14	(LEYRER *et al*, 2016)

A Figura 52 mostra a curva I-V gerada através de uma DSSC sensibilizada pelo corante *Thunbergia erecta*, onde pode-se observar uma curva próxima à ideal, com bom fator de preenchimento, o que está relacionado a uma melhor distribuição de elétrons. Entretanto, os valores de corrente de curto circuito são baixos, fazendo com que, consequentemente, a eficiência do dispositivo seja diminuída. Entretanto, o corante se mostra adequado para o uso em DSSC's, conforme pode-se comparar com os valores da Tabela 3.

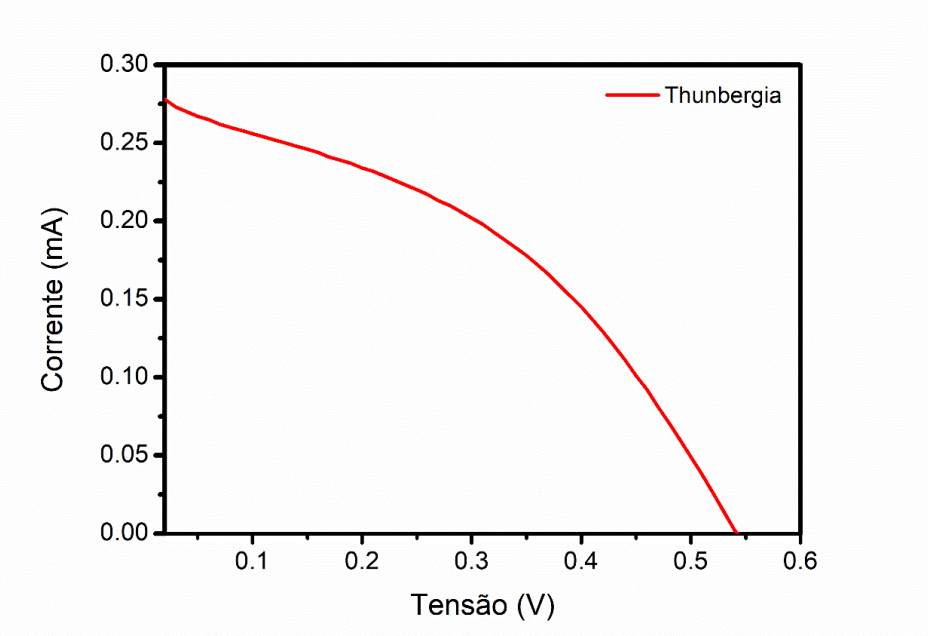


Figura 52 – Curva I-V de uma DSSC sensibilizada pelo corante da *Thunbergia erecta.*

Já a Figura 53 mostra a curva I-V obtida através de uma DSSC sensibilizada pelo corante *Ixora coccinea*, e também apresentou boa eficiência, apesar do baixo fator de preenchimento. Estes valores podem ser elevados otimizando a presença do eletrólito, uma vez que um baixo fator de preenchimento indica deficiência no transporte de elétrons fotoexcitados.

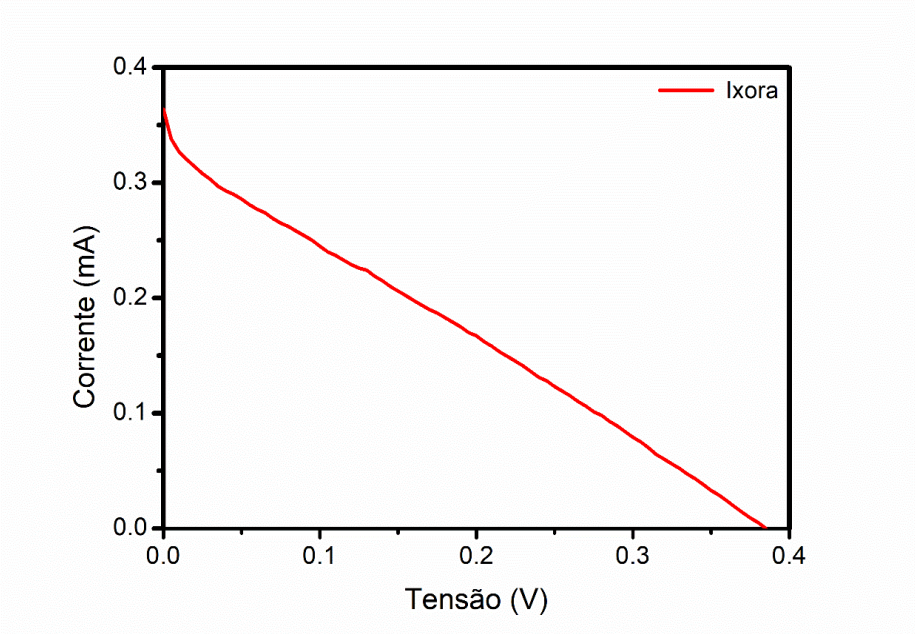


Figura 53 – Curva I-V de uma DSSC's sensibilizada pelo corante da *Ixora coccinea.*

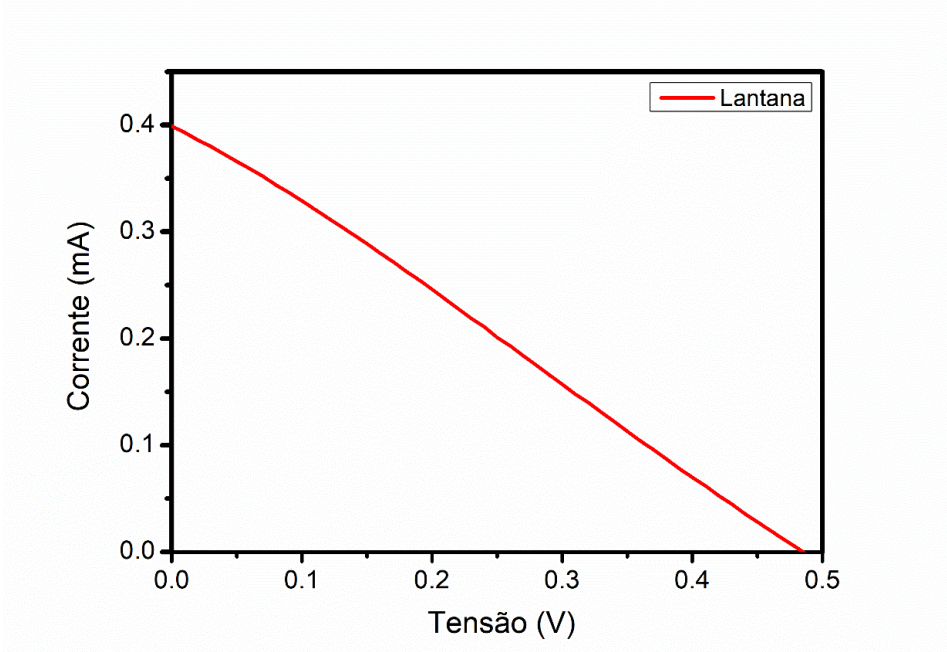


Figura 54 – Curva I-V de uma DSSC sensibilizada pelo corante da *Lantana repens.*

Dentre os corantes analisados, os melhores resultados de eficiência foram obtidos através da amostra com corante extraído da *Lantana repens*, conforme indica a sua curva I-V (Figura 54), uma vez que essa amostra possui os maiores valores de corrente e fator de impacto, tornando este corante bastante aplicável para aplicações em

O corante gerado a partir da jabuticaba, de acordo com a Figura 55, também apresentou resultados satisfatórios, com bom valor de corrente de curto-circuito. Aumentando-se o fator de preenchimento deste dispositivo poderá trazer resultados ainda melhores, indicando o caráter promissor deste corante.

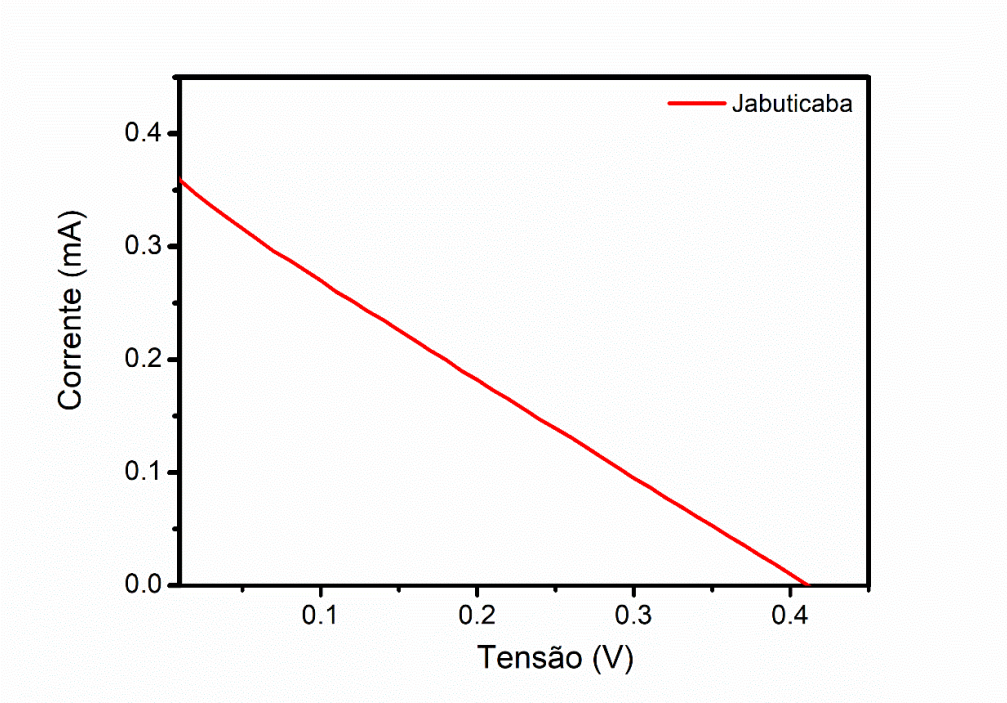


Figura 55 – Curva I-V de uma DSSC sensibilizada pelo corante da jabuticaba.

Já o corante obtido através do repolho roxo, indicado na Figura 56, apresentou valores baixos de corrente de curto-circuito e fator de preenchimento. Conforme pôde-se verificar através do espectro UV-Vis (Figura 40), este corante apresentou baixa absorção no espectro visível. Este fato pode ter sido devido a falhas na extração do corante e durante a sensibilização do anodo, causando assim a diminuição da quantidade de fotoelétrons excitados, e consequentemente, causando diminuição da corrente gerada no dispositivo.

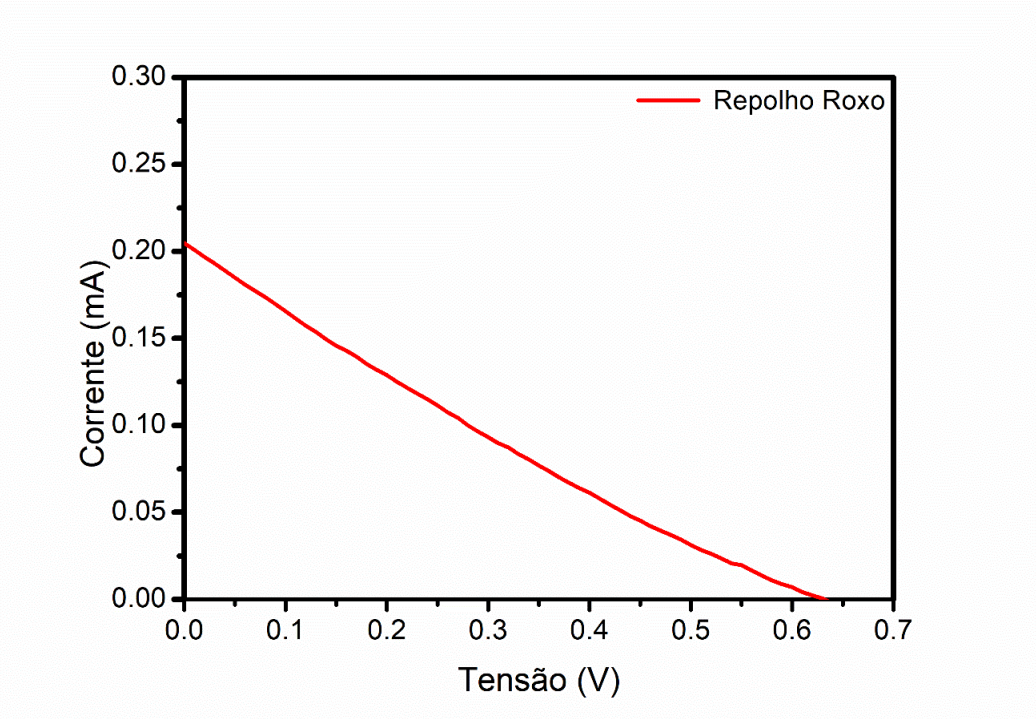


Figura 56 – Curva I-V de uma DSSC sensibilizada pelo corante do repolho roxo.

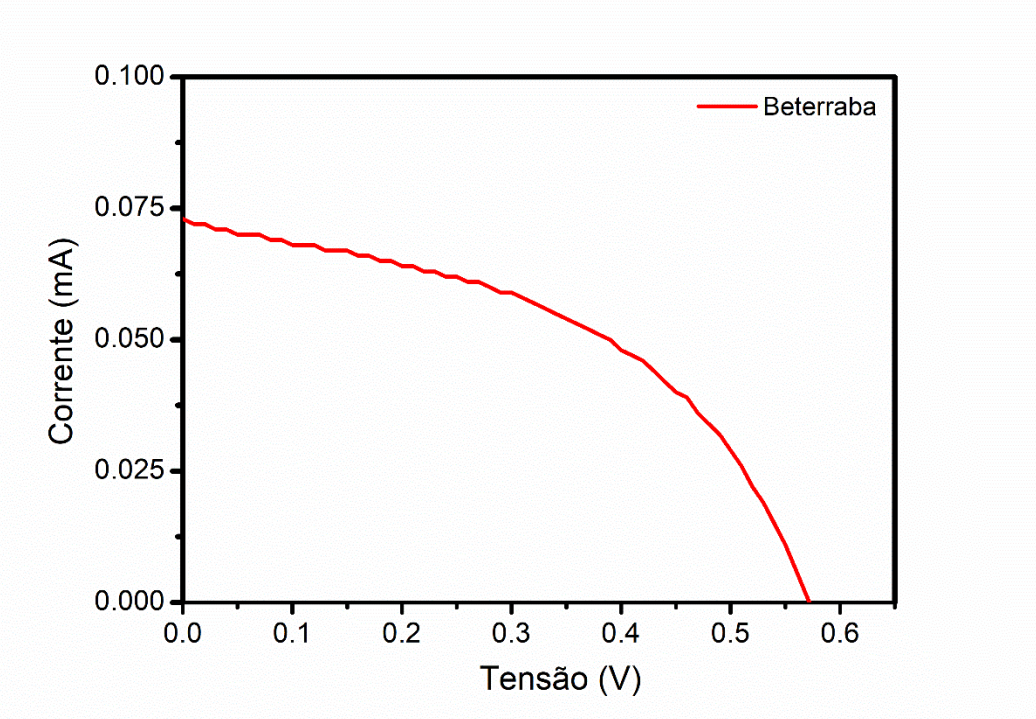


Figura 57 – Curva I-V de uma DSSC sensibilizada pelo corante da beterraba.

O corante extraído da beterraba (Figura 57) apresentou os piores valores de eficiência, uma vez que o valor de corrente de curto-circuito foi o mais baixo encontrado entre os corantes analisados, o que pode ser atribuído à ocorrência de recombinações de carga, aprisionamento de cargas na superfície do óxido semicondutor ou distribuição ineficiente de elétrons na interface corante/TiO_2 e eletrólito/TiO_2.

De uma maneira geral, todos os corantes analisados, foram satisfatoriamente sintetizados e aplicados nas DSSC's. A Tabela 3, que mostra os resultados comparados com a literatura, indica resultados similares entre diversos corantes. Já os corantes extraídos da *Lantana repens*, *Thunbergia erecta* e jabuticaba, apresentaram valores de eficiência superiores aos corantes comparados da literatura, o que indica que os métodos utilizados para a fabricação das DSSC's foram eficientes. A Figura 58 ilustra as curvas I-V dos diversos corantes testados.

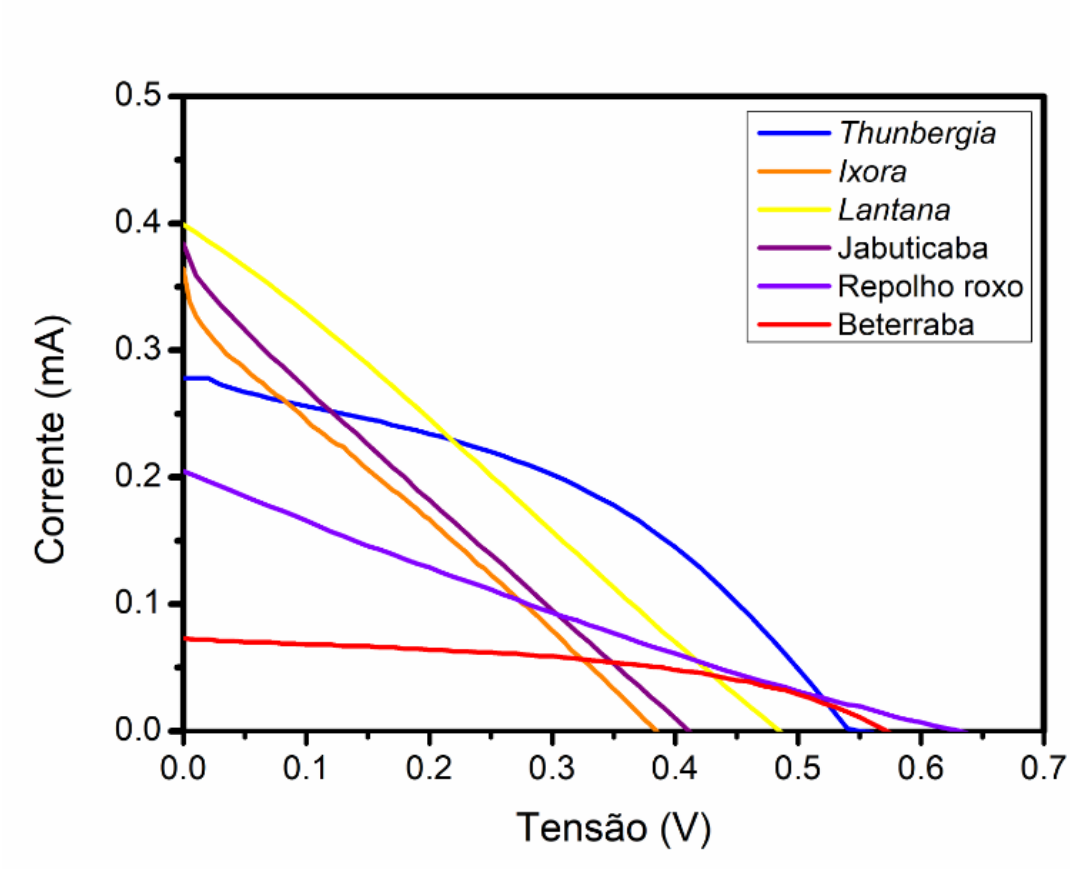


Figura 58 – Curvas I-V de DSSC's sensibilizadas por corantes naturais.

Já a Tabela 4 mostra a comparação entre alguns corantes encontrados na literatura, e que foram utilizados neste trabalho. Pode-se observar os valores de

eficiência foram similares em ambos os casos, para o corante extraído da beterraba crua (0,10 e 0,12%, respectivamente). Já a beterraba cozida se mostrou mais eficiente (0,23%). Em relação aos valores de Voc e Jsc, sobre o corante extraído da jabuticaba, podemos notar que o trabalho encontrado na literatura (SONAI et al, 2015), apresentou valor de Jsc similar aos valores experimentais (0,40 e 0,38mA/cm², respectivamente), porém a eficiência encontrada neste trabalho foi superior (0,40 e 0,21%). Podemos observar também que em ADEDOKUN, 2016, o corante *Ixora macrothyrsa* apresentou valor de Voc similar ao encontrado neste trabalho (0,40 e 0,38V), porém os valores de Jsc foram muito maiores (1,31 e 0,36mA/cm²).

Tabela 4 – Comparação de performance fotovoltaica para diferentes corantes naturais.

Corante	Jsc (mA/cm²)	Voc (V)	FF	η (%)	Referência
Beterraba crua	0,07	0,48	0,40	0,10	Este trabalho
Ixora coccinea	0,36	0,38	0,24	0,34	Este trabalho
Jabuticaba	0,38	0,42	0,23	0,40	Este trabalho
Ixora macrothyrsa	1,31	0,40	0,57	0,30	(ADEDOKUN, *et al*, 2016)
Jabuticaba	0,40	0,51	0,37	0,21	(SONAI *et al*, 2015)
Beterraba Crua	0,50	0,46	0,52	0,12	(SONAI *et al*, 2015)
Beterraba Cozida	0,67	0,56	0,60	0,23	(SONAI *et al*, 2015)

3.4 – Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é uma técnica bastante eficiente para a caracterização das DSSC's, uma vez que estas são dispositivos baseados na interação entre diferentes materiais, em um sistema eletroquímico. O EIS é capaz de

medir impedâncias em uma faixa de frequência entre poucos mHz e alguns MHz (WANG *et al*, 2005), permitindo-se assim identificar e estudar as impedâncias internas associadas às células solares fabricadas.

Os sinais de impedância podem estar relacionados à resistência interna do filme condutor do substrato (filme ITO), transferência de cargas do catodo, transporte de elétrons na interface do anodo (interface entre o óxido semicondutor, o corante e o eletrólito) e também a identificação dos processos de difusão no eletrólito, de modo que a soma de todas essas resistências internas resulta na resistência interna total do dispositivo (SARKER *et al*, 2013).

A medida de espectroscopia de impedância consiste basicamente em variar as frequências de perturbação de potencial, mantendo a amplitude e potencial DC fixos, enquanto se mede o sinal senoidal decorrente desta perturbação. Para cada frequência são calculados o módulo, fase, e partes real e imaginária do elemento de impedância, e a partir daí são gerados os Diagramas de Nyquist (parte real *versus* a parte imaginária de impedância) e Bode (frequência *versus* a módulo e frequência *versus* a fase de impedância), conforme pode ser visto na Figura 59.

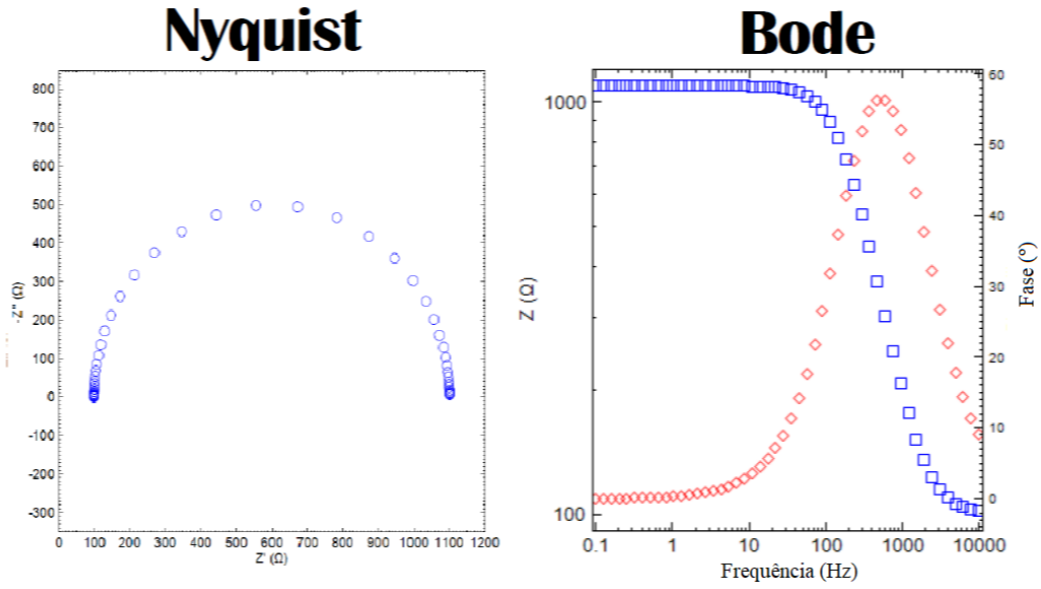


Figura 59 – Diagrama de resposta - Nyquist e Bode (adaptado de FRABEGAT-SANTIAGO, 2017).

Sendo assim, aplica-se um potencial DC no dispositivo (normalmente são

utilizados como referência 0 V, a tensão de circuito aberto (Voc) ou a tensão no ponto de máxima potência (V_{MP}). Este valor de potencial é então perturbado em uma determinada amplitude e os dados são convertidos para o domínio da frequência através de uma FFT (Transformada Rápida de Fourier).

Uma das formas de demonstrar os processos eletroquímicos associados às DSSC's é através do modelo de linha de transmissão, conforme pode-se verificar na Figura 60. A principal vantagem deste método sua capacidade de representar fases com diferentes condutividades (eletrodos e eletrólito), que podem ser interconectadas por elementos dentro da própria linha de transmissão, ou mesmo representar o transporte iônico ou eletrônico no interior do eletrodo.

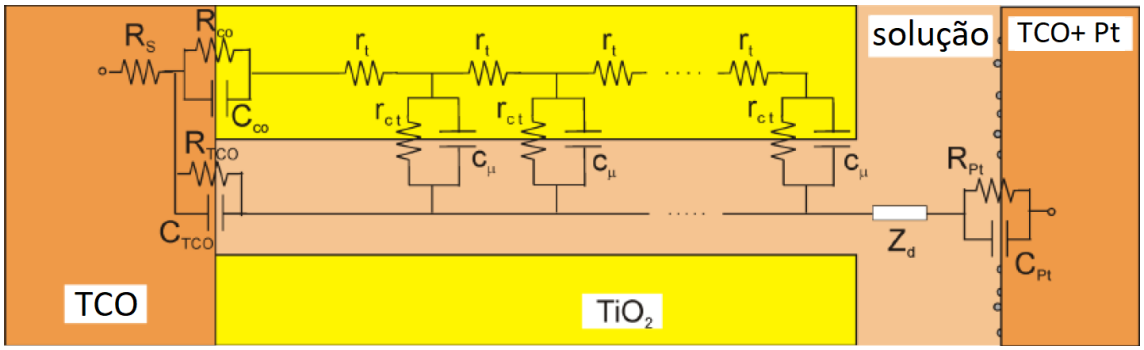


Figura 60 – Modelo de linha de Transmissão (adaptado de FRABEGAT-SANTIAGO, 2017).

Sendo assim, foram gerados os espectros de impedância das amostras de DSSC's sensibilizadas pelo corante extraído da *Thunbergia erecta*, que foi escolhido entre os corantes disponíveis para a realização desse estudo, e cujos anodos utilizaram o TiO_2 como óxido semicondutor, de uma a quatro camadas de deposição, utilizando o método *spin coating*, de maneira a investigar as propriedades elétricas e eletroquímicas das interfaces dos fotoanodos.

Geralmente nas DSSC's os Diagramas de Nyquist para resposta em frequência consistem em dois ou três semicírculos, em função das suas relações de interface entre a solução e os eletrodos (VAN DE LAGEMAAT; PARK; FRANK, 2000). A resposta de alta frequência é devida à resistência de transferência de carga na interface contra eletrodo / eletrólito, enquanto que as regiões de média frequência correspondem ao

transporte e transferência de elétrons na interface TiO_2 / corante / eletrodo. A região de baixa frequência refere-se ao componente de Warburg no processo de difusão de I^- / I_3^- no eletrólito (SIGDEL *et al*, 2015).

Uma das maneiras de interpretar os espectros é através da análise por circuitos equivalentes. Neste método é possível determinar-se um circuito que equivalha ao sistema eletroquímico estudado, e realizar então um ajuste (*fitting*) do circuito teórico, com os dados experimentais, gerando novas curvas de resposta em frequência. A Figura 61 mostra o circuito equivalente obtido para as quatro amostras, onde teoricamente cada elemento RC representaria um semicírculo gerado no Diagrama de Nyquist.

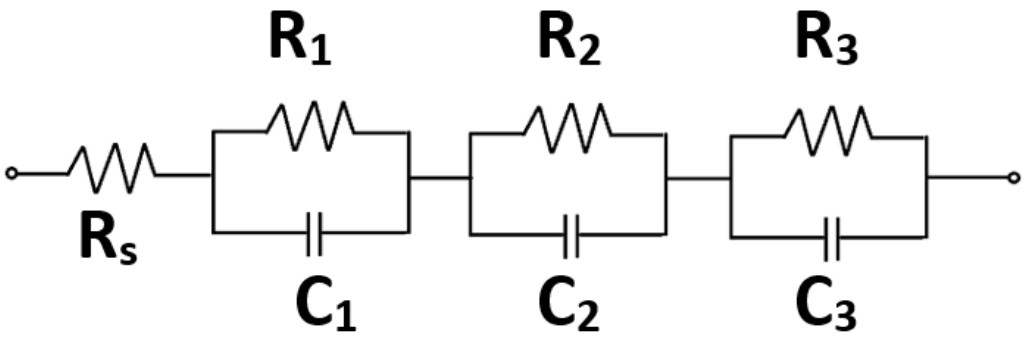


Figura 61 – Circuito equivalente correspondente às DSSC's sensibilizadas pelo corante *Thunbergia erecta* em diferentes camadas.

Uma vez montado o circuito equivalente, os parâmetros de impedância podem então ser determinados, conforme indicados na Tabela 5, bem como os erros associados a cada parâmetro (Tabela 6).

Tabela 5 – Parâmetros de impedância para fotoanodos de TiO_2 de diferentes camadas sensibilizados pela *Thunbergia erecta*

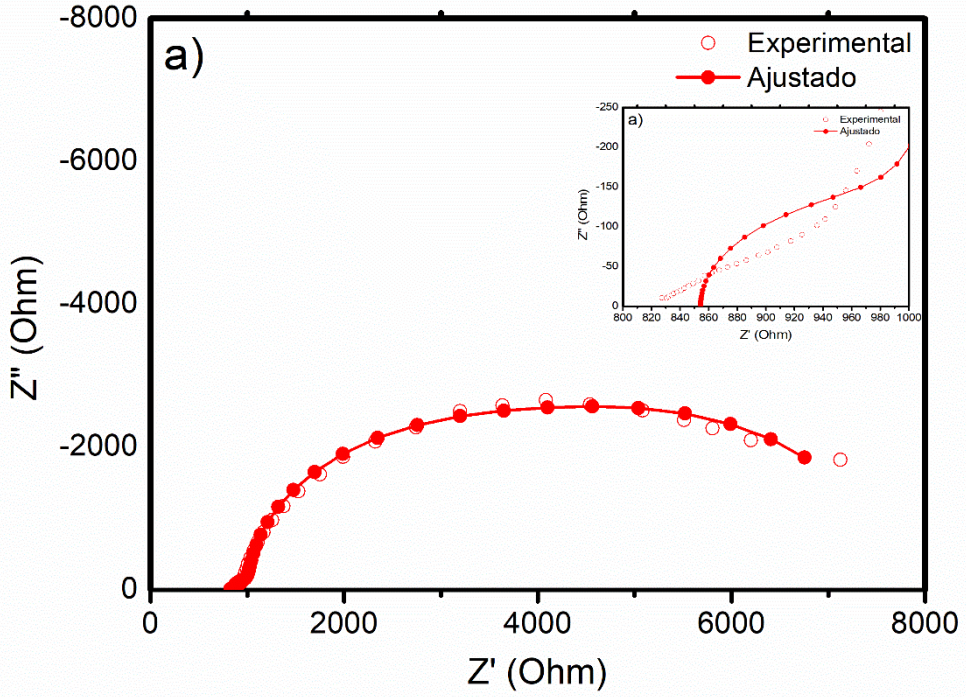
Camadas	R_s (Ω)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	R_3 (Ω)	C_1 (μF)	C_2 (μF)	C_3 (μF)
1	854,40	155,70	3060	3537	16,40	16,40	63,84
2	923,10	179,10	2223	1173	5,67	5,67	49,92
3	943,30	208,80	2599	1219	8,87	8,87	5,09
4	735,30	113,80	3630	3525	12,47	12,47	61,61

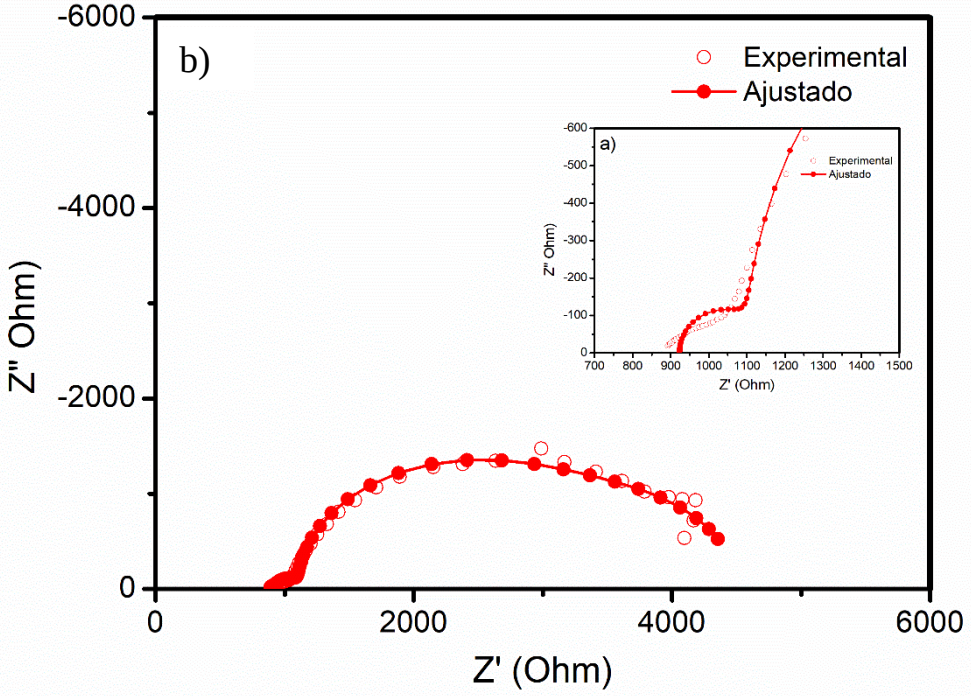
Tabela 6 – Erros associados aos parâmetros de impedância para fotoanodos de TiO_2 de diferentes camadas sensibilizados pela *Thunbergia erecta*

Camadas	R_s (%)	R_1 (%)	R_2 (%)	R_3 (%)	C_1 (%)	C_2 (%)	C_3 (%)
1	33,57	21,28	17,53	72,48	14,86	71,05	34,57
2	54,29	66,54	50,90	30,38	54,05	33,59	14,43
3	55,41	33,54	26,03	11,38	26,37	12,59	49,82
4	50,10	21,17	20,61	16,03	20,76	13,62	9,62

A Figura 62 mostra os diagramas de Nyquist para as quatro amostras, e conforme pode-se observar, eles contêm dois semicírculos: o semicírculo menor na região de alta frequência é atribuído à resistência de transferência de carga (R_1) para o contra eletrodo (Pt / eletrólito) e o semicírculo maior na faixa de baixas frequências está relacionado ao transporte de carga na resistência da interface TiO_2 / eletrólito adsorvido pelo corante (R_2). A resistência serial ou resistência da solução (R_S) corresponde à resistência atribuída ao eletrólito e o substrato de ITO, enquanto que R_3 é atribuída à difusão no eletrólito.

Na Tabela 5, pode-se verificar que os valores da resistência de transferência de carga (R_2) diminuem com o aumento da espessura do filme de TiO_2 de 3,0 para 5,5µm (uma camada para duas camadas), porém tornam ao aumentar quando a espessura do filme aumenta de 5,5µm (duas camadas) a 15µm (quatro camadas). Desta maneira, pode-se verificar que os menores valores de resistência à transferência de carga levam aos maiores valores de Jsc e eficiência, conforme indicado na (Tabela 2), confirmando-se assim a espessura ideal dos filmes de TiO_2 testados (5,5 µm, 2 camadas).


a)
Experimental
Ajustado
-8000
-6000
-4000
-2000
0
Z'' (Ohm)
0
2000
4000
6000
8000
Z' (Ohm)
a)
Experimental
Ajustado
-250
-200
-150
-100
-50
0
Z' (Ohm)
800
820
840
860
880
900
920
940
960
980
1000
Z' (Ohm)


b)
Experimental
Ajustado
-6000
-4000
-2000
0
Z'' Ohm)
0
2000
4000
6000
Z' (Ohm)
a)
Experimental
Ajustado
-600
-500
-400
-300
-200
-100
0
Z'' Ohm)
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
Z' (Ohm)

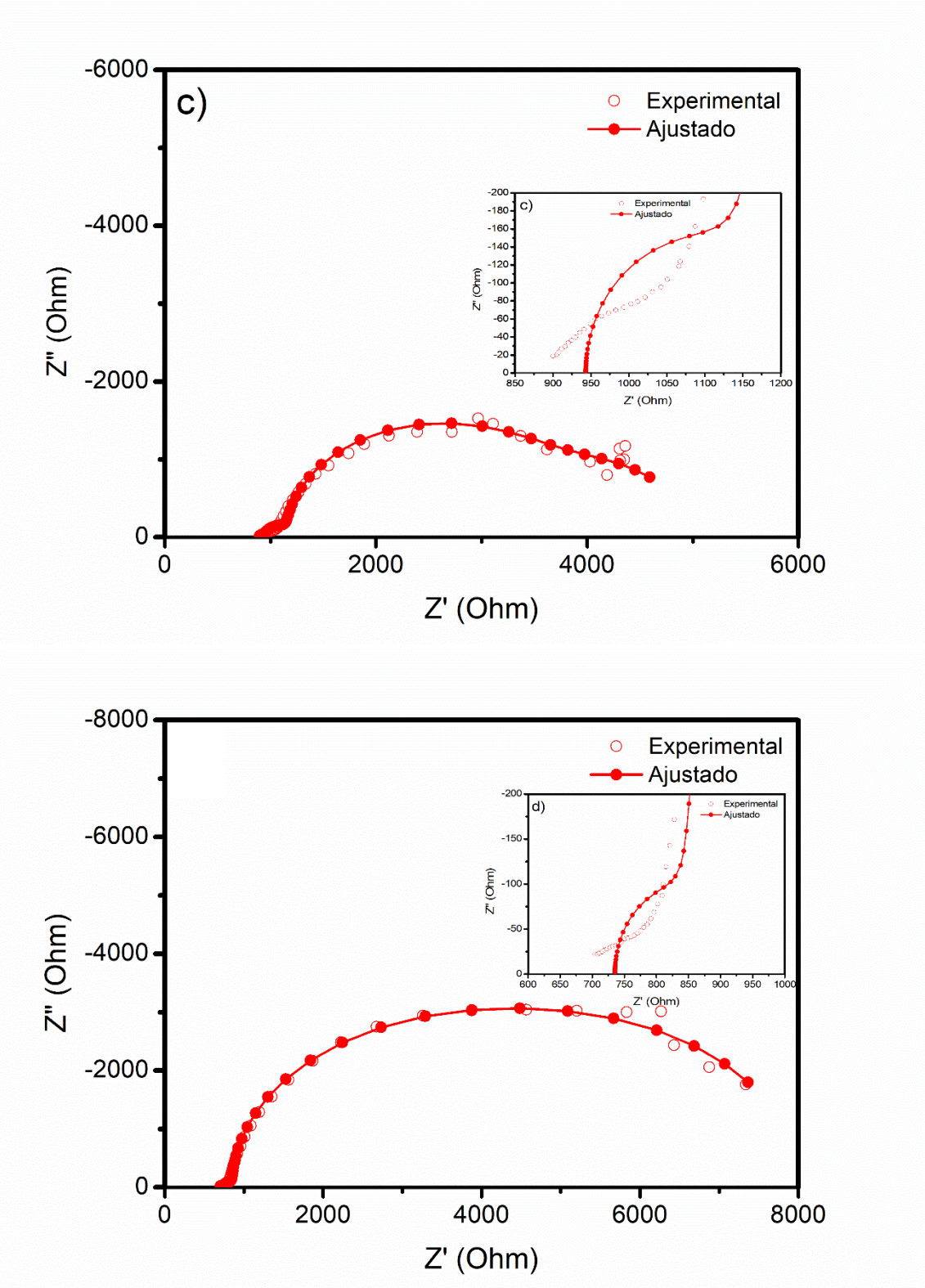


Figura 62 – Curvas de impedância para as DSSC's com anodos de TiO_2 depositados em (a) uma, (b) duas, (c) três e (d) quatro camadas.

De forma semelhante, foram realizadas as análises de espectroscopia de

impedância eletroquímica nas DSSC's fabricadas com os diferentes corantes testados, obtendo-se os circuitos equivalentes das Figuras 63 (a) e (b).

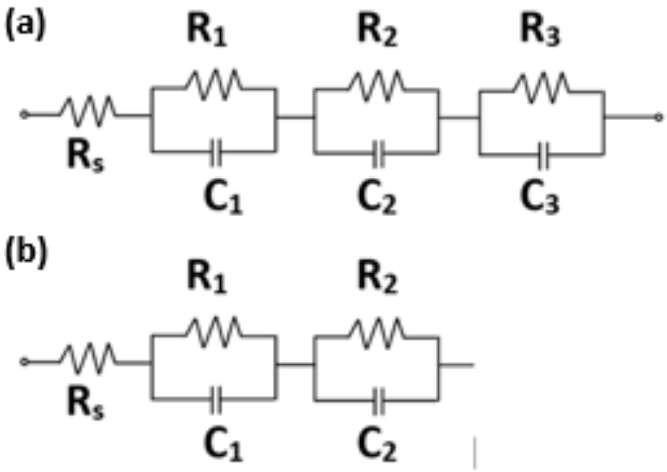


Figura 63 – Circuito equivalente correspondente às DSSC's sensibilizadas pelos corantes (a) *Thunbergia, Ixora, Lantana*, Repolho roxo e beterraba e (b) jabuticaba.

Já os parâmetros de impedância estão indicados na Tabela 7, e nos mostram as diferenças entre cada corante aplicado e a sua interação eletroquímica. Os erros associados a cada parâmetro estão descritos na Tabela 8.

Tabela 7 – Parâmetros de impedância para fotoanodos de TiO_2 de diferentes corantes

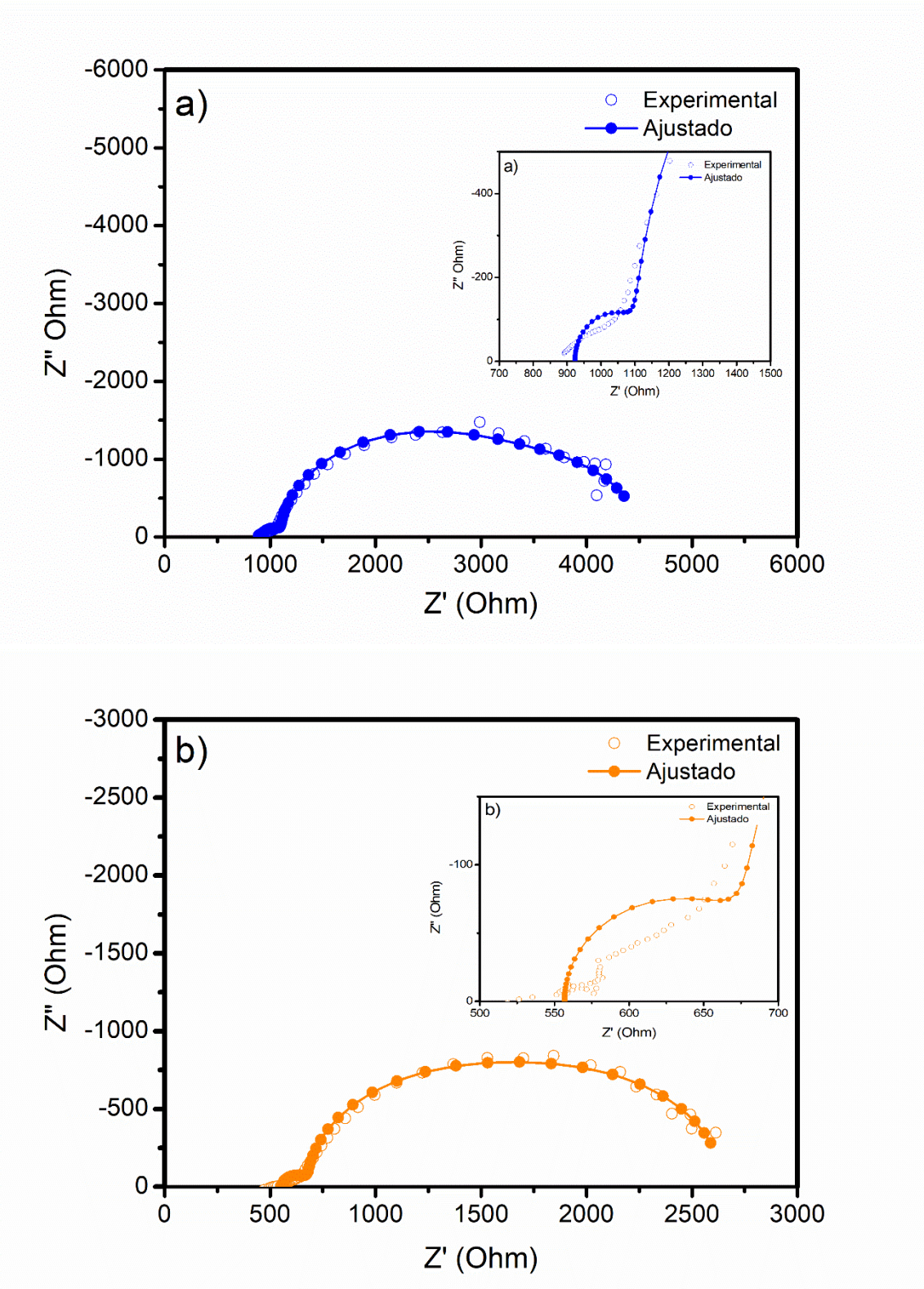
Corante	R_s (Ω)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	R_3 (Ω)	C_1 (μF)	C_2 (μF)	C_3 (μF)
Thunbergia	923,10	179,10	2223	1173	5,67	5,67	49,92
Ixora	556,80	976,40	989,70	121,20	387,30	101,70	8,53
Lantana	410,60	269,00	310,50	864,80	805,40	527,60	5,48
Jabuticaba	241,10	208,80	1307	-	110,1	72,67	-
Repolho	483,70	1304	428,40	108,00	133,90	81,94	7,22
Beterraba	105,50	165,20	344,90	301,70	201,90	143,00	37,16

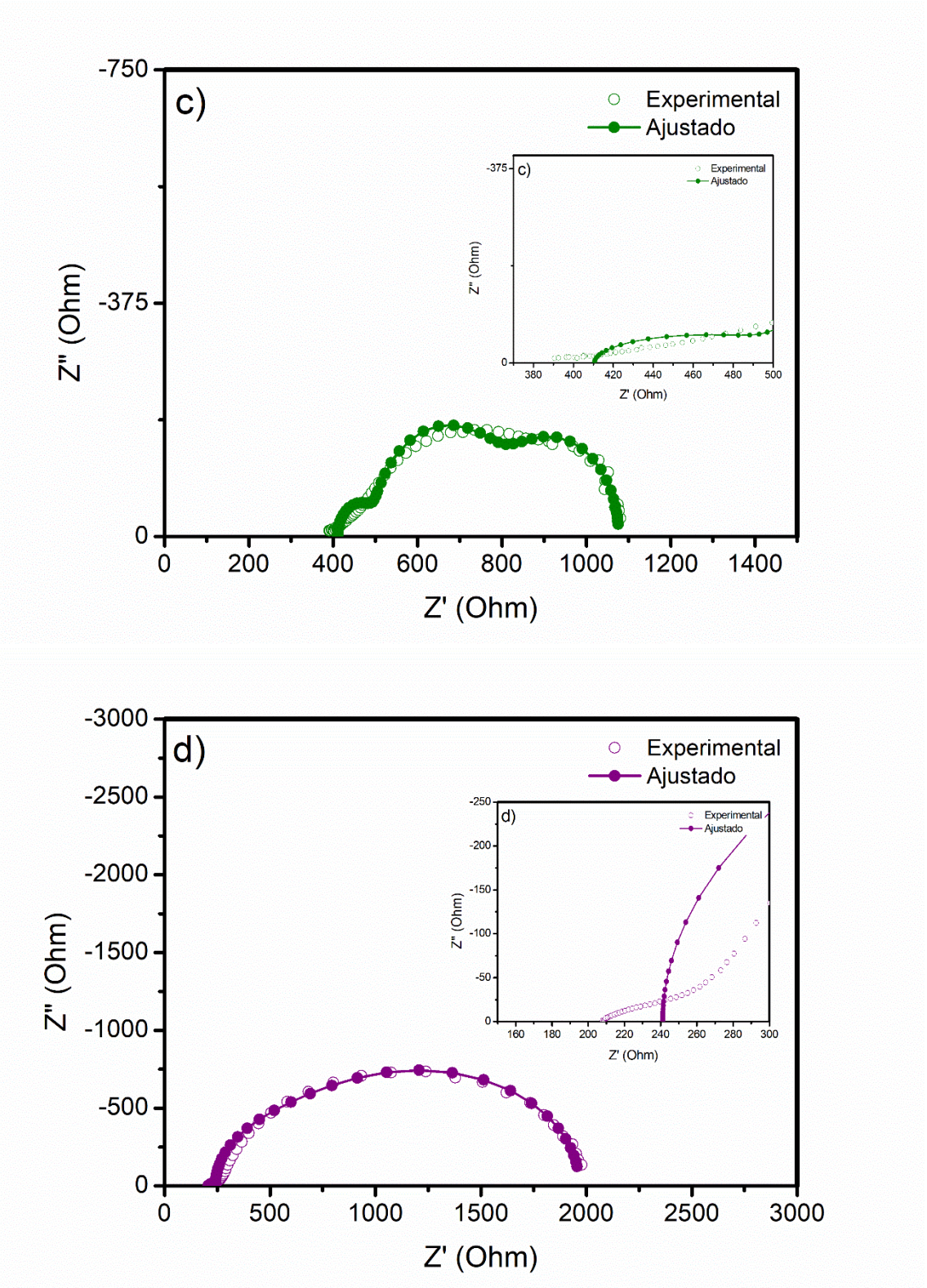
Tabela 8 – Erros associados aos parâmetros de impedância para fotoanodos de TiO_2 de diferentes corantes

Corante	R_s (%)	R_1 (%)	R_2 (%)	R_3 (%)	C_1 (%)	C_2 (%)	C_3 (%)
Thunbergia	54,29	66,54	50,90	30,38	54,05	33,59	14,43
Ixora	20,89	60,03	51,83	35,47	49,52	36,03	24,54
Lantana	8,80	17,28	18,92	17,73	19,42	18,56	16,22
Jabuticaba	19,99	27,74	29,97	-	30,08	31,66	-
Repolho	14,81	54,95	37,92	29,05	36,70	27,36	21,18
Beterraba	8,80	18,32	15,65	14,50	22,73	15,36	13,69

Pode-se observar através da Tabela 7 que a amostra com corante extraído da *Lantana repens*, apresenta os menores valores da resistência de carga R2 e os maiores valores de eficiência e densidade de corrente de curto-circuito (Jsc), conforme pode ser verificado na Tabela 3. Isto corrobora a relação direta entre diminuição da resistência da transferência de carga e aumento da corrente gerada e eficiência geral das DSSC's.

Os diagramas de Nyquist para os diferentes corantes estão demonstrados na Figura 64, onde pode-se verificar que a amostra do corante extraído da beterraba apresenta um perfil com aparecimento de um elemento de transporte de massa por difusão limitada (tangente hiperbólico), que indica o aparecimento de recombinações ao longo do filme, uma vez que a difusão do eletrólito não pode ser plenamente realizada (TRACTZ *et al*, 2019). Isto causa diminuição da corrente de curto-circuito, bem como da eficiência geral do dispositivo, conforme pode ser verificado na Tabela 3.


a)
Experimental
Ajustado
Z'' Ohm
Z' (Ohm)
-6000
-5000
-4000
-3000
-2000
-1000
0
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
a)
Experimental
Ajustado
Z'' Ohm
Z' (Ohm)
-400
-200
0
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
b)
Experimental
Ajustado
Z'' (Ohm)
Z' (Ohm)
-3000
-2500
-2000
-1500
-1000
-500
0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
b)
Experimental
Ajustado
Z'' (Ohm)
Z' (Ohm)
-100
0
500
550
600
650
700


c)
Experimental
Ajustado
Z'' (Ohm)
Z' (Ohm)
-750
-375
0
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
d)
Experimental
Ajustado
Z'' (Ohm)
Z' (Ohm)
-3000
-2500
-2000
-1500
-1000
-500
0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000

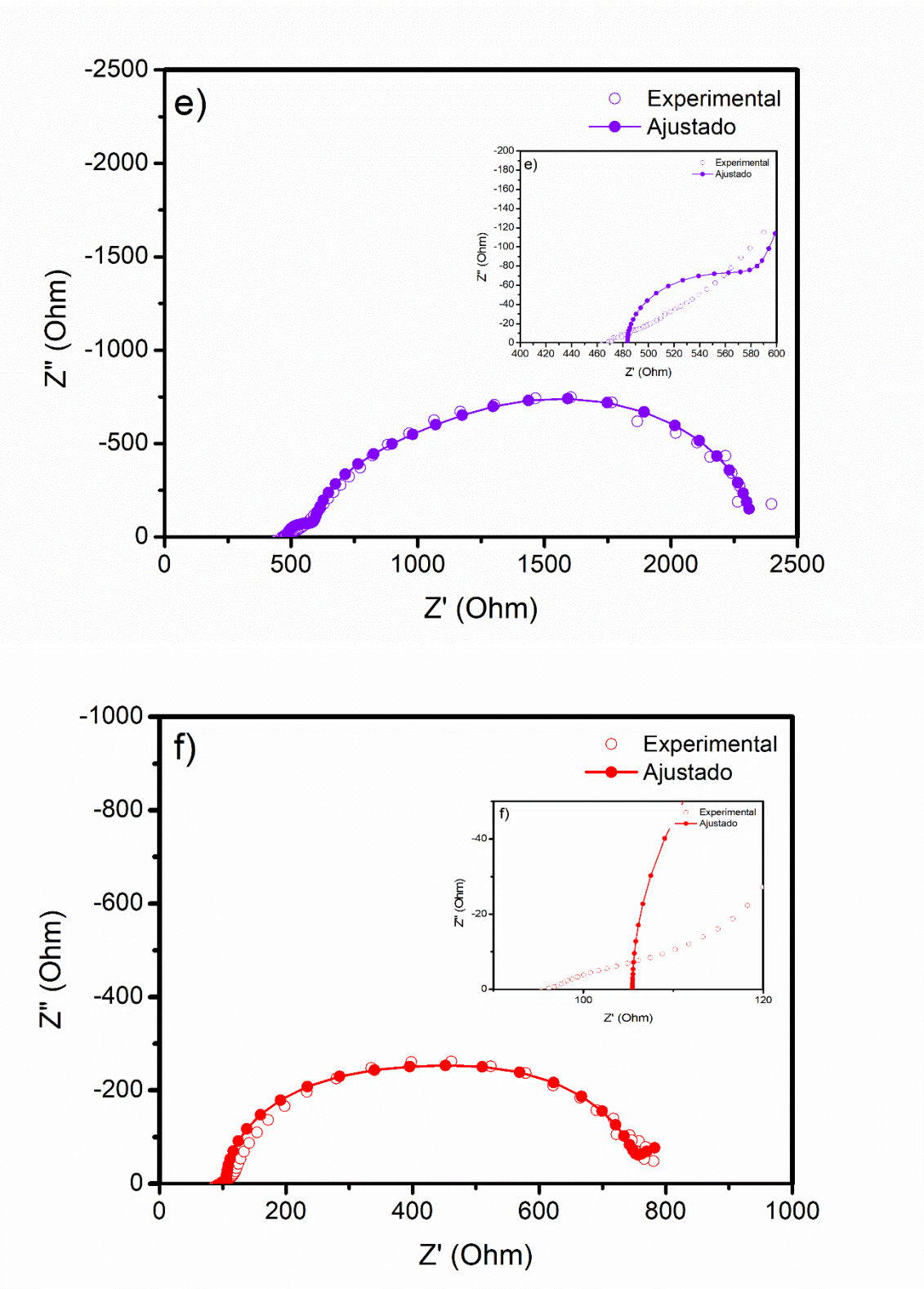


Figura 64 – Curvas de impedância para as DSSC's sensibilizadas pelos corantes (a) *Thunbergia*, (b) *Ixora*, (c) *Lantana*, (d) jabuticaba, (e) repolho roxo e (f) beterraba.

3.5– Estabilidade das DSSC's fabricadas

A fim de se verificar a estabilidade das células fabricadas, bem como verificar se ocorria perda do eletrólito ou de selagem dos dispositivos, após a fabricação dos mesmos, foram feitas medições de eficiências mensais, a partir do momento em que as células foram construídas, até os dias atuais, totalizando 15 meses de tempo máximo. Desta maneira, pode-se verificar a estabilidade do dispositivo, e estimar suas perdas ao longo do tempo. Os dados obtidos estão demonstrados na Tabela 9.

Tabela 9: Estabilidade das DSSC's.

Corantes	Eficiência Inicial (%)	Eficiência Final (%)	Tempo (meses)	Perdas de Eficiência (%/mês)
Thunbergia erecta	0,37	0,20	15	4,05
Ixora coccinea	0,34	0,25	07	4,49
Lantana repens	0,48	0,39	06	3,53
Jabuticaba	0,40	0,38	15	0,35
Repolho roxo	0,31	0,21	09	4,21
Beterraba	0,10	0,07	12	2,69

Conforme pode ser observado na Tabela 9, a DSSC cujo corante utilizado foi a *Ixora coccinea* apresentou maior média de perda mensal de eficiência (4,49%/mês), enquanto que o corante extraído da jabuticaba apresentou uma perda de eficiência muito menor em relação aos outros corantes (0,35%/mês). Isto pode ser atribuído a uma maior eficiência no processo de selagem desta célula, em relação às demais, que possibilita uma redução nas perdas de eletrólito, e consequentemente, uma menor necessidade de reposição do mesmo.

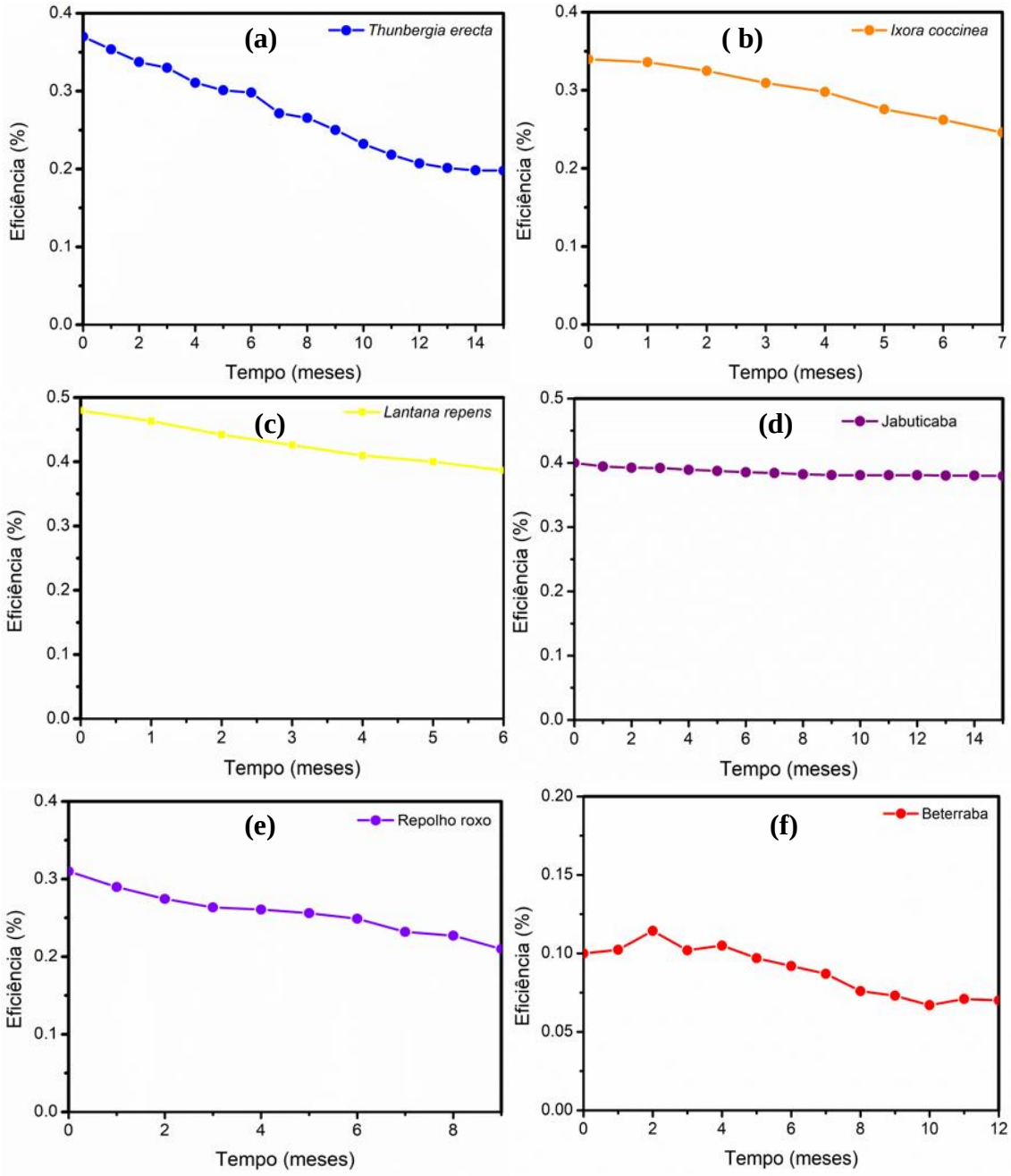


Figura 65 – Curva de eficiência por tempo das DSSC's sensibilizadas pelos corantes (a) *Thunbergia*, (b) *Ixora*, (c) *Lantana*, (d) jabuticaba, (e) repolho roxo e (f) beterraba.

As curvas de eficiência por tempo estão ilustradas através das Figuras 65 e 66, que demonstram os valores de perdas individuais, por célula, e também um comparativo entre todos os corantes testados, respectivamente, de forma a permitir a avaliação

qualitativa dos dispositivos gerados, uma vez que as perdas são menores, o seu ciclo de vida se torna maior que as das outras células. Sob este quesito, a DSSC cujo corante sensibilizador utilizado foi a jabuticaba leva vantagem sobre as demais.

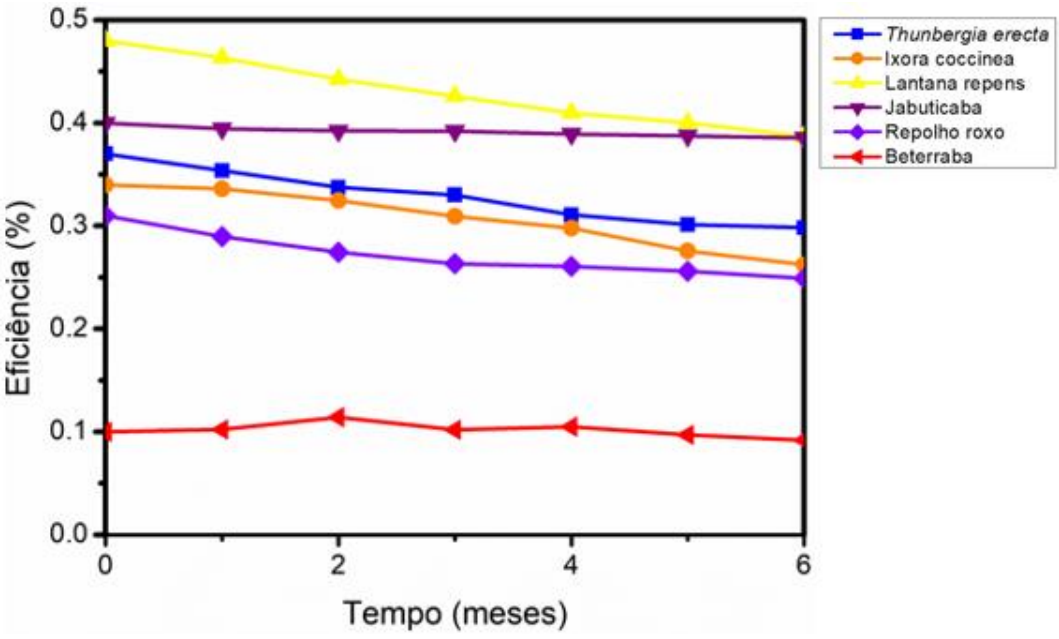


Figura 66 – Curva de eficiência por tempo das DSSC's sensibilizadas com corantes naturais diversos.

Considerações Finais

A busca por fontes de energias renováveis, especialmente a energia solar, se encontra em grande discussão, e uma vez que as células solares sensibilizadas por corante (DSSC's) são dispositivos de baixo custo, fácil manufatura e que envolvem procedimentos de fabricação com baixa toxidade, as mesmas surgem como uma boa alternativa para a resolução deste problema global. Neste trabalho foram desenvolvidas DSSC's sensibilizadas por seis corantes naturais, extraídos das flores *Thunbergia erecta*, *Ixora coccinea* e *Lantana repens*, da casca da jabuticaba, e do sumo do repolho roxo e da beterraba.

O método de deposição *spin coating* foi aplicado com sucesso para os fotoanodos, resultando em filmes finos homogêneos e com boa rugosidade, conforme puderam ser avaliados através das imagens geradas no Microscópio de Força Atômica (AFM) e Microscópio Eletrônico de varredura (MEV). Estas análises também serviram para comparar os métodos de deposição *spin coating* e *doctor blade*, com o primeiro resultando em DSSC's com eficiências maiores, para eletrodos de TiO_2 sensibilizados com corante extraído da jabuticaba (0,13% para o método *spin coating* e 0,08% para o método *doctor blade*).

Neste trabalho pôde-se determinar a espessura otimizada dos fotoanodo, através da comparação entre as camadas de deposição. Entre os resultados obtidos, o filme depositado com duas camadas de TiO_2 (espessura média de 5,5μm) apresentou melhor eficiência (0,37%), em comparação com os filmes de somente uma, três e quatro camadas.

Os desempenhos fotovoltaicos das DSSC's demostraram que a eficiência geral das células foi semelhante a todas as amostras (entre 0,3 e 0,4%), com exceção das DSSC's cujo corante foi extraído da *Lantana repens* e da beterraba. A primeira apresentou os maiores valores de eficiência (η), fator de preenchimento (FF) e corrente de curto-circuito (Isc) entre os corantes testados (0,48%, 0,40 e 0,40mA, respectivamente). Já a segunda apresentou os valores mais baixos de eficiência e Isc (0,1% e 0,07mA, respectivamente). A célula cujo corante extraído foi o repolho roxo apresentou os valores mais altos de tensão de circuito aberto (Voc), porém sua

eficiência foi uma das mais baixas encontradas entre os corantes testados (0,31%), devido ao baixo valor de Isc (0,07mA).

O estudo de estabilidade dos dispositivos demonstrou que ocorreu em média perdas mensais na ordem de 4%, com exceção da célula cujo corante foi extraído da jabuticaba, que apresentou perda média mensal de apenas 0,35%. Esta diferença pode ser atribuída principalmente ao método de selagem da célula, que possivelmente foi mais eficiente, uma vez que ocorreu menos perda de eletrólito nesta amostra.

Em vista disso, pode-se afirmar que o estudo desenvolvido neste trabalho atingiu seu objetivo, e mostrou-se viável, visto que as células solares sensibilizadas por corante (DSSC's) são uma fonte de energia solar promissora e com baixo custo. Nesse ínterim, pretendemos ainda analisar outros materiais e possibilidades que possam ser aplicadas, já que a área de energias renováveis é uma área em expansão pelo mundo, com ênfases multidisciplinares como física, química e ciência dos materiais.

Trabalhos Futuros

Este trabalho, cujo principal objetivo foi construir e caracterizar células solares sensibilizadas por corantes naturais, apresentou diversos pontos que puderam ser observados, a fim de melhorar o processo de fabricação e expansão do projeto, integrando o mesmo com outros projetos do Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA), do CEFET/RJ. Sendo assim, pode-se destacar como possíveis trabalhos futuros:

- Pesquisa e uso de outros corantes naturais, bem como corantes sintéticos;
- Aplicação de líquidos iônicos na fabricação dos eletrólitos, de maneira a minimizar as perdas por evaporação e corrosão;
- Caracterização e estudos sobre a rugosidade dos filmes semicondutores, de maneira a encontrar as melhores características superficiais dos mesmos;
- Utilização de novos materiais selantes, tais como polímeros e solventes de baixa volatilidade, de maneira a minimizar as perdas;
- Utilização de novos métodos de deposição dos filmes finos pela técnica de sputtering, favorecendo um maior controle de espessura do filme e maior eficiência;
- Montagem de um conjunto de células solares, formando um painel fotovoltaico com as DSSC's aplicadas, para aplicações de baixa potência;
- Integração com o projeto de construção de supercapacitores (já em fase de execução no LaFEA), de maneira a utilizar os dispositivos de forma integrada.

Produção Científica

J Mater Sci: Mater Electron
DOI 10.1007/s10854-016-5066-4

The effect of photo-anode surface morphology and gel-polymer electrolyte on dye-sensitized solar cells with natural dyes

D. M. Sampaio[1] · E. Thirumal[1] · A. L. F. de Barros[1]

Received: 10 March 2016 / Accepted: 23 May 2016
© Springer Science+Business Media New York 2016

Abstract There is increasing demand for highly stable and solid-state dye-sensitized solar cells (DSSCs) for renewable energy resources. Following this concern, we have fabricated DSSCs using different thicknesses thin films of TiO_2 photo-anode, graphite film as cathode and extracted natural dyes from fruits and vegetables as sensitizers. The effect of natural dye molecules on TiO_2 particles and photon–electron conversion efficiencies were studied. Microstructures of photo-anodes, cathodes and the functional groups of the extracted dye molecules and their conjunction with TiO_2 films were analyzed using scanning electron microscopy, atomic force microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy, respectively. A mixture of polyvinylpyrrolidone and iodine has been used to prepare a polymer-gel electrolyte, and it confirms the promising behavior of highly stable and solid-state DSSCs. Amongst a variety of natural dyes extracted from fruits, jabuticaba skin dye shows better performance of the DSSCs in this work. The obtained results show that the thickness of the photo-anode thin film influences directly on the photovoltaic performance.

✉ A. L. F. de Barros
ana.barros@cefet-rj.br

D. M. Sampaio
mottasampaio@gmail.com

E. Thirumal
esthirumal@gmail.com

[1] Laboratory of Experimental and Applied Physics, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Av. Maracanã 229, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 20271-110, Brazil

1 Introduction

The search for alternative forms of energy turns out to be a crucial point for the development of a technologically advanced society committed to environmental sustainability. Amongst those, solar power becomes an interesting choice for clean, renewable and non-polluting source, as photovoltaic cells are employed to convert solar energy into electric power. Over the last few decades, several kinds of solar cells have been the subject of intense research and different materials were used for converting the solar energy into electric energy [1, 2].

Amongst the different kinds of solar cells, dye-sensitized solar cells (DSSCs) or Grätzel cells [3] are considered as a promising alternative to traditional silicon-based solar cells because of their low fabrication cost and reasonably high power conversion efficiency [4]. Recently, solar cells sensitized by natural organic dyes are attracted by researchers due to their longer stability, environmental friendly complexion and easy availability of dye molecules [5].

Natural dyes are promising alternative sensitizers for DSSCs because of their easy production, widely available, low-cost and eco-friendly. In fact, several natural pigments such as anthocyanin [6], chlorophyll [7], tannin [8] and carotene [9] have been successfully used as sensitizers in DSSCs. In this work, we have used different natural dyes. Amongst these, jabuticaba skin juice was the most frequently used dye, due to the wide availability and for the fact that is a natural dye rich in anthocyanins.

A typical DSSC consists of the following main components: two glass substrates covered by a conductive and transparent layer (TCO Film—Transparent Conductive Oxide), a dye-sensitized semiconductor nanostructured photo-anode, an electrolyte with a redox couple and a conductive counter-electrode. The photo-anode, dye and

Published online: 27 May 2016

Optical Materials 86 (2018) 239–246

Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat

Influence of nanostructured TiO_2 film thickness in dye-sensitized solar cells using naturally extracted dye from *Thunbergia erecta* flowers as a photosensitizer

B.C. Ferreira, D.M. Sampaio, R. Suresh Babu*, A.L.F. de Barros

Laboratory of Experimental and Applied Physics, Centro Federal de Educação Tecnológica, Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ), Av. Maracanã Campus 229, Rio de Janeiro, 20271-110, Brasil

ARTICLE INFO

Keywords:
Dye-sensitized solar cells
Natural dyes
Photovoltaics
Nanostructured semiconductors
TiO_2 thin film
Photosensitizers

ABSTRACT

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have been considered as an alternative energy resource in recent years, due to low-cost fabrication and non-toxic compared to silicon-based and thin film solar cells. Herein, the natural dye containing anthocyanins were extracted from *Thunbergia erecta* natural flower petals by simple extraction techniques and used as photosensitizers in the DSSC. The extracts showed the UV–Vis absorptions in the 400–800 nm range with broad maxima in visible region around 537 nm. Fourier transform infrared (FTIR) spectrum was obtained after the dye coating on a semi-conductive layer, to identify the presence of anthocyanin according to the functional groups present in the dye molecules. To precise and progressive optimization of the TiO_2 photoanodes film thicknesses were prepared by spin coating technique and characterized by atomic force microscopy, field emission scanning electron microscopy and *J-V* characteristics. The photovoltaic performance studies were carried out to understand the effect of the TiO_2 multilayer photoanodes and the interaction with the dye molecules on the cells efficiency. Photovoltaic parameters like short circuit current (J_{SC}), open circuit voltage (V_{OC}) and fill factor (*FF*) were evaluated for fabricated cells. The optimized film thickness of the TiO_2 photoanode is ~5.5 μm with an efficiency of 0.37% under AM 1.5G illumination of sunlight. The V_{OC} of DSSCs gradually decreases as the thickness increases of the TiO_2 thin film and the highest conversion efficiency while it has the maximum short-circuit current density.

1. Introduction

Alternative renewable energy sources are the major concern of recent decades, owing to the great demand for the creation of equipment and devices that meet our increasing energy demand. The constant depletion of fossil fuels in the earth crust and the serious environmental problems accompanying their combustion, modern society has been searching for a new form of alternative energy that is a clean, renewable, cheap, safe and viable alternative to fossil fuels and nuclear energy [1]. However, renewable energy resources can be used, which cannot be exhausted and do not affect seriously in the environment. Solar energy is an interesting choice, for the photovoltaic cells are used to convert solar energy into electric energy [2]. From the array of solar cells, dye-sensitized solar cells (DSSCs) are the third generation of solar cells, developed by O'Regan and Gratzel in 1991 [3], which are considered as a promising alternative for silicon-based and thin film solar cells because of the low manufacturing cost, non-toxic and reasonably high conversion efficiency [4]. A schematic representation of DSSC is shown in Fig. 1a. It consists of three main components: a dye-sensitized semiconductor photo-anode, an electrolyte with a redox couple and a conductive counter electrode. One of the main points that favors to improve the efficiency of the DSSCs is the absorption spectrum of the photosensitizer dye, besides providing electrons for the conduction band of TiO_2, promoting an efficient electrons cycle [5]. The photosensitizer dye represents the core component of the DSSCs and has the function of photons' reception and anode sensitization, the working principle is representing in Fig. 1b. Generally, heavy transition metal complexes such as ruthenium polypyridyl based complexes are considered as good photosensitizers for DSSCs because of their extreme absorption over the entire visible range, highly stable excitation state (s), and very efficient metal-to-ligand charge transfer [6]. Conversion efficiency exceeding 11–12% could be obtained with the use of ruthenium-based photosensitizers [7]. However, the main disadvantage of ruthenium polypyridyl complex is high cost, environmental pollution

* Corresponding author.
E-mail address: suresh.rajendran@aluno.cefet-rj.br (R. Suresh Babu).

https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.10.016
Received 7 August 2018; Received in revised form 4 September 2018; Accepted 8 October 2018
0925-3467/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Ionics
https://doi.org/10.1007/s11581-018-2753-6

ORIGINAL PAPER

Investigation of nanostructured TiO_2 thin film coatings for DSSCs application using natural dye extracted from jabuticaba fruit as photosensitizers

D. M. Sampaio[1] · R. Suresh Babu[1] · H. R. M. Costa[2] · A. L. F. de Barros[1]

Received: 16 August 2018 / Revised: 25 September 2018 / Accepted: 3 October 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract
Solar power is a renewable and promising solution to the today's world energy needs. Recently, researchers in finding an alternative energy resource for the next generation lead to the production of efficient photovoltaic cells. Herein, dye-sensitized solar cells (DSSCs) containing semiconducting nanostructured TiO_2 thin film photoanodes were fabricated by spin-coating technique, using a self-constructed spin coater, which is a simple and cost-effective method. The composition and superficial characteristics of the films were studied by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Microscopic analysis revealed the electrode surface morphology, and microstructure were influenced by spin-coating technique compared to doctor blade method. The natural dyes of anthocyanin were extracted from jabuticaba (*Plinia cauliflora*) fruit using a simple extraction technique, used as photosensitizers in DSSCs and their characteristics were studied. The extracts showed the UV–Vis absorptions in the 450–600 nm range with broad maxima at ~ 545 nm. FTIR showed the presence of anthocyanin in the dye molecules of jabuticaba fruit, which can be related to a better photon to electron conversion. The photoelectrochemical performance and the efficiency of assembled DSSCs using jabuticaba fruit dye extract were evaluated, and efficiency enhancement was obtained by spin-coated TiO_2 electrodes. The efficiency and fill factor of the DSSC using jabuticaba fruit dye were 0.13% and 0.29%, respectively. The results successfully showed that the DSSC, using jabuticaba fruit extract as a dye photosensitizer, is valuable for the preparation of eco-friendly, less-expensive, renewable, and clean sources of energy.

Keywords Dye-sensitized solar cells · Natural dyes · Photovoltaics · TiO_2 · Thin films · Energy storage

Introduction

The search for renewable energy resources has been extensively studied in the last few decades, as it is well known that the enormous usage of fossil fuels will come to an end in a near future. There is a great demand for the development of devices that meet our current energy demand and do not affect the environment as seriously as the burning of fossil fuels, nuclear energy, and thermoelectric power plants [1]. Given the numerous impacts of climate change, the increasing dependence on non-renewable energy matrices and their negative consequences, the world has been looking for a less damaging alternative energy in the recent years [2]. For this purpose, the developments, and also, the demand for renewable and non-polluting matrices, have been growing considerably, changing both the map of energetic potential on the planet and the optimism in the projections of a less damaging production for the health of the environment [3].

Under this scenery, the use of solar energy turns out to be an interesting choice for a non-polluting and renewable source, with the fabrication and use of devices designed to convert solar energy into electric power [4]. These devices, called photovoltaic (or solar) cells, currently have a major cost problem, resulting from the massive use of silicon in their construction [5]. In contrast, dye-sensitized solar cells (DSSCs) or Grätzel cells [6] have emerged as a promising

✉ R. Suresh Babu
ryesbabu@gmail.com

[1] Laboratory of Experimental and Applied Physics, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ), Av. Maracanã Campus 229, Rio de Janeiro 20271-110, Brazil

[2] Laboratory of Materials, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ), Av. Maracanã Campus 229, Rio de Janeiro 20271-110, Brazil

Published online: 10 October 2018

CONEM 2016
CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
21 - 25 AGOSTO DE 2016
FORTALEZA - CEARÁ

STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS USING NATURAL DYES AS SENSITIZERS

Daniel da Motta Sampaio, mottasampaio@gmail.com[1]
Larissa Osório da Silva, larissaosorio.los@gmail.com[1]
Patrick Terra Mendes, patrickterramendes@gmail.com[1]
Elumalai Thirumal, esthirumal@gmail.com[1]
Ana Lucia Ferreira de Barros, ana1barros@gmail.com[1]
[1]1Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Avenida Maracanã, 229, Rio de Janeiro, RJ

Abstract: *The search for alternative forms of energy turns out to be a crucial point for the development of a technologically advanced society committed to environmental sustainability. Amongst those, solar power is a particularly promising solution to the world's energy needs. Recent researches on finding an alternative energy resource for the next generation addresses the design of efficient photovoltaic cells. From the variety of such devices, we focus on the production of dye-sensitized solar cells (DSSC's). However, the construction of low cost, highly efficient and stable DSSC's defines a challenge for practical applications. At the Laboratory of Experimental and Applied Physics (LaFEA - CEFET/RJ) we have been able to produce DSSC's using organic dyes extracted from different fruits and vegetables to be used as sensitizers. Photo-anodes Titanium Dioxide (TiO_2) films with different thicknesses were prepared in order to get proper morphological surface profile. The cathode films were composed by a thin layer of graphite, applied over a Transparent Conductive Oxide (TCO) Indium Tin Oxide (ITO) coated glass. The resulting films were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) measurements, and the composition and superficial characteristics of the films were also studied. The photovoltaic performance and electrochemical impedance studies were carried out to understand the effect of the variation of the thickness of photo-anode films for different dyes. In a comparison between solar cells with two different thicknesses, it was found that dye-sensitized solar cell prepared with the thick photo-anode film shows relatively more short-circuit current (Isc = 0.4 mA) and open-circuit voltage (Voc = 400 mV) than the solar cell designed using thin coating of photo-anode film (Isc = 0.3 mA, Voc = 225 mV). Also, the maximum short-circuit current of 4 mA was observed in a sample with 10 x 10 cm^2 of area, designed for large applications. As a matter of fact, the project we follow herewith meets the expectation of developing and characterizing low-cost solar cells, that may turn out to be economically viable. Future assembling in panels or small power modules, resulting in highly-stable and efficient DSSC's are challenges to be achieved as requirements for large scale power supply provided by this kind of solar cells.*

Keywords: *solar cells, organic dyes, thin films*

1. INTRODUCTION

The search for alternative forms of energy turns out to be a crucial point for the development of a technologically advanced society committed to environmental sustainability. Amongst those, solar power becomes an interesting choice for clean, renewable and non-polluting source, as photovoltaic cells are employed to convert solar energy into electric power. Over the last few decades, several kinds of solar cells have been the subject of intense research, and different materials were used for this purpose. Recently, photoelectrochemical dye-sensitized solar cells, also known as dye-sensitized solar cells (DSSC's) or Grätzel cells (O'Regan and Grätzel, 1991), have been proposed as a low-cost and efficient alternative to conventional silicon-based solar cell technology.

A Typical DSSC consists of the following main components: two glass substrates covered by a conductive and transparent layer (TCO Film - Transparent Conductive Oxide), a dye-sensitized semiconductor nanostructured photo-anode, an electrolyte with a redox couple and a conductive counter-electrode.

The photovoltaic conversion in this type of device is based on interference with recombination processes which tend to bring the electrons to a non-excitation condition in the conduction band, since these electrons in the conduction can recombine with impurities or holes contained in the semiconductor material and return to the valence band (Kirchartz *et al.*, 2015). The charges' collection in the device must occur before its recombination, in order to make a more efficient



24th COBEM - 2017

24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering
December 3-8, 2017, Curitiba, PR, Brazil

COBEM-2017-2136
MICROSTRUCTURAL, MORPHOLOGICAL AND ELECTROCHEMICAL ANALYSIS OF SEMICONDUCTOR SPIN-COATED THIN FILMS ELECTRODES FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS WITH NATURAL DYES AS SENSITIZERS

Daniel da Motta Sampaio
Breno Christianes Ferreira
Rajendran Suresh Babu
Yesudass Sasikumar
Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, LaFEA – Laboratory of Experimental and Applied Physics, Rio de Janeiro, Brazil
mottasampaio@gmail.com
brenocferreira2009@hotmail.com
ryesbabu@gmail.com
sasikumar.phd@gmail.com

Ana Lucia Ferreira de Barros
Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, LaFEA – Laboratory of Experimental and Applied Physics, Rio de Janeiro, Brazil
NASA Ames Research Center, Mail Stop 245-6, Moffett Field, CA 94035-1000, USA
ana1barros@gmail.com

Abstract. *Dye-sensitized solar cells (DSSC's) have been considered as an important energy resource in recent years due to its low-cost fabrication compared to silicon-based and thin film solar cells. A typical DSSC consists of three main components: a dye-sensitized semiconductor photo-anode, an electrolyte with a redox couple and a conductive counter electrode. The natural dyes containing anthocyanins, were extracted from flowers and vegetables by simple extraction techniques and used as photosensitizers in the dye-sensitized solar cells. Photo-anodes films with different nanostructured semiconductors were prepared and characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Atomic Force Microscopy and Scanning Electron Microscopy. The Fourier Transform Infrared spectrum was obtained after the dye coating on the TiO_2 layer, to identify the light absorbance behavior according to the functional groups present in the dye molecules. The photovoltaic performance was carried out to understand the effect of the different photo-anode and the interaction with the dyes on the cell's efficiency. A new work has been designed with the results of our efforts towards the construction, characterization and integration of the DSSC's. The increasing of short-circuit current and chemical stability of the device reveal the promising characteristics to extend the natural dye-based DSSCs fabrication for large scale production.*

Keywords: *solar cells, natural dyes, thin films.*

1. INTRODUCTION

There is an increasing demand of alternative sources of energy, which leads to the development of a technologically advanced society, committed to its environmental sustainability. Among them, solar power becomes an interesting choice for clean, renewable and non-polluting sources, as photovoltaic cells are employed to convert solar energy into electric power. Among the variety of solar cells, dye-sensitized solar cells (DSSC) are considered to be a promising alternative to silicon based solar cells because of their low fabrication cost and reasonably high-power conversion efficiency (Jasim, 2011). Recently, natural organic dyes are being used as sensitizers in the solar cells are attracted by several researchers due to their longer stability, environment friendly and easy availability of dye molecules (Luo, *et al.*, 2009).

The basic operation of the dye-sensitized solar cells (DSSC's) is based on the interaction of a semiconductor material (anode) and a dye, that works as a sensitizer, with an electrolyte and a conductive counter electrode, which

X CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA 2018
ABCM
20 A 24 DE MAIO DE 2018 SALVADOR – BA – BRASIL

APLICAÇÃO DE FILMES FINOS NA CRIAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS PELO CORANTE EXTRAÍDO DA *THUNBERGIA ERECTA*

Daniel da Motta Sampaio, mottasampaio@gmail.com[1]
Breno Christianes Ferreira, brenocferreira2009@hotmail.com[1]
Rajendran Suresh Babu, ryesbabu@gmail.com[1]
Ana Lucia Ferreira de Barros, ana.barros@cefet-rj.br[1]

[1]Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Avenida Maracanã, 229, Rio de Janeiro, RJ.

Resumo: *As células solares sensibilizadas por corantes (DSSC's) podem ser consideradas um importante recurso energético nos últimos anos devido ao seu baixo custo de fabricação em comparação com células solares à base de silício e células de filmes finos. Uma DSSC típica consiste em três componentes principais: um foto-anodo semicondutor sensibilizado com corante, um eletrólito com um par redox e um contra eletrodo de material condutor. Os corantes naturais contendo antocianinas foram extraídos de flores e vegetais por simples técnicas de extração e utilizados como foto-sensibilizadores nas células solares. Para este trabalho foi utilizado o corante extraído das flores da planta manto-de-rei (Thunbergia erecta). Filmes com semicondutores nanoestruturados foram construídos e caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os espectros no FTIR foram obtidos após a sensibilização do corante na camada do anodo revestido de TiO_2, para identificar o comportamento de absorbância dos diversos comprimentos de onda na faixa do infravermelho, de acordo com os modos de vibração dos grupos funcionais presentes nas moléculas do corante. A análise do desempenho fotovoltaico foi realizada para compreender o efeito sobre o foto-anodo e a interação com os corantes sobre a eficiência da célula. O aumento da corrente de curto-circuito e a estabilidade química do dispositivo revelam as características promissoras para ampliar a fabricação de DSSC's à base de corantes naturais para produção em grande escala.*

Palavras-chave: *células solares, corantes naturais, filmes finos, semicondutores nanoestruturados*

1. INTRODUÇÃO

Energias renováveis são o foco do século XXI, e sabendo-se que o fim dos combustíveis fósseis chegará um dia, há uma grande demanda para a criação de equipamentos e dispositivos que satisfaçam nossa demanda energética atual, que, contudo, utilizem como fonte energias renováveis, que não possam ser esgotadas e que não afetem o meio ambiente ou pelo menos não de forma tão grave quanto a queima de combustíveis fósseis. Entre elas, a energia solar se torna uma escolha interessante, considerando-se que as células fotovoltaicas são empregadas para converter energia solar em energia elétrica. A partir da variedade de células solares, as DSSC's (células solares sensibilizadas por corantes), são consideradas como uma alternativa promissora para as células solares à base de silício devido ao baixo custo de fabricação e eficiência de conversão razoavelmente alta (Grätzel, 2013).

As DSSC's são compostas por estruturas semicondutoras nanoestruturadas, sobre as quais é feita a aplicação de um corante orgânico, que terá a função de absorver os fótons de luz e, uma vez que os mesmos estejam excitados, transferirão elétrons até a superfície condutora, obtendo assim, o efeito fotovoltaico (Jasim, 2011).

Uma DSSC é composta por um foto-anodo – filme fino semicondutor nanoporoso depositado em substrato de vidro revestido por ITO (óxido de estanho dopado por índio) e sensibilizado por corante –, um foto-catodo composto de material condutor e o intermediário dos dois, um eletrólito.

No geral, a célula funciona como uma pilha, em que um anodo cede elétrons para o contra eletrodo (catodo). Assim, ocorre oxidação e redução respectivamente, e por fim, o fluxo de elétrons dá origem à corrente elétrica. O eletrólito é o intermediário entre os dois eletrodos, fechando o circuito interno da célula. Quando os elétrons são injetados no óxido, o corante oxida, e a regeneração do mesmo é feita pelo eletrólito, que cede elétrons para o mesmo, que por sua vez é regenerado pelo contra eletrodo (Sampaio, 2016), conforme ilustrado na Fig. 1.

25th ABCM International Congress of Mechanical Engineering
October 20-25, 2019, Uberlândia, MG, Brazil

COBEM-2019-0916
PERFORMANCE OF DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS USING LEUCANTHEMUM VULGARE FLOWERS AS NATURAL SENSITIZERS

Francisco Capuzo Ferreira
Daniel da Motta Sampaio
Rajendran Suresh Babu
Breno Christianes Ferreira
Ana Lucia Ferreira de Barros

Laboratory of Experimental and Applied Physics, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ), Av. Maracanã 229, Rio de Janeiro, Brazil
francisco_capuzo@id.uff.br
mottasampaio@gmail.com
ryesbabu@gmail.com
brenocferreira2009@hotmail.com
ana1barros@gmail.com

Abstract. *The growing demand for renewable energy, especially the solar energy, has been seeking new ways to enhance a new generation of solar cells, as the DSSC's. This technology is based on a nanostructured semiconductor anode, an electrolyte and a photoelectrochemical cathode. DSSC's are considered attractive devices because they combine organic and inorganic materials, and are mechanically resistant. In this work, TiO_2 (Titanium Dioxide) was used for the cell anode, and for the cathode, platinum. Moreover, natural dyes containing anthocyanins were prepared using three specimens of daisy flowers (Leucanthemum vulgare). The photovoltaic performance was carried out to understand the effect of the different photo-anodes and the interaction with the dye molecules on the overall cell's efficiency. DSSC's sensitized with daisy flowers dye showed open-circuit voltage (Voc) of 520 mV and efficiency of 0.87 %. These results show that the DSSC's, using daisy flowers extracts as photosensitizers, are suitable for the fabrication of natural dye-based DSSC's.*

Keywords: *renewable energy, DSSC's, anthocyanin.*

1. INTRODUCTION

The Sun is an obvious source of clean and cheap energy, and is already used by Nature to sustain almost all life on Earth. Therefore, harvesting the power of the Sun with these photovoltaic technologies works like a reasonable answer to the present energy challenge.

The DSSC's bring an answer to this, working like a low-cost solution, using abundantly available raw materials. This is an important point that highlights the DSSC's, considering performance, cost efficiency and raw materials availability during the production of solar cells. Therefore, DSSC's have huge potential for the scientific community on the quest for the development of clean and sustainable energy (Atli et al., 2018).

The DSSC'S are composed of two conductive glasses of SnO_2 (tin oxide IV) doped with indium (ITO film), one of these glasses is deposited TiO_2 (titanium dioxide) along with natural dye forming the anode, the other glass is deposited the platinum solution forming the cathode the junction of these two electrodes plus the electrolyte it is possible to mount a DSSC.

In this work we have designed and assembled new DSSC, using the natural dye extracted from flowers petals of the family of *Leucanthemum vulgare*, which was optically characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. The morphological changes and depth profile were characterized by Atomic Force Microscope (AFM). The photoelectrochemical properties as open circuit voltage (Voc), short-circuit current density (Jsc), fill factor (FF), and conversion efficiency (η) of the fabricated DSSCs using this extract as a photosensitizer were also investigated.

2. WORKING PRINCIPLE

The working principle of a DSSC is based on the electrochemical interactions of the components. The anode, made of semiconductor material, absorbing the ultraviolet radiation allowing the absorption of the light visible for it is immersed

25th ABCM International Congress of Mechanical Engineering
October 20-25, 2019, Uberlândia, MG, Brazil

COBEM-2019-0896
ORGANIC AND NATURAL DYE IMPACTS ON SOLAR CELLS SENSITIZED BY *LANTANA REPENS* DYE COMBINED WITH THIN FILM SEMICONDUCTOR ELECTRODES

Breno Christianes Ferreira
Daniel da Motta Sampaio
Francisco Capuzo Ferreira
Rajendran Suresh Babu
Ana Lucia Ferreira de Barros

Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Laboratory of Experimental and Applied Physics (LaFEA), Rio de Janeiro, Brazil
breno.ferreira@aluno.cefet-rj.br
mottasampaio@gmail.com
francisco_capuzo@id.uff.br
suresh.rajendran@aluno.cefet-rj.br
ana.barros@cefet-rj.br

Abstract. *Dye-sensitized solar cells (DSSC's) have been considered as an alternative energy resource in recent years, due to low-cost fabrication and non-toxicity, compared to silicon-based and thin film solar cells. These cells were sensitized by a natural and organic dye extracted from Lantana repens flowers with high anthocyanin concentration, and it was analyzed by UV-spectrum. Photo-anodes and photo-cathode films with different nanostructured forms. The electrodes were morphologically and structurally were characterized by atomic force microscopy and scanning electron microscopy. The Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrum was obtained after the dye coating on a semi-conductive layer, to identify the light absorbance behavior according to the functional groups present in the dye molecules. The photovoltaic performance and electrochemical impedance spectroscopy studies were carried out to understand the effect of the different photo-anodes and the interaction with the dye molecules on the cell's efficiency. In this work, we present the results towards the construction, characterization, and integration of these DSSC's. The increasing of short-circuit current and chemical stability of the device, exhibit promising characteristics compared to other natural dyes, to extend the natural dye-based DSSC's fabrication for large-scale production.*

Keywords: *Dye-sensitized solar cells, natural dyes, nanostructured semiconductors*

1. INTRODUCTION

Alternative renewable energy resources are the major concern of recent decades. Because of the constant depletion of fossil fuels in the earth crust, there is a great demand for the creation of some devices that could increase energy demand. However, using renewable energy resources, that cannot be exhausted and do not affect the environment as seriously as the burning of fossil fuels is a great alternative to decrease the global warming. Amongst them, solar energy becomes an interesting choice considering that photovoltaic cells are used to convert solar energy into electric energy. From the array of solar cells, DSSC's are considered as a promising alternative for silicon-based solar cells because of the low manufacturing cost, non-toxicity and reasonably high conversion efficiency (Grätzel, 2003).

2. WORKING PRINCIPLE

The dye represents the core component of the DSSC's and has the function of photons' reception and anode sensitization. It must absorb as much as possible radiation throughout the solar spectrum, and strongly connected to the semiconductor surface, have a suitable redox potential and be stable for several years of Sun exposure. In fact, several natural pigments such as anthocyanin, betalains, chlorophyll, tannin, and carotene have been successfully used as photosensitizes in the DSSC's (Ferreira et al., 2018). Amongst of them, anthocyanins are found in a substantial amount of red–blue plant pigments, which naturally, occurs in all plants. Anthocyanins contains the functional group of (-OH)

Referências

ACERO, G. L. Pasta de TiO_2 para uso em Células Solares Fotovoltaicas. Dissertação de Mestrado - **Universidade Federal de Itajubá**, Itajubá, 2017.

ADAMS, W. G.; DAY, R. E. V. The action of light on selenium. **Proceedings of the Royal Society of London,** v. 25 p.171-178, 113-117, 1877.

ADEDOKUN, O.; TITILOPE, K.; AWODUGBA, A. Review on natural dye-sensitized solar cells (DSSC's), **International Journal of Engineering Technologies**, v. 2, n. 2. 2016.

AHMADI, S., *et al*. The role of physical techniques on the preparation of photoanodes for dye sensitized solar cells. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, 2014.

ANANTH, S. *et al.* Direct synthesis of natural dye mixed titanium dioxide nano particles by sol–gel method for dye sensitized solar cell applications. **Optik**, v. 125, n. 1, p. 495-498, 2014.

BRACHER, Christian *et al*. The photoelectric effect in external fields. **Physics Letters A**, v. 347, n. 1-3, p. 62-66, 2005.

BREBBIA, C. A.; MAGARIL, E. R.; KHODOROVSKY, M. Y. (Ed.). **Energy Production and Management in the 21st Century: The Quest for Sustainable Energy**. WIT Press, 2014.

BRITO, R. C. Síntese e caracterização de nanoestruturas de TiO_2/SiO_2 e SiO_2/TiO_2 para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos. Dissertação de Mestrado - **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2016.

BYAMUKAMA, Robert *et al.* Anthocyanins from ornamental flowers of red frangipani, Plumeria rubra. **Scientia horticulturae**, v. 129, n. 4, p. 840-843, 2011.

CALOGERO, G.; DI MARCO, G. Red Sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 11, p. 1341-1346, 2008.

CHANG, H. *et al*. Preparation and characterization of anthocyanin dye and counter electrode thin film with carbon nanotubes for dye-sensitized solar cells. **Materials Transactions**, v. 52, n. 10, p. 1977-1982, 2011.

CHAVARRÍA-CASTILLO, Karen Alejandra *et al.* Synthesis and microstructural characterization of SnO_2: F thin films deposited by AACVD. **Materials Research**, v.

19, p. 97-102, 2016.

CHOI, H., *et al*. Boosting the photovoltage of dye-sensitized solar cells with thiolated gold nanoclusters. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 6.1: 217-223, 2014.

COUTINHO, N. de F., *et al*. Células solares sensibilizadas por corante. Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2014.

DA SILVA, B. L. Desenvolvimento de Células Solares Flexíveis Sensibilizadas por corantes naturais, a Base de V_2O_5, Via Sol-Gel, E Polianilina, Dissertação de Mestrado - **Universidade Federal de São João del-Rei**, Minas Gerais, 2018.

DAI, Q.; RABANI, J. Photosensitization of nanocrystalline TiO_2 films by anthocyanin dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, n. 1-3, p. 17-24, 2002.

DESILVA, L. Ajith *et al.* Broad absorption natural dye (Mondo-Grass berry) for dye sensitized solar cell. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 11, p. 7724-7729, 2017.

FEITOSA, A. de V. *et al.* Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from Nerium oleander plants and Portulaca grandiflora. **Ciência e Natura**, v. 38, n. 3, p. 1191-1196, 2016.

DINH, Nguyen Nang *et al.* Highly-efficient electrochromic performance of nanostructured TiO2 films made by doctor blade technique. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 2, p. 618-623, 2011.

DONG, Wan *et al.* Dye adsorption on atomic layer deposited aluminum oxides for tin-oxide-based dye sensitized solar cells. **Surface and Coatings Technology**, v. 276, p. 116-120, 2015.

DUAN, Guo-Rong *et al.* Water/span80/Triton X-100/n-hexyl alcohol/n-octane microemulsion system and the study of its application for preparing nanosized zirconia. **Materials Letters**, v. 60, n. 13-14, p. 1582-1587, 2006.

EGERTON, R. F., *et al*. **Physical Principles of Electron Microscopy**. New York: Springer, p.41, 2005.

ELLIS, H. Characterization of dye-sensitized solar cells: Components for environmentally friendly photovoltaics. Tese de Doutorado - **Uppsala University** Ångström, 2014.

FALCÃO, V. D. Estudo de filmes finos transparentes e condutores de ZnO para

aplicação em células solares de Si, 106 f. Dissertação de Mestrado – **Universidade Federal de Ouro Preto**, Ouro Preto, 2012.

FERNANDO, J. M. R. C.; SENADEERA, G. K. R. Natural anthocyanins as photosensitizers for dye-sensitized solar devices. **Curr. Sci**, v. 95, n. 5, p. 10, 2008.

FERREIRA, B. C. *et al*. Influence of nanostructured TiO_2 film thickness in dye-sensitized solar cells using naturally extracted dye from Thunbergia erecta flowers as a photosensitizer. **Optical Materials**, v. 86, p. 239-246, 2018.

GAO, Frank G.; BARD, Allen J.; KISPERT, Lowell D. Photocurrent generated on a carotenoid-sensitized TiO_2 nanocrystalline mesoporous electrode. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 130, n. 1, p. 49-56, 2000.

GIESSIBL, Franz J. Advances in atomic force microscopy. **Reviews of modern physics**, v. 75, n. 3, p. 949, 2003.

GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 2, p. 145-153, 2003.

GREEN, M. A. T. Photovoltaics: coming of age. In: **IEEE Conference on Photovoltaic Specialists**. IEEE, p. 1-8, 1990.

GREEN, M. A. T. generation photovoltaics: advanced solar energy conversion. **Physics Today**, v. 57, n. 12, p. 71-72, 2004.

HERSCH, P.; ZWEIBEL, K. Basic photovoltaic principles and methods (No. SERI/SP-290-1448). Solar Energy Research Inst., **Golden**, CO (USA), 1982.

HAO, Sancun *et al.* Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. **Solar energy**, v. 80, n. 2, p. 209-214, 2006.

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**, v. 27, p. 733-739, 2014.

HSU, Chao-Po *et al.* EIS analysis on low temperature fabrication of TiO2 porous films for dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 25, p. 7514-7522, 2008.

HUANG, H. F. The Power of Renewables: Opportunities and Challenges for China and the United States. **China Review International**, v. 17, n. 2, p. 220-223, 2010.

HUG, H. *et al*. **Biophotovoltaics**: natural pigments in dye-sensitized solar cells. **Applied Energy**, v. 115, p. 216-225, 2014.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA. "Solar Energy Perspectives".

International Energy Agency. Disponível em www.iea.org/publications/reports/solarenergy/. Acesso em 17 de outubro de 2019.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA. "Solar Photovoltaic Energy", **Technology Roadmap**, v. 60. Disponível em www.iea.org/publications/reports/solarenergy/. Acesso em 17 de outubro de 2019.

ISMAIL, A. A.; VAN DE VOORT, F. R.; SEDMAN, J. Fourier transform infrared spectroscopy: principles and applications. In: **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry.** Elsevier, p. 93-139, 1997.

JIANG, Qi *et al.* Planar-structure perovskite solar cells with efficiency beyond 21%. **Advanced materials**, v. 29, n. 46, p. 1703852, 2017.

JOSHI, P. H. *et al.* Selected parameters leading to an optimized DSSC performance. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 49, n. 7, p. 628-632, 2013.

KONTOS, Athanassios I. *et al.* Nanostructured TiO2 films for DSSCS prepared by combining doctor-blade and sol–gel techniques. **Journal of materials processing technology**, v. 196, n. 1-3, p. 243-248, 2008.

KREBS, Frederik C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar energy materials and solar cells**, v. 93, n. 4, p. 394-412, 2009.

LAI, Y.-L., *et al*. Influence of thin film thickness of working electrodes on photovoltaic characteristics of dye-sensitized solar cells. In: **MATEC Web of Conferences**. EDP Sciences, p. 00030, 2017.

LEE, Byunghong *et al*. Materials, interfaces, and photon confinement in dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 45, p. 14582-14591, 2010.

LEYRER, Julio *et al.* Development of dye-sensitized solar cells based on naturally extracted dye from the maqui berry (Aristotelia chilensis). **Optical Materials**, v. 60, p. 411-417, 2016.

MACHADO, W. A. Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores baseados no TiO_2, sintetizados mediante hidrólise em uma mistura de solventes, 105 f. Dissertação de Mestrado - **Universidade Federal de Uberlândia**, Uberlândia, 2016.

MAITANI, M. M. *et al.* Electron transport properties in dye-sensitized solar cells with

{001} facet-dominant TiO 2 nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 33, p. 22129-22140, 2017.

MAURYA, I. C.; SRIVASTAVA, P.; BAHADUR, L. Dye-sensitized solar cell using extract from petals of male flowers Luffa cylindrica L. as a natural sensitizer. **Optical Materials**, v. 52, p. 150-156, 2016.

MOZAFFARI, Sayed Ahmad; SAEIDI, Mahsa; RAHMANIAN, Reza. Photoelectric characterization of fabricated dye-sensitized solar cell using dye extracted from red Siahkooti fruit as natural sensitizer. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 142, p. 226-231, 2015.

NUSSENZVEIG, H. M. Curso de física básica: Ótica, relatividade, física quântica *(vol. 4)*. **Editora Blucher**, 2014.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. **Nature,** 353.6346: 737, 1991.

OTAKWA, R. M. *et al*. Application of Dye-Sensitized Solar Cell Technology in the Tropics: Effects of Air Mass on Device Performance. **International Journal of Renewable Energy Research (IJRER)**, v. 2, n. 3, p. 369-375, 2012.

OWUSU, Phebe Asantewaa; ASUMADU-SARKODIE, Samuel. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. **Cogent Engineering**, v. 3, n. 1, p. 1167990, 2016.

PINHO, J. T.; GALDINO, M. A. Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos. **CRESESB**, Rio de Janeiro, v. 1, p. 47-499, 2014.

POLMAN, Albert *et al.* Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. **Science**, v. 352, n. 6283, p. aad4424, 2016.

RAMAMOORTHY, Raja *et al.* Betalain and anthocyanin dye-sensitized solar cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 46, n. 9, p. 929-941, 2016.

RAPHAEL, E. *et al*. Perovskites Solar Cells: A New Emerging Technology. **Química Nova**, v. 41, n. 1, p. 61-74, 2018.

ROCHA, I. C. L. Síntese solvo térmica de TiO_2 e análise da atividade fotocatalítica. Dissertação de Mestrado - **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre 2017.

SAMPAIO, D. M. Desenvolvimento e caracterização de células fotovoltaicas orgânicas compostas por filmes finos semicondutores nano-estruturados. Dissertação

de Mestrado - **Centro Federal de Educação Tecn. Celso Suckow da Fonseca,** Rio de Janeiro, 2015.

SAMPAIO, Daniel; THIRUMAL, Elumalai; DE BARROS, Ana Lucia Ferreira. Desenvolvimento e Construção de um Sistema de Baixo Custo para Caracterização de Células Solares Sensibilizadas por Corantes Orgânicos. **Proceeding Series of the Brazilian Society of Computational and Applied Mathematics**, v. 4, n. 1, 2016.

SAMPAIO, D. M.; THIRUMAL, E.; DE BARROS, A. L. F. The effect of photo-anode surface morphology and gel-polymer electrolyte on dye-sensitized solar cells with natural dyes. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 9, p. 9953-9961, 2016.

SARKER, Subrata; SEO, Hyun Woo; KIM, Dong Min. Electrochemical impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells with thermally degraded N719 loaded TiO2. **Chemical Physics Letters**, v. 585, p. 193-197, 2013.

SHANMUGAM, Vinoth *et al.* Performance of dye-sensitized solar cells fabricated with extracts from fruits of ivy gourd and flowers of red frangipani as sensitizers. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 104, p. 35-40, 2013.

SHOCKLEY, William; QUEISSER, Hans J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. **Journal of applied physics**, v. 32, n. 3, p. 510-519, 1961.

SNAITH, H. J. Estimating the maximum attainable efficiency in dye sensitized solar cells. **Advanced Functional Materials**, Adv. Funct. Mater., WILEY-VCH Verlag, Department of Physics Clarendon Laboratory University of Oxford Parks Road, Oxford, v. 20, n. 1, p. 13–19, 2010.

SIGDEL, S. *et al*. Dye-sensitized solar cells based on porous hollow tin oxide nanofibers. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 62, n. 6, p. 2027-2032, 2015.

SIMA, Cornelia; GRIGORIU, Constantin; ANTOHE, Stefan. Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 2, p. 595-597, 2010.

SOLAR VOLT. Potencial energético: entenda como a energia solar pode ser aproveitada. Disponível em <http://www.solarvoltenergia.com.br/potencial-energetico-entenda-como-a-energia-solar-pode-ser-aproveitada/>. Acesso em 17 de novembro de 2019.

SONAI, Gabriela G. et al. Células solares sensibilizadas por corantes naturais: um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. **Química Nova,** v. 38, n. 10, p. 1357-1365, 2015.

TAN, Bing; WU, Yiying. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO_2 nanoparticle/nanowire composites. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 32, p. 15932-15938, 2006.

TENNAKONE, K. *et al*. Nanoporous TiO_2 photoanode sensitized with the flower pigment cyanidin. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, n. 2-3, p. 193-195, 1997.

TRACTZ, Gideã T. *et al*. Recombination Study of Dye Sensitized Solar Cells with Natural Extracts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 2, p. 371-378, 2019.

VAN DE LAGEMAAT, J.; PARK, N.-G.; FRANK, A. J. Influence of electrical potential distribution, charge transport, and recombination on the photopotential and photocurrent conversion efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO2 solar cells: a study by electrical impedance and optical modulation techniques. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 9, p. 2044-2052, 2000.

VERNON-PARRY, K. D. Scanning electron microscopy: an introduction. **III-Vs Review**, v. 13, n. 4, p. 40-44, 2000.

VINCENT, C. A. Polymer electrolytes. **Progress in Solid State Chemistry**, University of St Andrews, St Andrews, 17.3: 145-261, 1987.

WANG, Zhong-Sheng *et al*. Significant influence of TiO2 photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. **Coordination chemistry reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1381-1389, 2004.

WANG, Qing; MOSER, Jacques-E.; GRÄTZEL, Michael. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 31, p. 14945-14953, 2005.

WELCH, Cara R.; WU, Qingli; SIMON, James E. Recent advances in anthocyanin analysis and characterization. **Current analytical chemistry**, v. 4, n. 2, p. 75-101, 2008.

WU, H. W. *et al*. Design and fabrication of an albedo insensitive analog sun sensor. **Procedia Engineering**, v. 25, p. 527-530, 2011.

YUGIS, A. R.; MANSA, R. F.; SIPAUT, C. S. Review on metallic and plastic flexible dye sensitized solar cell. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2015.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. Física universitária con física moderna. 12 Edición. **Sears-Zemasky**. Ed. 2009.

ZAREEN, A.; ALI, S.; IRFAN, M. The effect of annealing temperatures on phase and optical properties of TiO_2 nanoparticles for solar cell applications. In: 1st **Mediterranean Interdisciplinary Forum on Social Sciences and Humanities**, MIFS 2014, Vol. 2. p. 440, 2014.

ZHU, KAI *et al.* Effects of annealing temperature on the charge-collection and light-harvesting properties of TiO_2 nanotube-based dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 32, p. 13433-13441, 2010.