CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

ESTUDO DO DESEMPENHO FOTOVOLTAICO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES NATURAIS UTILIZANDO ÓXIDOS SEMICONDUTORES HÍBRIDOS

Higor Oliveira da Cunha

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientadora: Profª Drª Ana Lucia Ferreira de Barros

Rio de Janeiro
Março, 2022

ESTUDO DO DESEMPENHO FOTOVOLTAICO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES NATURAIS UTILIZANDO ÓXIDOS SEMICONDUTORES HÍBRIDOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Higor Oliveira da Cunha

Banca Examinadora:

Ana Lucia Ferreira de Barros

Assinado de forma digital por Ana Lucia Ferreira de Barros
Dados: 2022.03.25 17:16:15 -03'00'

Presidente, Profª. Drª. Ana Lucia Ferreira de Barros (CEFET/RJ) (orientadora)

Profº. Drº. Elivelton Alves Ferreira (UFF)

Profº. Drº. Mauro Celso Ribeiro (UFF)

Profª. Drª. Milena Faria Pinto (CEFET/RJ)

PhD. Rajendran Suresh Babu (convidado – PostDoc FAPERJ-CEFET/RJ)

Rio de Janeiro
Março, 2022

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

C972 Cunha, Higor Oliveira da
Estudo do desempenho fotovoltaico em células solares sensibilizadas por corantes naturais utilizando óxidos semicondutores híbridos / Higor Oliveira da Cunha. — 2022.
107f. : il. (algumas color.) , enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2022.
Bibliografia: f. 96-107
Orientadora: Ana Lucia Ferreira de Barros

1. Energia solar. 2. Células solares. 3. Geração de energia fotovoltaica. 4. Semicondutores. 5. Energia – Fontes alternativas. 6. Corantes. I. Barros, Ana Lucia Ferreira de (Orient.). II. Título.

CDD 621.47

Elaborada pela bibliotecária Tania Mello – CRB/7 nº 5507/04

DEDICATÓRIA

À minha mãe Maria Cleonice, ao meu pai Paulo Ferreira, à minha avó Maria da Guia, e aos meus queridos irmãos Gabriel Oliveira e Thiago Oliveira, por terem me ajudado a sobrepujar cada momento laborioso ao longo desta trajetória, onde aqui pude lograr êxito.

A todos os amigos e professores que de alguma maneira estiveram comigo durante este período e fizeram parte deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por todos os esforços que já fizeram e continuam fazendo por mim. Regracio aos meus irmãos por sempre acreditarem no meu potencial e por todo o incentivo.

Agradeço à Cristiana Guimarães, por todo arrimo, contribuindo em diversos aspectos em meu crescimento profissional e como pessoa. Da mesma maneira, ao Guilherme Freire, por toda amizade e ajuda ao longo de todos estes anos.

O meu agradecimento especial à minha orientadora, Profª e Cientista do Nosso Estado (FAPERJ) Ana Lucia Ferreira de Barros pela oportunidade da realização deste trabalho. Extremamente grato por toda orientação, diligência e confiança ao longo deste tempo de convivência no desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço também a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica (PPEEL) do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ) pelas excelentes aulas ministradas, contribuindo de maneira ímpar para a minha evolução acadêmica e pessoal. Pela mesma razão, agradeço aos professores do Programa de Engenharia Elétrica (PEE) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), onde cursei parte das disciplinas deste Mestrado.

Agradeço ao Profº Alexandre Bergantini, aos técnicos Victor Campos e Yuri Nascimento, ao doutorando Raphael Santos, aos alunos de iniciação científica Matheus Almeida e João Procópio. Além destes, agradeço a todos os amigos que também fazem parte do Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA) do CEFET/RJ. Agradeço também a todos os amigos do Laboratório de Sistemas de Potência (LASPOT) da COPPE/UFRJ.

Finalmente, agradeço aos meus queridos e inesquecíveis amigos também do LaFEA. Ao mestrando Arcano Matheus, por estar trabalhando comigo no LaFEA desde o início desta pesquisa e por toda a amizade além dos cálculos e experimentos realizados, ao doutorando Leonardo Bernardes por toda ajuda de sempre, antes mesmo de iniciar este Mestrado e por toda a amizade além da academia, e ao pós-doutorando Rajendran Suresh Babu, por todo suporte durante a pesquisa e também pela amizade além do laboratório. Da mesma maneira, agradeço à Cibele Rocha (UEPB), atuante na

área de Estudos Eficientes em Recursos Hídricos, à Diana Campos (CEFET/RJ), mestranda na área de Sistemas de Controle, e à Débora Microni (COPPE/UFRJ), pesquisadora da área de Sistemas de Energia Elétrica. Agradeço-lhes por toda amizade, ajuda e companheirismo. Vocês foram imprescindíveis para o desenvolvimento desta pesquisa, muito obrigado!

Agradeço ao técnico Eustáquio e ao pós-doutorando Hirschel Valiente do Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NanoFAB) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) pela assistência e disponibilidade na utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Por fim, agradeço ao CEFET/RJ, à FINEP, à CAPES, ao CNPq e à FAPERJ pelos recursos disponibilizados ao Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA) para a realização deste trabalho.

Deixo registrado nestas páginas meus sinceros agradecimentos a todos que me ajudaram a concluir esta etapa na minha vida, pois além de toda a minha dedicação, esta conquista só foi possível graças à ajuda de cada um de vocês. A todos que me ajudaram até aqui, muito obrigado!

Higor Oliveira da Cunha

EPÍGRAFE

"O homem científico não pretende alcançar um resultado imediato. Ele não espera que suas ideias avançadas sejam imediatamente aceitas. Seus trabalhos são como sementes para o futuro. Seu dever é lançar as bases para aqueles que estão por vir e apontar o caminho. O dia em que descobrirmos exatamente o que é a eletricidade, isso irá marcar um evento provavelmente maior, mais importante que qualquer outro na história da humanidade. Então, será apenas uma questão de tempo para que o homem consiga ligar suas máquinas diretamente à própria natureza. Imagine o que está por vir..."

(Nikola Tesla)

RESUMO

ESTUDO DO DESEMPENHO FOTOVOLTAICO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES NATURAIS UTILIZANDO ÓXIDOS SEMICONDUTORES HÍBRIDOS

Para suprir a crescente demanda de energia elétrica de modo a não prejudicar o meio ambiente, diversas fontes alternativas de energia estão sendo implementadas no sistema elétrico, como por exemplo, a energia solar fotovoltaica. O efeito fotovoltaico ocorre quando a radiação solar incide em placas compostas por material semicondutor (normalmente de silício), e esta é convertida em eletricidade. Sendo o sol, uma fonte de radiação praticamente inesgotável, pode-se dizer que a energia solar fotovoltaica possui grande potencial para atender a necessidade energética mundial de modo sustentável. Baseando-se nesta premissa, uma alternativa viável para aproveitar este recurso é a utilização de células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs – *Dye Sensitized Solar Cells*), pois estas, diferentemente das células fotovoltaicas à base de silício, possuem baixo custo de fabricação. O presente trabalho consistiu na busca de um método que modificasse a superfície fotossensibilizadora e consequentemente aumentasse a eficiência de conversão destas células. Para a realização deste método, foram construídas DSSCs com dois ânodos distintos: um à base de TiO_2, e outro híbrido à base de TiO_2-CuO. Os corantes naturais utilizados foram extraídos das frutas: jiló (*Gilo group)*, pitomba (*Talisia esculenta*) e uva preta (*Vitis labrusca*), sendo as duas primeiras mencionadas, inéditas na literatura. O cátodo à base de Pt foi utilizado em todas as células solares, assim como o eletrólito, feito à base de iodo. Para a obtenção detalhada dos resultados e análises específicas, as caraterizações ópticas, estruturais e eletroquímicas foram realizadas. A superfície de ânodo utilizando TiO_2 sensibilizada respectivamente pelos corantes de jiló, pitomba e uva preta, apresentou as seguintes eficiências de conversão (η): 0,51%, 0,56% e 1,12%. Já para a superfície híbrida de TiO_2-CuO: 2,77%, 2,81% e 5,22%, respectivamente. Verificou-se que com a utilização da superfície de ânodo híbrida, houve um aumento considerável se comparada utilizando apenas TiO_2. Concluiu-se neste trabalho, que dependendo do tipo de modificação realizada em superfícies fotossensibilizadoras em DSSCs, estas podem levar ao aumento expressivo de eficiência de conversão solar (η).

Palavras-chave: Energia solar fotovoltaica; Células solares sensibilizadas por corantes; Óxidos semicondutores; Energia renovável; Geração de energia elétrica limpa.

ABSTRACT

STUDY OF PHOTOVOLTAIC PERFORMANCE IN SOLAR CELLS SENSITIZED BY NATURAL DYE USING HYBRID SEMICONDUCTOR OXIDES

In order to supply the growing demand for electrical energy in a way that does not harm the environment, several alternative energy sources are being implemented in the electrical system, such as photovoltaic solar energy. The photovoltaic effect occurs when solar radiation falls on plates composed of semiconductor material (usually silicon), and this is converted into electricity. Since the sun is a practically inexhaustible source of radiation, it can be said that photovoltaic solar energy has great potential to meet the world's energy needs in a sustainable way. Based on this premise, a viable alternative to take advantage of this resource is the use of dye-sensitized solar cells (DSSCs – *Dye Sensitized Solar Cells*), as these, unlike silicon-based photovoltaic cells, have a low manufacturing cost. The present work consisted of the search for a method to modify the photosensitizing surface and consequently increase the conversion efficiency of these cells. To carry out this method, DSSCs were constructed with two distinct anodes: one based on TiO_2, and another hybrid based on TiO_2-CuO. The natural colorings used were extracted from fruits: scarlet eggplant (*Gilo group*), pitomb (*Talisia esculenta*) and black grape (*Vitis labrusca*), the first two being mentioned, unpublished in the literature. The Pt-based cathode was used in all solar cells, as well as the iodine-based electrolyte. In order to obtain detailed results and specific analyses, optical, structural and electrochemical characterizations were carried out. The anode surface using TiO_2 sensitized respectively by scarlet eggplant, pitomb and black grape dyes, presented the following conversion efficiencies (η): 0,51%, 0,56% and 1,12%. For the hybrid surface of TiO_2-CuO: 2,77%, 2,81% and 5,22%, respectively. It was found that with the use of the hybrid anode surface, there was a considerable increase when compared using only TiO_2. It was concluded in this work that, depending on the type of modification performed on photosensitizing surfaces in DSSCs, these can lead to a significant increase in the solar conversion efficiency (η).

Keywords: Photovoltaic solar energy; Dye sensitized solar cells; Semiconductor oxides; Renewable energy; Clean electricity generation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Extrato da patente da primeira célula solar registrada em março de 1954 [15]. 22
Figura 2 – Desenvolvimento e aplicação da primeira célula solar de silício [12]. 23
Figura 3 – Esquema fotovoltaico no átomo de silício (junção P-N) [17]. 24
Figura 4 – Vanguard I (primeiro satélite com células solares) [12]. 24
Figura 5 – Eficiências de todos os tipos de células solares ao longo dos anos [27]. 27
Figura 6 – Diagrama de funcionamento das DSSCs. 31
Figura 7 – Frutas utilizadas à extração dos corantes: (a) Jiló (*Gilo group*), (b) Pitomba (*Talisia esculenta*) e (c) Uva preta (*Vitis labrusca*). 36
Figura 8 – Preparação dos corantes. 37
Figura 9 – Preparação dos ânodos (TiO_2 e TiO_2-CuO). 38
Figura 10 – Ânodos finalizados: (a) TiO_2 e (b) TiO_2-CuO. 39
Figura 11 – Preparação dos cátodos. 40
Figura 12 – Cátodos de Pt finalizados. 40
Figura 13 – Esquema de montagem das DSSCs. 41
Figura 14 – Células solares sensibilizadas por corantes naturais extraídos das cascas de jiló (*Gilo group*), pitomba (*Talisia esculenta*) e uva preta (*Vitis labrusca*) com óxidos semicondutores à base de: (a) TiO_2 e (b) TiO_2-CuO. 41
Figura 15 – Resumo das etapas de construção das DSSCs. 42
Figura 16 – Organograma das caracterizações morfológicas, estruturais, ópticas e eletroquímicas. 43
Figura 17 – Funcionamento do Microscópio de Força Atômica (AFM) [49]. 46
Figura 18 – Medições realizadas através do AFM – LaFEA (modelo: *Nanosurf EasyScan 2*): (a) TiO_2, (b) TiO_2-CuO e (c) Pt. 47
Figura 19 – Ânodos de TiO_2 pela técnica *spin coating*: (a), (b) e (c). Cátodos de Pt pela técnica *drop casting*: (d), (e) e (f) [39, 42, 87]. 47
Figura 20 – Resultados das medições do AFM: (a) Ânodo (TiO_2), (b) Ânodo TiO_2-CuO e (c) Cátodo (Pt). 48
Figura 21 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) – NanoFAB (UERJ) (modelo: JEOL JSM-7100F). 49

Figura 22 – Representação esquemática dos componentes do MEV [54]. 50
Figura 23 – Morfologia estrutural feita no MEV: (a) Ânodo (TiO_2), (b) Cátodo (Pt) e (c) Ânodo (TiO_2-CuO) [30, 87]. 52
Figura 24 – Imagem gerada no MEV: ânodo (TiO_2). 53
Figura 25 – Imagem gerada no MEV: ânodo (TiO_2-CuO). 54
Figura 26 – Imagem gerada no MEV: cátodo (Pt). 55
Figura 27 – Caracterização óptica do corante natural extraído da uva preta através do FTIR – LaFEA (modelo: *Agilent Cary* 630). 56
Figura 28 – Espectros de transmitância dos corantes naturais extraídos das cascas de uva preta, pitomba e jiló obtidos através do FTIR. 57
Figura 29 – Funcionamento do espectrofotômetro UV-VIS. Fonte adaptada: [66]. 58
Figura 30 – Cubetas utilizadas no espectrofotômetro: (a) vidro óptico e (b) plástico [67]. 59
Figura 31 – Espectrofotômetro utilizado nas análises de absorbância no UV-VIS – LaFEA (modelo: *SHIMADZU* UV-2600i). 60
Figura 32 – Espectro de absorção UV-VIS do corante natural extraído da uva preta (*Vitis labrusca*). 61
Figura 33 – Estrutura molecular da antocianina [57]. 62
Figura 34 – Espectro de absorção UV-VIS do corante natural extraído da pitomba (*Talisia esculenta*). 63
Figura 35 – Espectro de absorção UV-VIS do corante natural extraído do jiló (*Gilo group*). 64
Figura 36 – Espectro de absorção UV-VIS dos corantes naturais extraídos da uva preta (*Vitis labrusca*), pitomba (*Talisia esculenta*) e jiló (*Gilo group*). 65
Figura 37 – Multi-potenciostato em conjunto com o simulador solar (Ivisun® IVIUM Technologies – IVIUM Compactstat). 66
Figura 38 – Curvas características das DSSCs (J–V) e (P–V). 68
Figura 39 – Fator de preenchimento (FF). 69
Figura 40 – Curvas J–V das DSSCs sensibilizadas pelos corantes: (a) Jiló, (b) Pitomba e (c) Uva preta. 70
Figura 41 – Curvas P–V das DSSCs sensibilizadas pelos corantes: (a) Jiló, (b) Pitomba e (c) Uva preta. 72

Figura 42 – Parâmetros elétricos das DSSCs: (a) J_{SC}, (b) V_{OC}, (c) FF e (d) Pmáx. 73
Figura 43 – Eficiência de conversão entre as DSSCs desenvolvidas. 74
Figura 44 – Maiores eficiências de conversão das DSSCs (LaFEA): *Malus domestica* (maçã), *Lantana repens* (Lantana), *Leucanthemum vulgare* (margarida roxa) e *Vitis labrusca* (uva preta) [87, 42, 39]. 76
Figura 45 – Diagramas: (a) *Nyquist* e (b) *Bode*. Fonte adaptada: [90]. 81
Figura 46 – Diagrama de Nyquist: (a) Jiló, (c) Pitomba e (e) Uva preta. Diagrama de Bode: (b) Jiló, (d) Pitomba e (f) Uva preta. 83
Figura 47 – Modelo em série dos circuitos das DSSCs associadas às impedâncias. Fonte adaptada: [93]. 85
Figura 48 – Circuito de *Randles*. Fonte adaptada: [94]. 86
Figura 49 – Curvas de impedância das DSSCs desenvolvidas. 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados obtidos deste trabalho para os parâmetros elétricos das DSSCs 74
Tabela 2 – Comparativo dos parâmetros elétricos obtidos neste trabalho (indicado em *) com alguns da literatura e do LaFEA (indicado em **). 75
Tabela 3 – Valores de cada elemento do circuito equivalente com seus respectivos erros associados: (*) TiO_2 e (**) TiO_2-CuO. 84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM – Atomic Force Microscope

BEN – Balanço Energético Nacional

BG – Black Grape

CEFET – Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca

COPPE/UFRJ – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro

DDP – Diferença de Potencial

DSSCs – Dye Sensitized Solar Cells

EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy

EUA – Estados Unidos da América

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy

FTO – Óxido de Estanho Dopado com Flúor

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital

IEA – International Energy Agency

ITO – Óxido de Índio-Estanho

LaFEA – Laboratório de Física Experimental e Aplicada

LASPOT – Laboratório de Sistemas de Potência

LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

NanoFAB – Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais

NOX – Número de Oxidação

NREL – National Renewable Energy Laboratory

PI – Pitomb

PQs – Pontos Quânticos

RPM – Rotação por Minuto

SE – Scarlet Eggplant

UERJ – Universidade do Estado do Rio de Janeiro

UV-VIS – Ultraviolet-Visible

LISTA DE SÍMBOLOS

TiO_2 – Dióxido de Titânio

TiO_2-CuO – Dióxido de Titânio-Óxido de Cobre

CuO – Óxido de Cobre

Pt – Platina

CO_2 – Dióxido de Carbono

kWh/m^2 – Quilowatt-hora por metro ao quadrado

Si – Silício

O_2 – Oxigênio

GaAs – Arsenieto de Gálio

a-Si:H – Silício amorfo hidrogenado

CdTe – Telureto de cádmio

CIGS – Cobre-Índio-Gálio-Selênio

cm^2 – centímetro ao quadrado

W – Watt

hv – Energia do fóton

e^- – Elétron

I^- – Iodeto

I^3 – Triodeto

Ω – Ohm

mm – Milímetro

J_{SC} – Short-circuit current density

V_{OC} – Voltage open circuit

FF – Fill Factor

η – Rendimento

V – Volt

g – Grama

h – hora

ml – Mililitro

ºC – Grau Celsius

min – Minuto

s – segundo

µm – Micrômetro

nm – Nanômetro

mW/cm^2 – Miliwatt por centímetro ao quadrado

µHz – Microhertz

MHz – Megahertz

$P_{máx}$ – Potência máxima

$V_{máx}$ – Tensão elétrica máxima

$I_{máx}$ – Corrente elétrica máxima

P_{in} – Potência de incidência

mA/cm^2 – Miliampere por centímetro ao quadrado

Z – Impedância elétrica

I – Corrente elétrica

R – Resistência elétrica

Φ – Ângulo de fase

SUMÁRIO

1 Introdução 19

1.1 Breve Histórico 21

1.2 Motivação 27

1.3 Objetivo 28

1.4 Células Solares: primeira, segunda e terceira geração 29

1.4.1 Partes Constituintes das DSSCs 30

1.4.2 Funcionamento 31

2 Procedimento Experimental 35

2.1 Materiais e Métodos 35

2.2 Preparação do Corante 36

2.3 Preparação do Ânodo (TiO_2 e TiO_2-CuO) 37

2.4 Preparação do Cátodo 39

2.5 Montagem das DSSCs 40

3 Resultados e Discussão 43

3.1 Caracterização Morfológica e Estrutural (ânodos e cátodos) 44

3.1.1 Microscópio de Força Atômica (AFM) 45

3.1.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) 49

3.2 Caracterização Óptica 56

3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR) 56

3.2.2 Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-VIS) 58

3.3 Caracterização Eletroquímica 66

3.3.1 Curvas Características das Células Fotovoltaicas (J–V) e (P–V) 67

3.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) 80

4 Conclusões e Trabalhos Futuros 89

4.1 Considerações Finais 89

4.1.2 Trabalhos Futuros 94

Produção Científica 95

Referências 96

1 Introdução

Devido à criação de novos equipamentos, construções de residências, edifícios e de todos os dispositivos que necessitam da utilização de energia elétrica, novas fontes de energia são necessárias para atender esta demanda crescente [1]. Sabe-se que a grande utilização de combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e gás natural) terminará em um futuro não distante, já que nesta situação se faz o uso de recursos naturais esgotáveis, e que estes, estão se reduzindo cada vez mais, devido à falta de controle da extração em prol de atender a demanda da matriz energética mundial que ainda é dependente de fontes não renováveis de energia.

As alterações climáticas podem ser citadas como consequências negativas provenientes de fontes não renováveis devido à emissão de gases poluentes, como é o caso do dióxido de carbono (CO_2) [1-3]. Nos últimos anos, esta questão sobre a redução de gases poluentes vem sendo bastante discutida em diversas conferências relacionadas à preservação do meio ambiente [4]. A dependência da matriz energética não renovável vem crescendo cada vez mais, assim como os impactos ambientais. Visto isto, a busca por fontes sustentáveis é essencial para atender as necessidades energéticas e ambientais [5].

Assim como a queima de combustíveis fósseis, usinas nucleares e termelétricas estão relacionadas a diversos problemas relacionados ao meio ambiente [6]. Observando este cenário, pesquisadores de diversos países vêm buscando atender satisfatoriamente a demanda energética, explorando novas fontes de energia, de modo que estas, não prejudiquem o meio ambiente. Estas fontes são chamadas de fontes renováveis de energia. Recursos naturais como a luz solar (energia solar), vento (energia eólica), ondas do mar (energia ondomotriz), entre outros, podem ser usados como exemplos de fontes energéticas renováveis [7]. Portanto, conseguir fazer a substituição da queima de combustíveis fósseis por estas fontes consideradas limpas e que utilizam recursos naturais considerados praticamente inesgotáveis, é um dos principais desafios da humanidade.

Mediante o exposto, a energia solar fotovoltaica se destaca e possui grande potencial em países tropicais e subtropicais. O Brasil está situado entre esses países, e neste quesito, destaca-se de modo privilegiado pelo fato de grande parte do território

estar localizado próximo à linha do Equador, e por esta razão, recebe grande quantidade de irradiação solar durante o dia, com números entre 4,25 e 6,5 kWh/m^2 [8].

Devido a esta enorme incidência de radiação solar pela região e por permanecer de modo abundante praticamente durante o ano inteiro, a tecnologia em converter esta radiação solar em eletricidade se apresenta como uma alternativa viável. Neste contexto, neste trabalho foram desenvolvidas seis células solares sensibilizadas por corantes naturais inéditos, extraídos de cascas de jiló e pitomba. A priori, a escolha destas frutas foi feita com a finalidade de catalogar novos fotossensibilizadores à literatura. A posteriori, através das caracterizações ópticas, verificou-se que estes corantes apresentam características potenciais à fotoexcitação, pois possuem bandas espectrais pertencentes ao grupo funcional da antocianina base. As uvas pretas também foram utilizadas, pelo fato de que são ricas em antocianina, apresentando ampla faixa espectral de absorbância em seu comprimento de onda. Ou seja, isso facilita a transferência de elétrons da antocianina no extrato de uvas pretas para a superfície dos óxidos semicondutores e é responsável por um melhor desempenho da fotossensibilização, sendo esta a principal razão da escolha da fruta.

Para apresentar cada etapa, este trabalho foi dividido em quatro Capítulos. O Capítulo 1 aborda a introdução ao tema, mostrando a importância de novas pesquisas referentes às fontes renováveis de energia, perante a demanda energética crescente ao longo dos anos. Além disso, apresenta um breve histórico acerca da evolução das mais variadas células solares existentes, desde sua criação até os dias atuais.

O Capítulo 2 apresenta todos os materiais e métodos utilizados, bem como o detalhamento de todos os procedimentos experimentais realizados até chegar às DSSCs montadas. No Capítulo 3 são mostrados os resultados e sua discussão através das caracterizações morfológicas, estruturais, ópticas e eletroquímicas.

Por fim, no Capítulo 4 são apresentadas as considerações finais e trabalhos futuros.

1.1 Breve Histórico

A capacidade de converter energia solar em energia elétrica através de células constituídas por materiais semicondutores é designada como efeito fotovoltaico. O fenômeno foi descoberto pela primeira vez em 1839 pelo físico francês Alexandre Edmond Becquerel, aos seus 19 anos de idade, observando que placas metálicas, de platina ou prata (imersas em eletrólito) expostas a uma determinada fonte de radiação solar, geram uma DDP (diferença de potencial) [9].

Com a descoberta do fenômeno, em 1883 o inventor norte-americano Charles Fritts criou a primeira célula solar de selênio revestida de ouro [10]. O primeiro painel solar de telhado do mundo foi instalado no ano seguinte, em 1884 em uma cidade de Nova York. Devido às propriedades do selênio não serem tão promissoras para este caso, o inventor conseguiu observar uma eficiência de conversão apenas de 1%. Além da eficiência ser considerada insuficiente para atender demandas de média e larga escala, os painéis eram revestidos com uma camada com espessura bem fina de ouro, possuindo alto custo de fabricação.

No mesmo ano que Becquerel descobriu o efeito fotovoltaico, também observou o efeito fotoelétrico, mas só foi confirmado em 1887 pelo físico alemão Heinrich Rudolf Hertz [11]. Embora seja muito confundido com o efeito fotovoltaico por estarem relacionados, este fenômeno se caracteriza pela alta emissão de elétrons de um determinado material (geralmente metálico), quando exposto à radiação eletromagnética em qualquer comprimento de onda, como por exemplo, a radiação ultravioleta, sendo suficientemente capaz de arrancar elétrons da superfície do material, já no efeito fotovoltaico, tem-se a produção de tensão e corrente elétrica em um determinado material semicondutor após a sua exposição à luz solar [7]. Estes elétrons ejetados do material são chamados de fotoelétrons. Em 1905 o físico alemão Albert Einstein publicou um artigo científico sobre o efeito fotoelétrico esclarecendo-o de modo mais detalhado [12], sendo laureado inclusive em 1921 com o Prêmio Nobel de Física. O Nobel foi atribuído ao cientista devido às inúmeras contribuições à física teórica, sendo seu trabalho sobre o efeito fotoelétrico, apontado como uma das principais causas, que foi fundamental no estabelecimento da teoria quântica.

Após estas descobertas, inúmeros pesquisadores desenvolveram trabalhos acerca do assunto, até que em 1954, o químico estadunidense Calvin Souther Fuller, com seus companheiros de trabalho Gerald Pearson (físico) e Daryl Chapin (engenheiro) desenvolveram um processo de difusão nas células, introduzindo impurezas nos cristais de silício, conseguindo controlar suas propriedades elétricas [13], surgindo deste modo, a primeira célula solar de silício, na qual se encontra desde então, mundialmente conhecida, sendo a célula solar mais comercializada e fabricada em larga escala.

Mediante os resultados, o Pentágono autorizou sua publicação e a célula solar foi então apresentada na reunião anual da *National Academy of Sciences*, em Washington, e anunciada em uma conferência de imprensa em 25 de abril de 1954. Os resultados foram submetidos à publicação no *Jornal of Applied Physics* [14] e uma patente foi registrada conforme apresentado pela Figura 1.

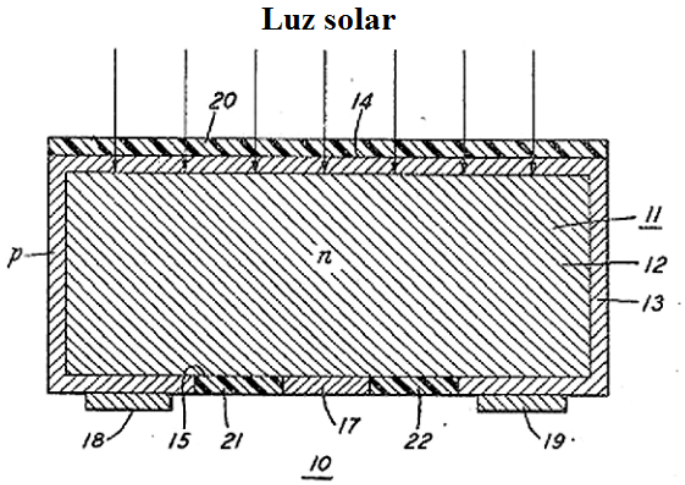


Figura 1 – Extrato da patente da primeira célula solar registrada em março de 1954 [15].

A apresentação ao público da chamada “pilha solar” foi feita através da transmissão via rádio entre D.E. Thomas e Morton Prince utilizando um sistema portátil alimentado pela célula fotovoltaica [16]. Observando a demonstração, a imprensa se demonstrou bastante entusiasmada. Nas páginas do New York Times podia ler-se que aquela primeira célula solar “marca o princípio de uma nova era, levando, eventualmente, à realização de um dos mais belos sonhos da humanidade: a colheita de energia solar sem limites, para o bem-estar da civilização” [12].

Através da Figura 2, é possível observar os três pesquisadores no laboratório da *Bell Telephone Company* (Murray, *New Jersey*, nos Estados Unidos da América) e a sua primeira aplicação em 1955, onde a célula solar de silício foi utilizada como fonte de alimentação de uma rede telefônica local em *Americus*, na Geórgia (Estados Unidos da América).



Figura 2 – Desenvolvimento e aplicação da primeira célula solar de silício [12].

Para tal feito, os pesquisadores desenvolveram uma barra de silício dopado com concentração ínfima de gálio, tornando-a condutora. Sendo deste modo as cargas móveis positivas (silício do tipo "P", positivo), a barra foi mergulhada em um banho quente de lítio, surgindo assim um excesso de elétrons livres na superfície da barra, portadores com cargas negativas (silício tipo "N", negativo). Quando dois semicondutores destes dois tipos ("P" e "N") são unidos de modo que estes mantenham a continuidade do reticulado cristalino, surge então a chamada "junção P-N" [12] ilustrada pela Figura 3.

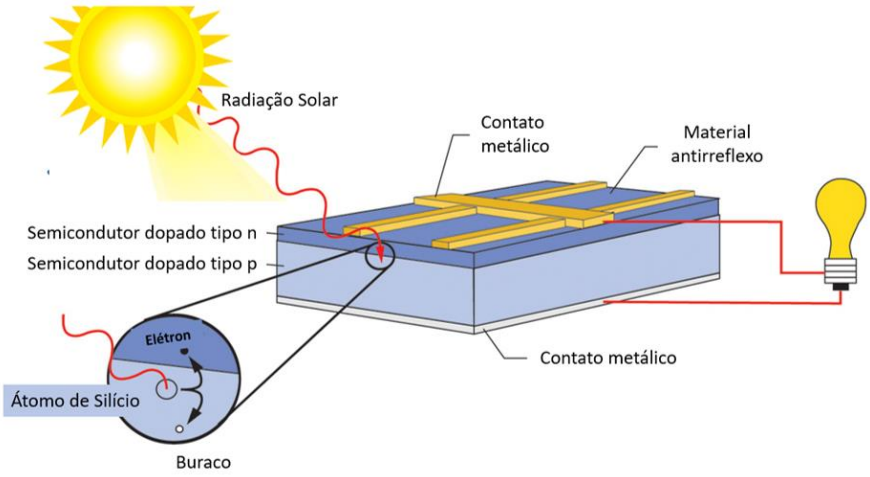


Figura 3 – Esquema fotovoltaico no átomo de silício (junção P-N) [17].

Devido ao alto custo das células solares de silício, observou-se que sua utilização só era considerada economicamente viável em aplicações bem específicas, como por exemplo, para gerar energia elétrica no espaço, onde inicialmente os satélites utilizavam pilhas químicas ou baseadas em isótopos radioativos [18]. Como a tecnologia fotovoltaica ainda estava em seus passos iniciais, a NASA demorou a incorporá-la, mas acabou aceitando e a utilizou como back-up de uma pilha convencional, no *Vanguard I*, lançado ao espaço em março de 1958 [12] como apresentada a Figura 4.



Figura 4 – Vanguard I (primeiro satélite com células solares) [12].

Para a surpresa da equipe, a pilha química acabou falhando, mas o pequeno painel com tamanho de 100 cm^2, com potência produzida de quase 0,1 W, conseguiu manter o transmissor de 5 mW em operação, superando deste modo, a expectativa de todos. O resultado foi que o satélite *Vanguard I* manteve-se em funcionamento durante 8 anos. Após esta observação, o programa espacial norte-americano acabou ganhando confiança e adotou as células solares como fonte de energia dos seus satélites, pois notaram que estas possuíam pontos positivos, apresentando boa durabilidade e baixo peso.

Conforme já exposto, as células solares de silício possuíam custo elevado e só eram utilizadas em situadas específicas, como foi no caso do satélite *Vanguard I*. Todavia, nos anos de 1973 a 1974 houve uma crise energética mundial e a preocupação em estudar novas maneiras de produzir energia, fez com que a utilização das células solares não se restringisse apenas em programas espaciais, mas também para o fornecimento em si de energia elétrica [19].

Em 1975, Jordan apresentou um novo método alternativo à fabricação de células solares através da utilização de filmes finos com diferentes elementos químicos, considerado na época, simples de ser implementado e com menor custo de produção se comparado com as demais, sendo então, viável para atender a demanda produção em larga escala. De todo modo, diversos trabalhos continuaram sendo realizados em prol de seu aprimoramento [20]. Como exemplo disto, em 1980 a Universidade de Delaware (EUA) apresentou a primeira célula fotovoltaica com filmes finos, baseadas na junção de sulfeto de cobre de cádmio, conseguindo resultados bem significativos de eficiência de conversão, em torno de 10% [21].

Eis que em 1991 as células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs) foram desenvolvidas pelo químico Michael Gratzel e O'Regan [22], e por esta razão são também chamadas de células solares de Gratzel. Estes dispositivos são capazes de realizar a conversão de energia luminosa em eletricidade com base na sensibilização de óxidos semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2) [23,24]. Além dos óxidos semicondutores, estas células também fazem o uso de corantes, e por terem sido demonstradas com maestria através de resultados promissores, estes dispositivos estão sendo cada vez mais estudados em relação ao aprimoramento de seu desempenho

fotovoltaico, através de caracterizações utilizando óxidos e famílias de corantes distintos [25].

Com o uso de eletrodos revestidos por TiO_2 nanoporosos, as DSSCs que tiveram maior eficiência de conversão chegando em valores entre 11% a 12% foram sensibilizadas com corantes que apresentam composições químicas de metais de transição pesados, como por exemplo, os complexos à base de rutênio [23]. Embora as eficiências apresentem valores significativos, estes complexos de rutênio são compostos por metais pesados e maléficos ao meio ambiente [23]. Outro ponto negativo em relação ao uso do rutênio é que este possui custo elevado. Analisando estas condições, faz-se necessária a busca por novos fotossensibilizadores que possuam menor custo e que não prejudiquem o meio ambiente, podendo deste modo, alcançar eficiências de conversão expressivas de modo sustentável. Para alcançar estes objetivos, os corantes naturais extraídos de frutas e plantas se apresentam como uma excelente alternativa [26].

Os corantes naturais podem ser utilizados na aplicação de DSSCs como fotossensibilizadores pelo fato de possuírem grandes coeficientes de absorção e alta eficiência na captação de luz. Além disso, não se devem descartar novas tentativas modificadoras em outras partes constituintes destas células solares, bem como as técnicas de deposição, modo de fabricação, entre outros, visto que os pigmentos naturais com antocianinas e carotenoides apresentam eficiência de conversão abaixo de 1% [22].

Este trabalho está concentrado justamente na busca de novas alternativas que possam dar continuidade aos avanços das DSSCs, e para isso, realizou-se a busca por corantes, cuja utilização ainda não foi descrita em literatura, como o jiló e a pitomba. Além disto, também se utilizou uvas pretas, por possuírem alto índice de absorção utilizando soluções híbridas, saindo do modo convencionalmente utilizado apenas com TiO_2 como óxido semicondutor.

Este Capítulo abordou um breve histórico sobre a evolução das células solares ao longo dos anos, desde a descoberta dos fenômenos presentes nestes dispositivos, até suas aplicações atuais. Como resumo ilustrativo acerca do que foi descrito, a Figura 5 apresenta um gráfico feito pelo laboratório norte-americano – *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) mostrando a evolução da eficiência de todos os tipos de células solares feitas por diversas empresas desde 1975 até os dias atuais [27].

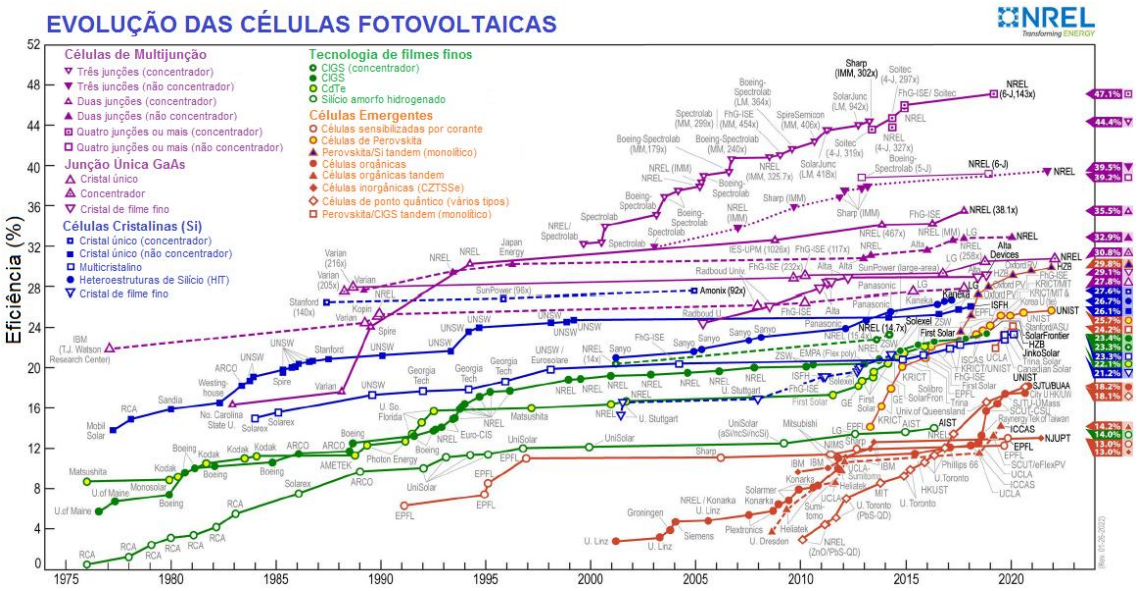


Figura 5 – Eficiências de todos os tipos de células solares ao longo dos anos [27].

Na Figura 5, observam-se quatro categorias de células fotovoltaicas: células solares de multijunção, células solares cristalinas de silício, células solares com tecnologia utilizando filmes finos, e na cor laranja, as células emergentes; células estas que são o foco deste trabalho, onde se encontram as células sensibilizadas por corantes (DSSCs). Antes de apresentar os procedimentos experimentais realizados, a seção 1.4 deste trabalho aponta as partes constituintes destas células, seu princípio de funcionamento, e suas vantagens e desvantagens.

1.2 Motivação

A energia solar fotovoltaica é vista como uma fonte alternativa promissora, visto que esta aproveita a radiação proveniente do sol e a converte em energia elétrica. Atualmente, praticamente todas as placas solares disponíveis comercialmente são produzidas utilizando o silício (Si) como material semicondutor. Isto se deve ao fato de que esse material está presente em grande parte das rochas que formam a crosta terrestre, sendo considerado o segundo elemento mais abundante na superfície do planeta Terra, ficando atrás apenas do Oxigênio (O_2) [28].

Em contrapartida, estas ainda possuem alto custo de fabricação e a eficiência das placas constituídas pelo Si atinge até 20% [29]. Para atender a demanda crescente do setor elétrico, esta eficiência de conversão ainda precisa melhorar. Deste modo, faz-se necessária a busca por novos materiais semicondutores que consigam alcançar maiores patamares de eficiência e custo de fabricação ainda menor. Neste sentido, o presente trabalho apresenta uma alternativa auspiciosa com o desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs), pois estas possuem baixo custo de fabricação, são compatíveis em relação ao meio ambiente, operam em diversas condições climáticas, possuem tamanhos menores, pesos considerados mais leves, boa durabilidade, estabilidade, e podem utilizar corantes naturais como fotossensibilizadores que são facilmente encontrados em frutas ou até mesmo em flores [22].

1.3 Objetivo

O objetivo deste trabalho consistiu na construção de seis células solares sensibilizadas por corantes naturais facilmente encontrados na natureza, extraídos das cascas de jiló, pitomba e uva preta, sendo seus níveis de transmitância e absorbância analisados individualmente através das caracterizações ópticas.

Para a análise dos eletrodos anódicos e catódicos, as caracterizações estruturais e morfológicas foram realizadas.

Após cada componente e corante analisados, as DSSCs foram montadas. Nesta etapa final, a fim de avaliar o desempenho fotovoltaico e a resistividade apresentada por cada célula solar, o trabalho apresentou em destaque o estudo comparativo realizado através de caracterizações eletroquímicas entre dois óxidos semicondutores (TiO_2 e CuO) depositados na superfície anódica. Sendo uma solução puramente à base de TiO_2 e a outra híbrida à base de TiO_2-CuO.

Deste modo, o trabalho apresentou um método alternativo, similarmente ao autor [30], utilizando óxidos semicondutores de modo híbrido (TiO_2-CuO), capaz de gerar energia elétrica de modo sustentável obtendo resultados de eficiência de conversão solar bem acima dos já apresentados na literatura que geralmente utilizam apenas o TiO_2 na superfície do ânodo.

A utilização do método híbrido composto por TiO_2-CuO apresentou resultados em média aproximadamente cinco vezes maiores de desempenho fotovoltaico do que os que utilizaram apenas o TiO_2 no ânodo; e com este avanço significativo, cria-se cada vez mais a expectativa e o interesse em pesquisas referentes às DSSCs que possam apresentar eficiências ainda maiores, até alcançarem patamares que sejam capazes de atender a demanda em larga escala.

1.4 Células Solares: primeira, segunda e terceira geração

Ao longo dos anos, o uso da energia solar fotovoltaica tem aumentado de maneira exponencial no Brasil. De acordo com o BEN (Balanço Energético Nacional) de 2021, os dados apresentam taxas de crescimento anual que ultrapassam 60% desde 2019 [31]. Para evitar que o aquecimento global supere os níveis controláveis, a Agência Internacional de Energia (IEA – sigla do inglês *International Energy Agency*) informa que é preciso quadruplicar as tecnologias renováveis de energia, demandando a continuidade e incentivo à expansão da energia solar fotovoltaica [32].

Desde o desenvolvimento da primeira célula solar eficiente em 1954, muitos progressos foram realizados neste tipo de energia, e isto se deve ao avanço científico na área, onde até o momento se conseguiu uma melhoria significativa da eficiência de conversão solar de 6% a 20% para células solares de silício [29]. Geralmente as pesquisas no desenvolvimento de células fotovoltaicas possuem dois objetivos em comum: alta eficiência de conversão solar e baixo custo em sua fabricação. Ao longo destas seis décadas, inúmeros trabalhos foram realizados a fim destes dois objetivos, sendo desenvolvidas as células solares de primeira, segunda e terceira geração [33].

As primeiras células solares comercializadas foram desenvolvidas com materiais semicondutores cristalinos ou policristalinos, como o Silício (Si) e o Arsenieto de Gálio (GaAs). Estas são chamadas de células de primeira geração, baseando-se na junção P-N ou em heterojunções. Segundo a teoria de *Schokley-Queisser* [34], a máxima eficiência de conversão solar destas células é de 31%.

A posteriori, foram fabricadas as células solares compostas por materiais amorfos, como o Silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), o telureto de cádmio (CdTe) e o

Cobre-Índio-Gálio-Selênio (CIGS), entre outras. A principal característica destas células está em sua flexibilidade, devido ao fato dos materiais semicondutores utilizados possuírem escalas micrométricas de espessura. Todavia, estas células apresentam menor eficiência que as de primeira geração, tendo chegado em 20,3% e são relativamente caras [35]. Estas células flexíveis de filmes finos são chamadas de células de segunda geração.

Pelo fato das células de primeira e segunda geração possuírem certos limites no quesito de máxima eficiência de conversão solar, novas metodologias de fabricação foram aplicadas, apresentando tecnologias como Pontos Quânticos (PQs), células solares de portadores quentes, células solares de Perovskitas, entre outras, que teoricamente podem apresentar eficiências mais elevadas às de primeira e segunda geração, além de algumas demandarem menor custo em sua fabricação [22]. Vale ressaltar que esta categoria (terceira geração) detém o recorde de eficiência de conversão solar com as células de multijunção, chegando em 47,1% [36]. Estas são denominadas células de terceira geração, onde também se encontram as Células Solares Sensibilizadas por Corantes (DSSCs), já mencionadas na seção 1.1, sendo o foco deste trabalho.

A seguir são apresentadas as partes que constituem as DSSCs e seu princípio de funcionamento.

1.4.1 Partes Constituintes das DSSCs

As DSSCs são constituídas por camadas compostas por substratos de vidro revestidos por filmes finos de óxidos semicondutores transparentes como o FTO (óxido de estanho dopado com flúor) ou ITO (óxido de índio-estanho) servindo como eletrodos, onde através de determinadas técnicas como *spin coating*, *drop casting* ou *doctor blade* geralmente são realizadas as deposições de TiO_2 constituídos de nanopartículas para o caso do ânodo, com a finalidade de possuir grande porosidade e alta área de superfície. Para o eletrodo fotocatódico, normalmente são realizadas deposições à base de platina (já que é um eletrodo inerte), sendo este processo, responsável pela catalização dos elétrons (redução), provenientes do fotoanodo

(eletrodo oxidante) [25]. Os corantes são depositados sobre a camada anódica funcionando como fotossensibilizadores, interagindo com os óxidos semicondutores e buscando a máxima absorção do espectro solar incidente. Já eletrólito, normalmente à base de iodo (solução aquosa), é depositado entre os dois eletrodos, auxiliando deste modo no transporte dos elétrons.

1.4.2 Funcionamento

O funcionamento das DSSCs está associado a cada parte integrante do dispositivo, onde cada uma delas possui sua função específica. O processo eletroquímico ocorre entre os dois eletrodos através das interações entre óxidos semicondutores, como por exemplo, o TiO_2 e os corantes. Os corantes utilizados neste trabalho foram naturais, extraídos do jiló, pitomba e uva preta. Além do TiO_2, o CuO também foi utilizado na superfície do ânodo. Para auxiliar no transporte elétrons foi utilizado um eletrólito entre os dois eletrodos, fechando deste modo um circuito elétrico com um cátodo de Pt. Este funcionamento pode ser observado melhor através da Figura 6.

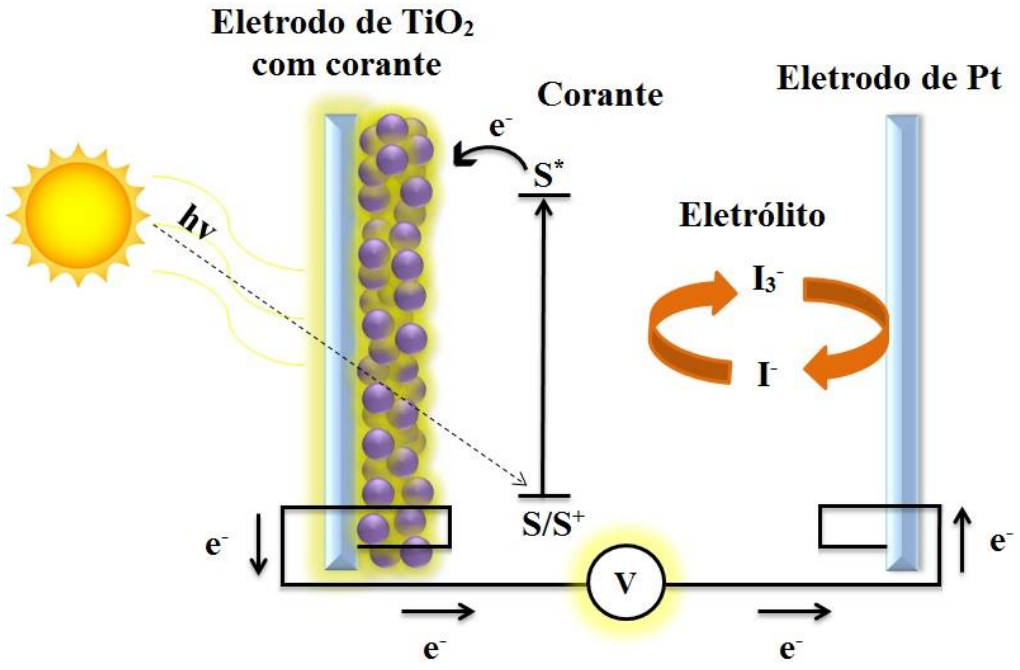


Figura 6 – Diagrama de funcionamento das DSSCs.

Antes da incidência de radiação solar, as moléculas dos corantes se encontram em seu estado fundamental de baixa energia (LUMO), sendo representadas por (S). Neste momento, o óxido semicondutor de TiO_2 presente na superfície anódica está submetido à mesma energia (próximo à banda de valência) não condutora. Quando a luz solar incide na DSSC (parte oxidante), as moléculas dos corantes são excitadas e saem do seu estado fundamental de baixa energia e vão para um estado de energia mais alta (HOMO), sendo representada por (S^*) [37]. Deste modo, as moléculas do corante excitadas estão com um teor energético mais alto, superando a diferença de banda de valência do semicondutor conforme apresentado por (1).

$$S \rightarrow S^* \tag{1}$$

Conforme apresentado na seção 1.1, as células solares sensibilizadas por corantes (S) são promissoras e podem substituir as células solares de silício atualmente comercializadas devido a diversos fatores. Em relação às funções específicas, nas DSSCs, o corante adsorvido sobre o óxido semicondutor de TiO_2 é responsável pela absorção da energia do fóton (h v), proveniente da Equação da Energia do Fóton $E = h.v$, onde h representa a constante de Planck e v a frequência de radiação, e as moléculas do corante excitado (S^*) são capazes de realizar a transferência de elétrons para o TiO_2. Através das sequências de reações [38] abaixo é possível compreender o passo a passo de como ocorre a conversão de energia solar em energia elétrica.

$$TiO_2|S + hv \rightarrow TiO_2|S^* \tag{2}$$

Em Eq. (2), observa-se que a célula solar (TiO_2) está aderida ao corante (S) absorvendo energia luminosa (+ hv). Quando a célula absorve esta energia luminosa, acaba gerando a mesma estrutura (S^*), ou seja, tendo o corante excitado, significando de modo similar apresentado em (1), que este corante se encontra em um estado energético mais alto. A partir disso, o corante transfere elétrons para o TiO_2.

$$TiO_2|S^* \rightarrow TiO_2|S^+ + e^- \tag{3}$$

Percebe-se que em Eq. (3) o corante excitado (S^*) perdeu elétrons, transformando-se em um cátion. É possível observar através da Figura 6 este fluxo de elétrons na parte de baixo do diagrama. Ou seja, esta etapa representa o processo de oxidação, já que o corante excitado está perdendo elétrons, aumentando assim, seu NOX (número de oxidação).

$$TiO_2 \left| S^+ + \frac{3}{2} I^- \rightarrow TiO_2 \right| S + \frac{1}{2} I_3^- \quad (4)$$

Após o corante ter sofrido o processo de oxidação em Eq. (3), os elétrons são transferidos para o eletrodo de TiO_2, continuando seu percurso passando pelo voltímetro (V) até chegarem no eletrodo de Pt. Sabe-se que a Pt é considerada um dos metais mais nobres que existem. Ser um metal nobre entende-se que ela tem uma resistência a oxidação muito alta. Sendo assim, isso significa que em uma reação que envolve a transferência de elétrons, ela não irá participar diretamente. No caso, a Pt funciona como um intermediador entre o eletrodo que está fornecendo e o que está recebendo elétrons, sendo considerada um eletrodo inerte, já que apenas conduz os elétrons e não participa da reação oxirredução. Além da platina, outro eletrodo inerte bastante utilizado em DSSCs é o grafite. Este trabalho utilizou a Pt, devido ao fato de que pelo trabalho de [39], observou-se que as curvas de desempenho fotovoltaico utilizando corantes naturais extraídos de pétalas de margaridas (*Leucanthemum vulgare*) constituídas por eletrodos de platina apresentaram resultados superiores às que utilizam o grafite.

Por conseguinte, pela Eq. (4) é possível observar o TiO_2 já com o corante oxidado (S^+) reagindo com (I^-). Ao final da reação, o corante saiu de uma carga positiva e foi para a carga zero, caracterizando o processo de redução. Percebe-se então, que o corante pode regenerar-se, assumindo a neutralidade elétrica após cada ciclo redox, e como houve o processo redução, também houve o processo de oxidação, neste caso, do iodo (I^-) para o iodo (I_3^-). Para melhor compreensão, pela Eq. (5) é possível observar este processo de modo detalhado.

$$\frac{3}{2} I^- \rightarrow \frac{1}{2} I_3^- \quad (5)$$

Nota-se que o NOX do iodo da primeira estrutura (I^-) vale -1, já na segunda estrutura (I_3^-), o NOX do iodo vale -1/3. Ou seja, de -1 para -1/3 o NOX aumentou, caracterizando um processo de oxidação. Basicamente o iodo sofre uma oxidação, naturalmente perdendo elétrons, e estes elétrons são devolvidos para o corante que havia se oxidado em Eq. (3). Ressalta-se então que a reação Eq. (4) é imprescindível para o contínuo funcionamento da DSSC, já que é através dela que o corante se regenera.

$$\frac{1}{2}I_3^- + e^- \rightarrow \frac{3}{2}I^- \tag{6}$$

Para este caso Eq. (6), ocorre a reação inversa do que aconteceu em Eq. (4), e como em Eq. (4) ocorre o processo de oxidação, em Eq. (6) ocorre o processo de redução, reconstituindo o iodo novamente, propiciando uma cadeia cíclica.

Nesta seção foi abordado o funcionamento de conversão de energia solar em eletricidade através de reações químicas, detalhando cada etapa do processo. O próximo Capítulo deste trabalho apresenta os procedimentos experimentais realizados à construção das DSSCs.

2 Procedimento Experimental

Este Capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados em cada etapa à construção das DSSCs, compostas pela preparação do corante, ânodo, cátodo, eletrólito, e por fim, sua montagem.

2.1 Materiais e Métodos

Para a construção das células solares, os seguintes materiais obtidos da empresa *Sigma-Aldrich* (Louis, MO) foram utilizados: filmes finos transparentes condutores revestidos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) com resistividade superficial de ~10 Ω/sq, pureza de 99 %, disponibilizados em 100 mm x 100 mm x 3 mm (para a construção das DSSCs deste trabalho, foram cortados com tamanho de 2,5 cm x 2,5 cm), polietilenoglicol, dióxido de titânio (≅ 20 nm), ácido hexacloroplatínico, iodeto de potássio e iodo. Os químicos como óxido de cobre (≅ 50 nm) e acetonitrila foram adquiridos da empresa Dinâmica Química Contemporânea (São Paulo, Brasil). A cola de silicone (TEK BOND) e os demais químicos como ácido acético e etanol foram obtidos de empresas locais (Rio de Janeiro, Brasil), com grau analítico usado como foram recebidos, sem processos químicos adicionais.

Para a realização das análises de transmitância dos corantes naturais extraídos do jiló, pitomba e uva preta, foram feitas caracterizações ópticas através do espectrômetro *Agilent Cary* 630 FTIR. Já a avaliação em relação à absorção da solução dos corantes, foi realizada pelo espectrofotômetro *Perkin Elmer* (λ 650) UV-Vis. Com a finalidade de realizar ensaios e obter a resultados à performance dos substratos de vidro FTO, foram feitas as análises morfológicas dos eletrodos (ânodo e cátodo). Na caracterização morfológica, foi utilizado o Microscópio de Força Atômica (AFM), através do software *Nanosurf EasyScan 2*, avaliando assim o TiO_2, TiO_2-CuO e Pt depositados no filme fino. Por fim, com as DSSCs já construídas, as caracterizações eletroquímicas foram realizadas através do multipotenciostato (*IVIUM Compactstat*) simultaneamente ao simulador solar (*Ivisun® IVIUM Technologies*). Através destes instrumentos foi

possível obter os parâmetros elétricos das DSSCs: densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão (η).

2.2 Preparação do Corante

As frutas frescas de jiló, pitomba e uva preta que podem ser observadas pela Figura 7 foram os corantes naturais utilizados para realizarem a máxima absorção possível da radiação solar, e posteriormente a fotossensibilização com ajuda do óxido semicondutor. Corantes naturais extraídos de folhas e de outros frutos também são utilizados, desde que estes sejam principalmente ricos em antocianina [40]. As frutas foram obtidas em um mercado local no Rio de Janeiro, Brasil. Elas foram lavadas diversas vezes com água, e após isto, cuidadosamente descascadas. Em seguida, as cascas foram lavadas novamente com água e secas à temperatura ambiente. Após a secagem, cerca de 10 g da amostra da casca foi colocada em um béquer e 50 ml de etanol também foi adicionado. Ao decorrer 12 h, esta mistura foi capaz de realizar a extração dos corantes. Para a obtenção de uma solução do corante puramente líquida, foi feita a separação dos resíduos das cascas através do processo de filtragem, onde foi utilizado papel filtro juntamente com um funil. Por fim, os corantes foram armazenados a uma temperatura de 5 °C em recipientes herméticos e utilizados em seguida como fotossensibilizadores na construção das DSSCs. A Figura 8 mostra a preparação dos corantes.



Figura 7 – Frutas utilizadas à extração dos corantes: (a) Jiló (*Gilo group*), (b) Pitomba (*Talisia esculenta*) e (c) Uva preta (*Vitis labrusca*).

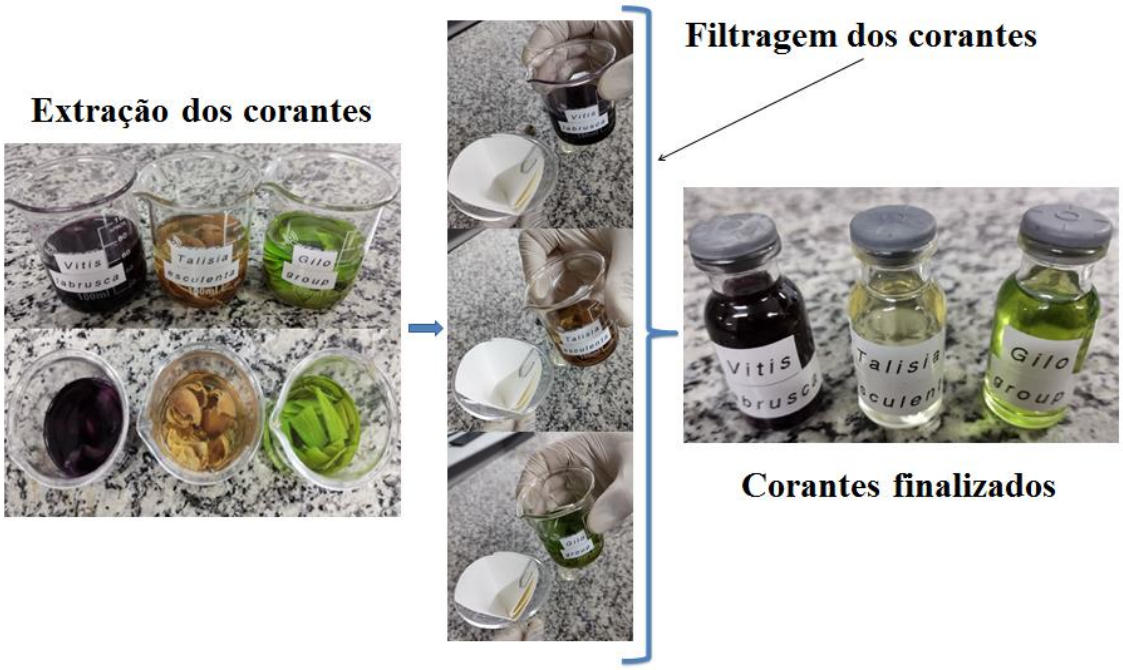


Figura 8 – Preparação dos corantes.

2.3 Preparação do Ânodo (TiO_2 e TiO_2-CuO)

Antes de iniciar a preparação, o béquer utilizado foi devidamente lavado com água e esterilizado com etanol; e em seguida, colocado no forno à temperatura de 90 ºC durante 10 min, removendo deste modo, possíveis contaminações. Para este procedimento, os seguintes químicos foram utilizados: polietilenoglicol (0,3 g), pó de TiO_2 (1 g), água destilada (6 ml) e ácido acético (6 ml). Durante a utilização do dióxido de titânio (TiO_2) as luzes permaneceram apagadas para que não ocorresse a oxidação prévia do mesmo devido aos fótons incidentes. Tendo todos os reagentes químicos mencionados acima já sido adicionados no béquer, a solução permaneceu na banheira de ultrassom durante 3 h. O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção da solução híbrida, com a exceção de que neste caso, foi utilizado dióxido de titânio (0,5 g) e óxido de cobre (0,5 g). Para a obtenção uniforme no substrato de FTO a técnica *spin coating* foi utilizada. O revestimento foi realizado em 1000 RPM durante 10 s, sendo a sua rotação controlada por um Arduino conforme apresenta a Figura 9.

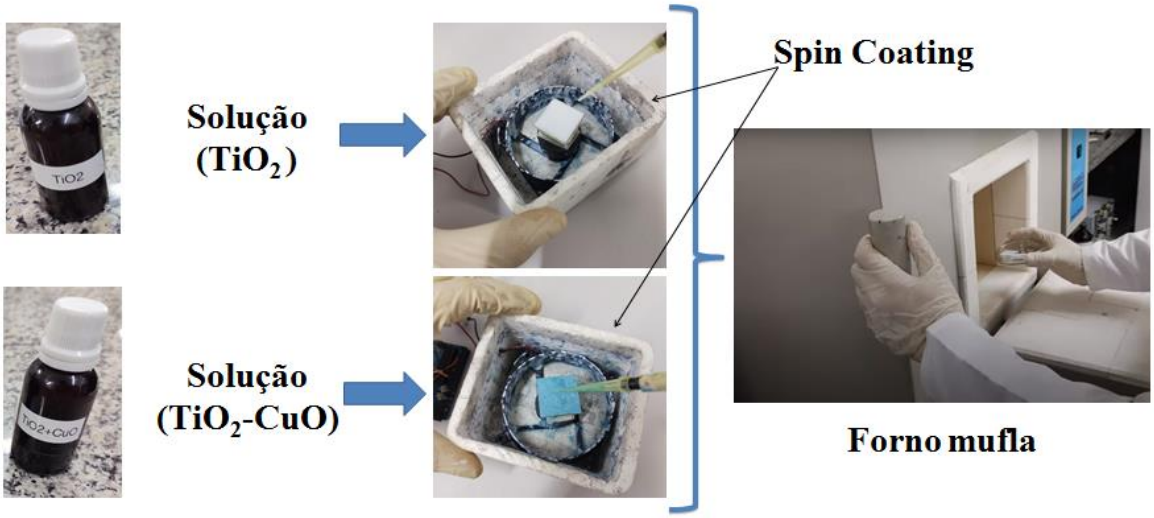


Figura 9 – Preparação dos ânodos (TiO_2 e TiO_2-CuO).

Antes de depositar ambas as soluções, a resistividade superficial de todos os substratos de FTO foi verificada através do multímetro, observando a resistividade superficial de ≅ 10 Ω/sq. Para finalizar a construção do ânodo, os substratos recobertos de TiO_2 e de TiO_2-CuO foram levados ao forno mufla, sendo assim, recozidos a uma temperatura de 450 ºC durante 30 min. O propósito do recozimento foi a alteração da estrutura do TiO_2 para a fase anatase, garantindo deste modo, uma melhor absorção dos fótons através do material semicondutor, um melhor transporte de elétrons através do filme semicondutor e redução da resistência interna da célula [41]. Conforme ilustrado pela Figura 9, a técnica de deposição utilizada para a construção dos ânodos sobre os filmes finos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foi realizada através do *spin coating*. O equipamento foi desenvolvido no Laboratório de Física Experimental e Aplicada, localizado no Bloco D – salas 19-A-C do Centro Federal de Educação Tecnólogica Celso Suckow da Fonseca, Maracanã (LaFEA-CEFET/RJ) e teve como objetivo fazer o espalhamento de modo uniforme das soluções de anodos no substrato de FTO. Este espalhamento foi realizado na velocidade de 1000 RPM durante 10 s. O controle desta rotação foi feito através de um potenciômetro presente em um arduíno com programação específica para isso.

Os ânodos foram recobertos por duas camadas dos óxidos semicondutores, com espessura total de ≈ 5 μm, considerado um valor médio para a deposição de duas camadas, conforme apresentado por [42], garantindo um filme semitransparente e com

melhor eficiência de conversão. Devido aos óxidos semicondutores utilizados serem diferentes em cada ânodo, as superfícies obtiveram colorações distintas como apresenta a Figura 10.

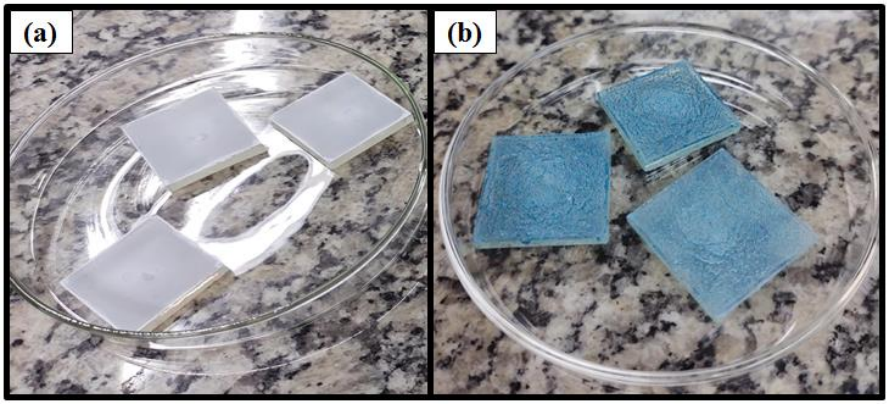


Figura 10 – Ânodos finalizados: (a) TiO_2 e (b) TiO_2-CuO.

2.4 Preparação do Cátodo

Nesta etapa, o béquer e a proveta foram esterilizados antes do início dos procedimentos. A solução de platina (Pt) do catodo foi utilizada para realizar o processo de catalização (redução) das células. Para tal, o contraeletrodo de Pt foi preparado através de uma solução 2 mM de ácido hexacloroplatínico ($H_2Cl_6Pt_6H_2O$). Após isso, a solução foi colocada na banheira de ultrassom e coberta por água destilada em um período de 30 min. O método de deposição para este caso foi o *drop casting*, onde as gotículas da solução foram despejadas por meio da micropipeta com apenas uma camada. O processo de identificação do revestimento de FTO foi realizado igualmente como foi feito para o ânodo, sendo utilizado um multímetro. Por fim, os substratos recobertos de Pt foram levados ao forno mufla, sendo assim, recozidos a uma temperatura de 350 ºC durante 30 min. A Figura 11 apresenta o procedimento realizado e a Figura 12 os cátodos finalizados.

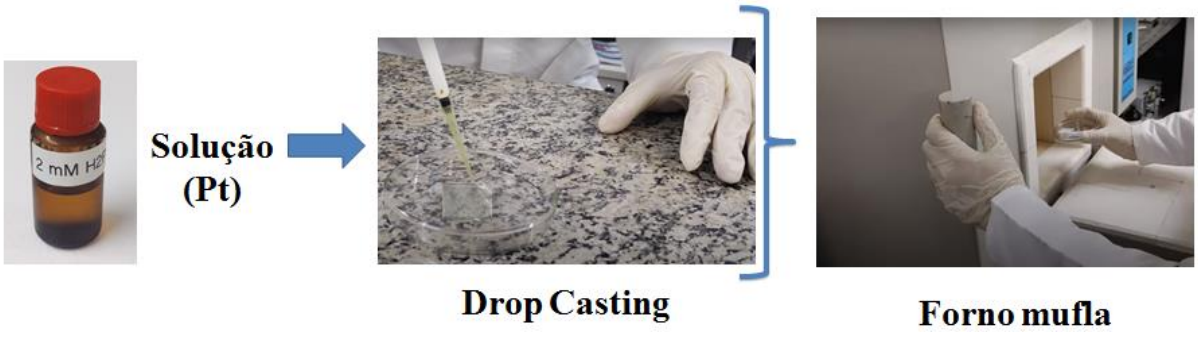


Figura 11 – Preparação dos cátodos.



Figura 12 – Cátodos de Pt finalizados.

2.5 Montagem das DSSCs

Para a finalização da montagem das células fotovoltaicas, os eletrodos (anodos já com a deposição realizada de duas camadas com os corantes naturais específicos de cada fruta e cátodo) foram unidos, e entre eles foi depositado eletrólito redox constituído por uma solução à base de iodo capaz de auxiliar no transporte de elétrons [43]. Neste trabalho, a solução eletrolítica foi preparada utilizando iodeto de potássio (2,075 g), iodo (0,12 g), acetonitrila (5 ml) e polietilenoglicol (0,2 g). Antes de permanecer na banheira de ultrassom por 30 min, a solução foi armazenada em um recipiente isolado que não permitisse a passagem de luz, prevenindo-a assim, de possíveis oxidações [44]. Neste procedimento final da montagem, a injeção eletrolítica pode ocasionar um derramamento para fora da área ativa da célula solar. Quando isso acontece, não há um transporte de elétrons eficaz entre os componentes do dispositivo, e

desta maneira, a eficiência da mesma diminui. Quando se realiza a selagem, impede-se o vazamento do eletrólito. Para tal, foi aplicada uma pequena quantidade de silicone externamente (não interferindo nas propriedades eletroquímicas das células) em trilha horizontal nos dois lados adjacentes de um dos eletrodos de modo paralelo. Nas laterais de cada eletrodo, foi deixada uma pequena faixa que serviu de contato para a caracterização eletroquímica. A representação esquemática de montagem das DSSCs deste trabalho pode ser observada através da Figura 13.

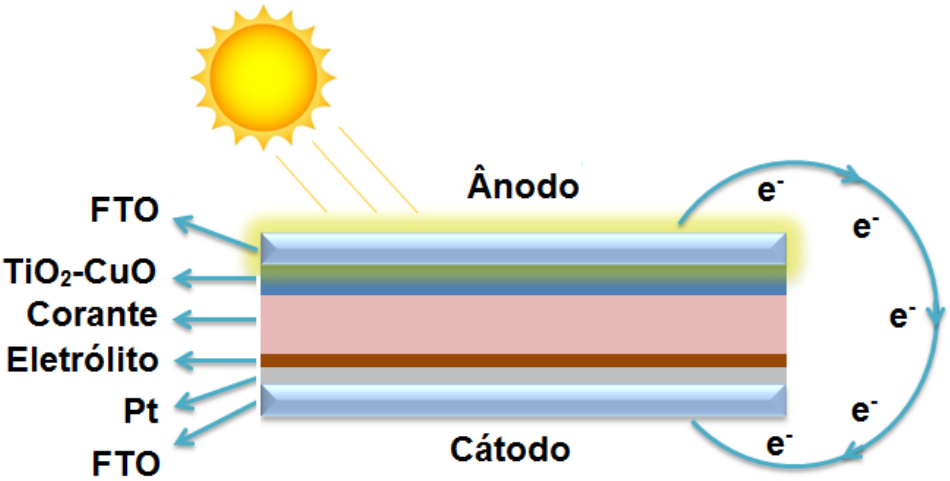


Figura 13 – Esquema de montagem das DSSCs.

Depois de todos os procedimentos realizados, é possível observar a montagem das DSSCs desenvolvidas através da Figura 14.

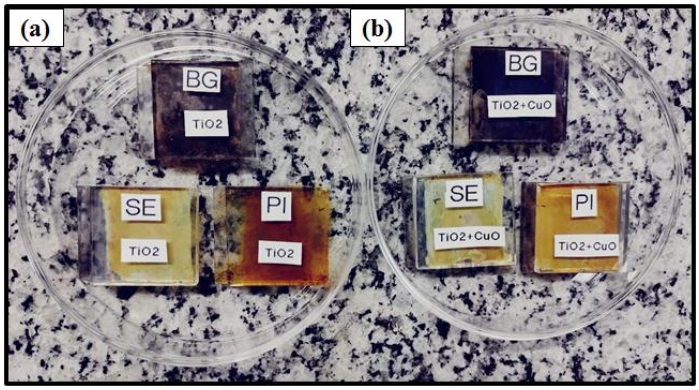


Figura 14 – Células solares sensibilizadas por corantes naturais extraídos das cascas de jiló (*Gilo group*), pitomba (*Talisia esculenta*) e uva preta (*Vitis labrusca*) com óxidos semicondutores à base de: (a) TiO_2 e (b) TiO_2-CuO.

De modo resumido, a Figura 15 apresenta todas as etapas realizadas até a construção final das DSSCs, conforme descrito abaixo:

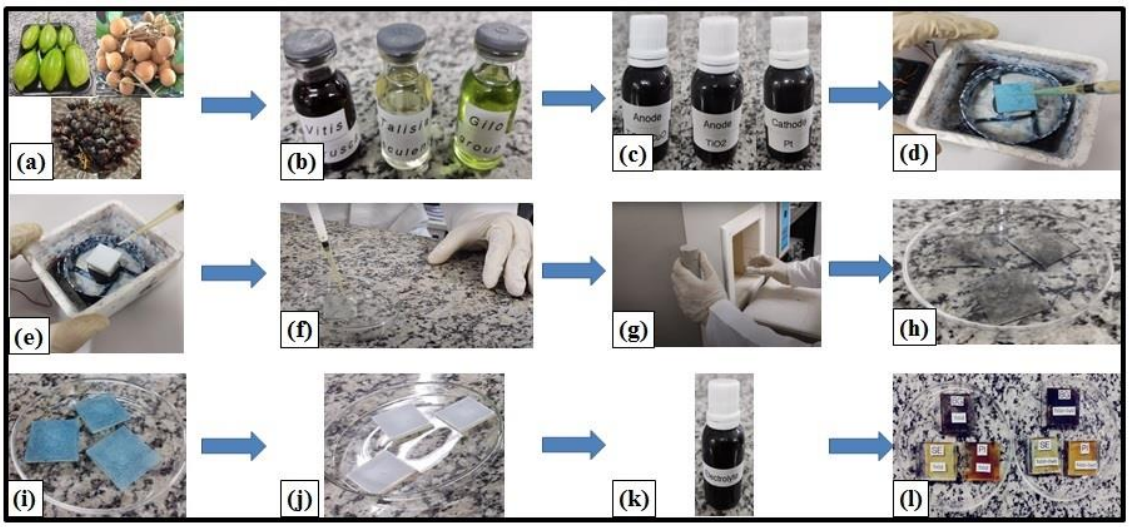


Figura 15 – Resumo das etapas de construção das DSSCs.

(a) Frutas utilizadas;

(b) Extração dos corantes;

(c) Soluções prontas (TiO_2, TiO_2-CuO e Pt);

(d) Deposição pela técnica *spin coating* (ânodo de TiO_2-CuO);

(e) Deposição pela técnica *spin coating* (ânodo TiO_2);

(f) Deposição pela técnica *drop casting* (cátodo de Pt);

(g) Recozimento no forno mufla (ânodos a 450 ºC e cátodos a 350 ºC);

(h) Cátodos finalizados (Pt);

(i) Ânodos finalizados (TiO_2-CuO);

(j) Ânodos finalizados (TiO_2);

(k) Solução eletrolítica pronta (depositada entre os eletrodos);

(l) Montagem das DSSCs.

3 Resultados e Discussão

A fim de avaliar os eletrodos, corantes e DSSCs, este Capítulo apresenta as caracterizações morfológicas, ópticas e eletroquímicas realizadas. Através da Figura 16 é possível observar o que foi devidamente avaliado em cada caracterização. Abaixo pode ser visto uma breve introdução às especificidades de cada etapa.

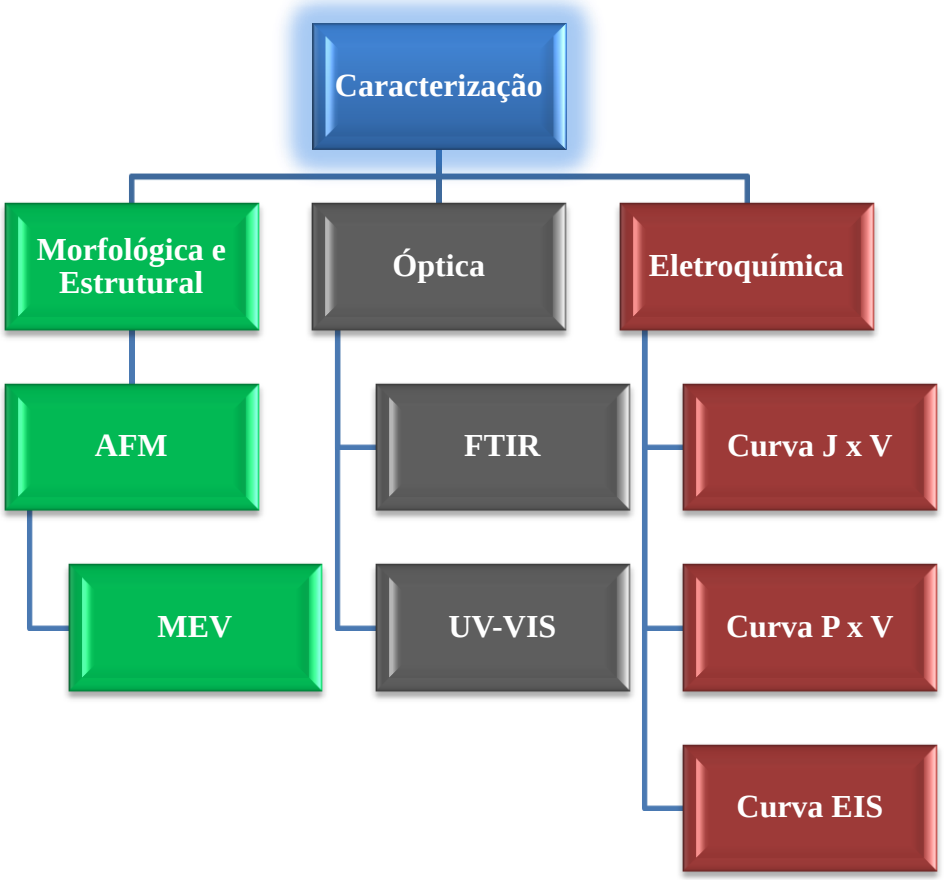


Figura 16 – Organograma das caracterizações morfológicas, estruturais, ópticas e eletroquímicas.

Para a análise morfológica, foi utilizado o AFM (Microscópio de Força Atômica). Este equipamento tem o objetivo de verificar a estrutura morfológica das soluções depositadas sobre os filmes finos, avaliando a rugosidade da superfície de cada material [45]. Já para avaliar a estrutura dos filmes finos, o MEV (Microscópio

Eletrônico de Varredura) foi utilizado para obtenção de imagens em alta resolução das superfícies das amostras.

A caracterização óptica foi realizada através do FTIR (Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier), tendo a finalidade de obter um espectro infravermelho de absorção ou emissão de um sólido, líquido ou gás. Para este trabalho, a análise espectral foi realizada sobre os corantes em seu estado líquido. Com esta técnica, é possível identificar os grupos funcionais das moléculas através do número de onda do espectro. Ainda em relação à caracterização óptica, o UV-VIS (Espectroscopia no Ultravioleta Visível) também utilizado para fornecer dados fundamentais sobre a transição de absorção entre o estado natural e o excitado. Além disso, fornece a faixa de energia solar absorvida pelas moléculas do corante.

Por fim, a caracterização eletroquímica foi realizada por meio de um multi-potenciostato acoplado a um simulador solar. Esta caracterização é capaz de avaliar o desempenho fotovoltaico das DSSCs, fornecendo os parâmetros elétricos: J_{SC} (densidade de corrente de curto-circuito), V_{OC} (tensão de circuito aberto), FF (fator de preenchimento) e eficiência de conversão solar (η). Além disso, através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), permite a observação do comportamento da impedância das DSSCs. O procedimento é similar ao que avalia o desempenho fotovoltaico, fazendo uso do multi-potencisotato e do simulador solar acoplado. Ambos os dados são tratados no *software IviumSoft*.

3.1 Caracterização Morfológica e Estrutural (ânodos e cátodos)

Para a avaliação dos substratos de vidro FTO depositados com suas respectivas soluções de TiO_2, TiO_2-CuO e Pt, foram feitas análises morfológicas por meio do Microscópio de Força Atômica (AFM) utilizando o *software Nanosurf EasyScan 2* (https://www.nanosurf.com/en/software/easyscan-2). A fim de observar melhor a composição topográfica dos filmes finos mencionados o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo (*JEOL* JSM-7100F) também foi utilizado. Através destas caracterizações foi possível verificar a efetividade da técnica de deposição feita pelo *spin coating* e *drop casting*, analisando deste modo, a homogeneidade das superfícies

dos eletrodos. A subseção 3.1.1 a seguir apresenta o funcionamento do instrumento utilizado e os resultados obtidos nos eletrodos.

3.1.1 Microscópio de Força Atômica (AFM)

O AFM (Microscópio de Força Atômica) foi o instrumento utilizado capaz de apresentar imagens microscópicas dos eletrodos com superfícies de TiO_2, TiO_2-CuO e Pt em relação à sua morfologia fazendo a varredura das amostras através de um cantilever com uma ponta sensível e afiada. O processo de deflexão deste cantilever está associado à Lei de Hooke [46] e é capaz de fornecer dados importantes como a largura, comprimento e altura da superfície da amostra analisada. Com o AFM é possível fazer a medição de forças inferiores a 1µ e entre a ponteira e a superfície da amostra, e a partir das forças de atração e repulsão entre as duas é possível gerar a imagem topográfica.

Normalmente para as DSSCs, o instrumento é utilizado para analisar a topografia do ânodo. Para este trabalho, além dos ânodos de TiO_2 e TiO_2-CuO, a topografia do cátodo de Pt também foi avaliada. Além disso, este microscópio de força atômica também pode realizar o mapeamento de algumas propriedadaes mecânicas e físico-químicas [47]. Em relação aos resultados, o ideal é que a superfície possua baixa rugosidade, e que as imagens topográficas sejam uniformes, pois em um filme homogêneo, as possibilidades de recombinações são minimizadas [48]. Diversos fatores podem contribuir para a obtenção de bons resultados, como por exemplo, a técnica de deposição utilizada, que para este trabalho, para ambos os ânodos, foi utilizada a deposição através do *spin coating*, a homogeneidade das soluções, que em alguns casos as partículas podem resistir ao processo de vibração ultrassônico, provocando deformações na superfície, possíveis contaminações durante os procedimentos, entre outros. De modo simplificado, a Figura 17 apresenta o funcionamento do AFM.

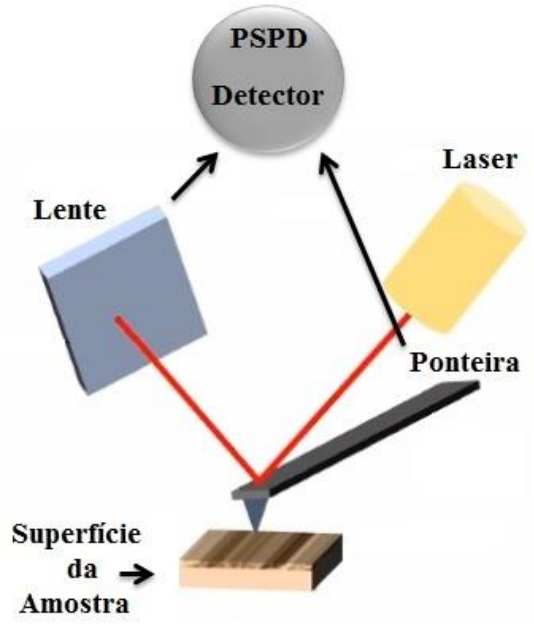


Figura 17 – Funcionamento do Microscópio de Força Atômica (AFM) [49].

Para detectar deflexões na direção ou distante da superfície da amostra um feixe de laser é disparado. Refletindo o feixe que incide na parte superior plana da ponteira, qualquer que seja a deflexão sobre esta, provocará pequenas alterações na direção do feixe refletido. Para realizar o rastreamento destas alterações, utiliza-se um fotodiodo sensível à posição, identificado como (PSPD) [50]. Deste modo, se uma ponta do AFM passa sobre uma característica de superfície elevada, a deflexão obtida (e a alteração subsequente na direção do feixe refletido) é registrada pelo PSPD.

Através da Figura 18, é possível observar as medições dos filmes finos sendo realizadas com suas respectivas soluções depositadas pelas técnicas *spin coating* e *drop casting*. Foram analisados os eletrodos de TiO_2, TiO_2-CuO e Pt.

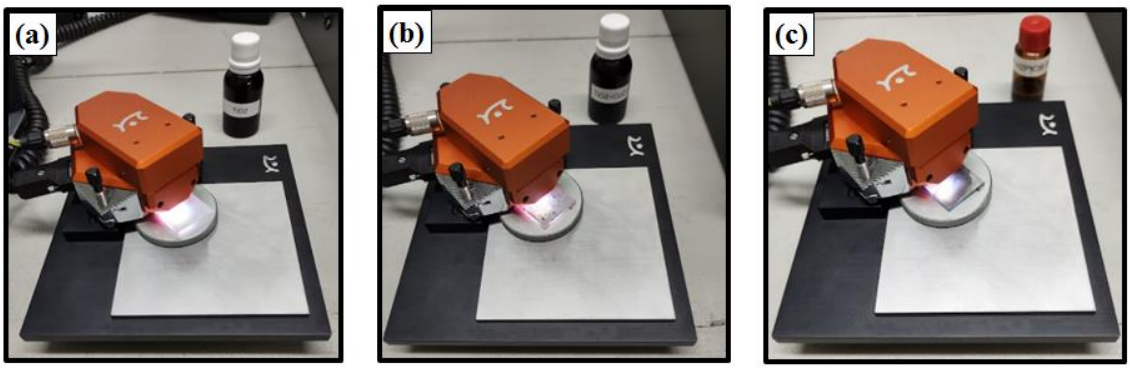


Figura 18 – Medições realizadas através do AFM – LaFEA (modelo: *Nanosurf EasyScan 2*): (a) TiO_2, (b) TiO_2-CuO e (c) Pt.

Ao realizar os procedimentos, ressalta-se que para obter resultados satisfatórios de adsorção do corante no substrato, é necessário que haja cavidades ou poros no filme fino da nanoestrutura, devendo existir revestimentos homogêneos e mesoporosos em todo o substrato, sem quaisquer elevações ou grandes crateras no filme anódico [48].

A título comparativo quanto à topografia morfológica de superfície ao que se pretende, podem-se observar alguns ânodos e cátodos disponíveis na literatura conforme apresenta a Figura 19.

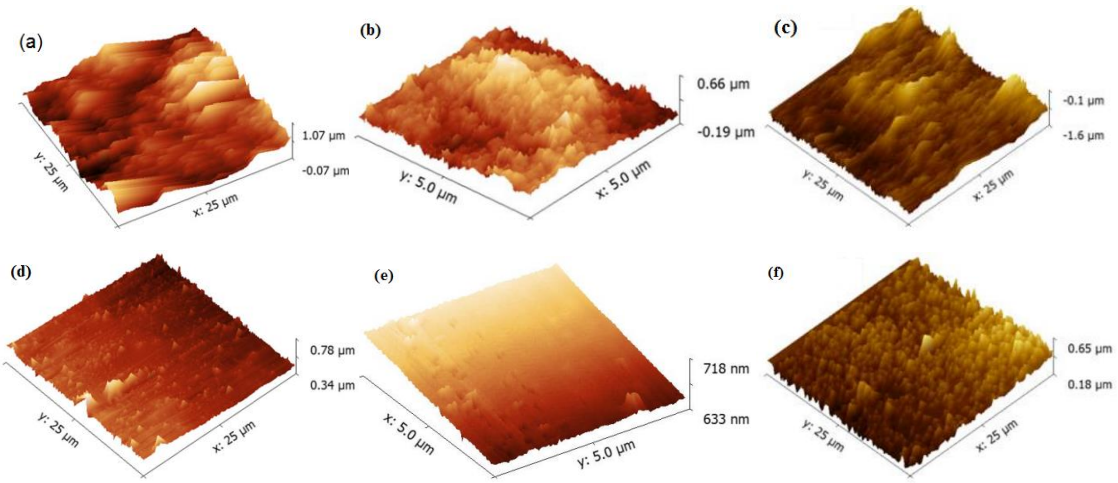


Figura 19 – Ânodos de TiO_2 pela técnica *spin coating*: (a), (b) e (c). Cátodos de Pt pela técnica *drop casting*: (d), (e) e (f) [39, 42, 87].

Para um melhor resultado, é desejável que as imagens geradas sejam bem uniformes, como pode ser verificado através da Figura 19 (a), (b) e (c). Isso se deve ao fato de que um filme uniforme atrapalha as chances de processos de recombinação ao longo do mesmo. O método de revestimento por rotação ainda permite maior controle da espessura e lisura do filme fino e é menos sujeito a não uniformidade quando comparado ao método de lâmina raspadora, assim como é indicado o método *drop casting* para o caso dos cátodos, conforme apresenta a Figura 19 (d), (e) e (f) [51]. A Figura 19 (f) apresentou melhor morfologia estrutural, com formação de poros fundamentais para que haja alocação do eletrólito, propiciando um melhor transporte de elétrons.

A eficiência de conversão das DSSCs depende de diversos fatores presentes no processo de fabricação. Sendo assim, é necessário que haja muita atenção em cada etapa da construção para atingir a eficiência máxima de conversão mediante os componentes utilizados. Os ânodos compostos por óxidos semicondutores nanoestruturados possuem uma influência muito importante no desempenho fotovoltaico, e por esta razão, os óxidos de TiO_2 e CuO_2 foram utilizados neste trabalho com o intuito de analisar o desempenho fotovoltaico de cada superfície. Para os cátodos, a solução de Pt foi utilizada. A Figura 20 ilustra os resultados das medições.

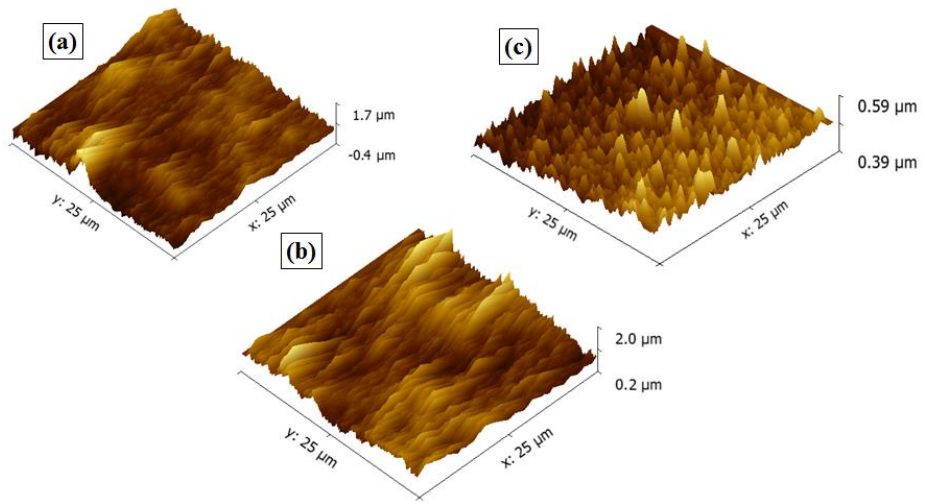


Figura 20 – Resultados das medições do AFM: (a) Ânodo (TiO_2), (b) Ânodo (TiO_2-CuO) e (c) Cátodo (Pt).

Na Figura 20 (a) é possível observar a imagem que apresenta a topologia da superfície de um filme fino composto por TiO_2 na escala de 25 µm que apresenta um bom resultado, pois sua superfície demonstra uniformidade e ao mesmo tempo porosidade, contribuindo para uma boa adsorção do corante e bom fluxo de elétrons no semicondutor devido à porosidade que irá ser ocupada pela solução eletrolítica. De modo similar, através da Figura 20 (b) é possível observar um leve melhoramento da superfície para o composto híbrido. Na Figura 20 (c) a imagem topográfica do filme fino de platina se apresenta mais uniforme quando comparada aos demais filmes finos em relação aos seus níveis estruturais de elevação, favorecendo o processo de redução sendo de fato uma superfície apropriada para funcionar como cátodo [52].

3.1.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Para avaliar as estruturas das superfícies das amostras compostas por TiO_2, TiO_2-CuO e Pt o Microscópio de Varredura Eletrônica (MEV) modelo (*JEOL* JSM-7100F) foi utilizado. Este equipamento tem a capacidade de gerar imagens em alta resolução, avaliando os aspectos topográficos e a composição de cada um deles [53].

Esta caracterização foi realizada no laboratório NanoFAB da UERJ, onde foi possível produzir as imagens através da técnica de microscopia eletrônica de varredura dos dois ânodos (eletrodos de TiO_2 e TiO_2-CuO) e do cátodo (eletrodo de Pt). A Figura 21 apresenta o equipamento utilizado.



Figura 21 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) – NanoFAB (UERJ) (modelo: JEOL JSM-7100F).

O funcionamento do MEV consiste basicamente na integração dos blocos: canhão de elétrons, sistema de demagnificação (redução do diâmetro do feixe eletrônico) e unidades de varredura [54].

A representação esquemática dos componentes do equipamento pode ser observada através da Figura 22.

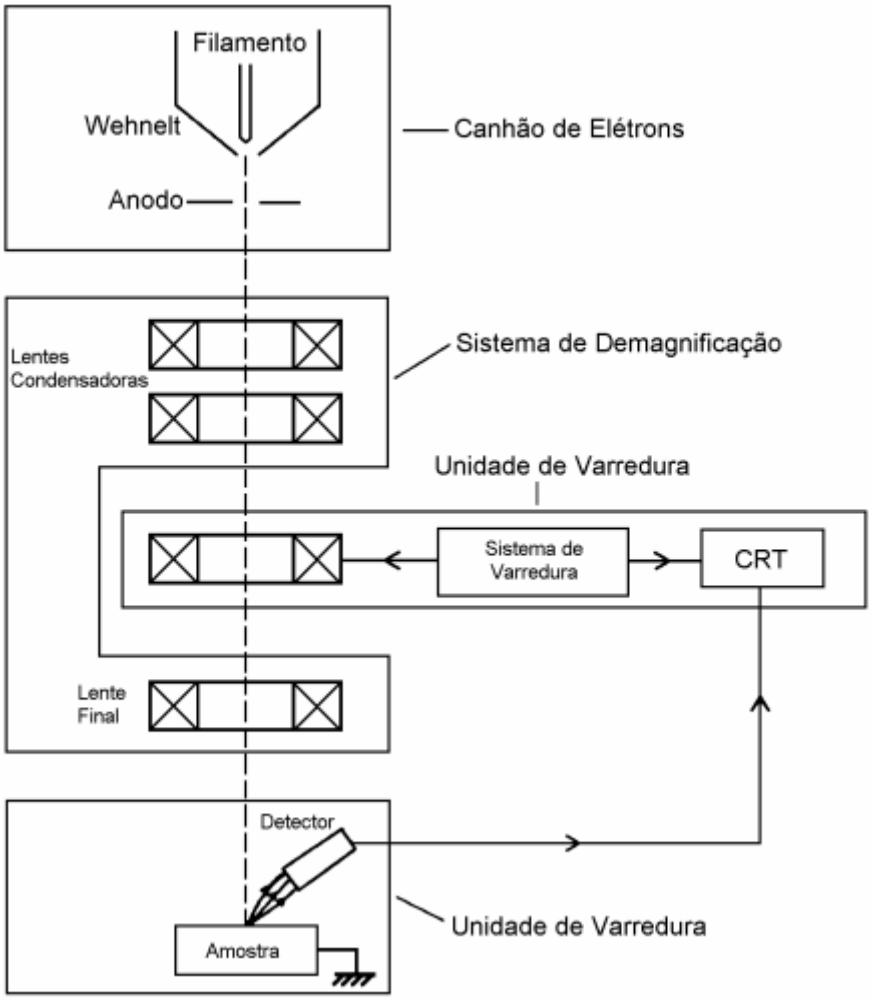


Figura 22 – Representação esquemática dos componentes do MEV [54].

Utiliza-se o canhão de elétrons para a emissão do feixe de elétrons com a quantidade de energia suficiente para ser captado pelos detectores. Através de lentes eletromagnéticas este feixe é demagnificado, tendo como objetivo gerar um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro em uma região específica da amostra [54].

O canhão de elétrons é o conjunto de componentes cujo seu objetivo é a geração dos elétrons, onde o feixe emitido deve ser estável e com intensidade suficiente, de modo que ao atingir a amostra, pode gerar um bom sinal.

O sistema de demagnificação de um feixe eletrônico é parecido com a demagnificação de um feixe de luz, contando com as lentes condensadoras e com a lente final, também chamada de lente objetiva.

Grande parte dos MEVs possuem duas lentes condensadoras, cuja sua função é reduzir o diâmetro do feixe eletrônico. Quanto maior a corrente elétrica que passa pelas condensadoras, menor o tamanho final do feixe eletrônico, e em consequência, menor será a corrente elétrica do feixe ao atingir a amostra [54]. Já a lente final, tem a função de focar a imagem variando a distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo óptico da coluna.

Ressalta-se que esta é a lente mais potente do MEV, e devido ao fato de intensa corrente elétrica que passa por meio de suas bobinas, geralmente precisa ser refrigerada. Em praticamente todos os casos está lenta contém as bobinas defletoras, de correção do astigmatismo, e a abertura final.

Diferentemente do microscópio óptico, os elétrons neste caso não produzem uma imagem real da amostra [55], o que ocorre é um efeito no feixe iluminando a amostra ponto a ponto criando um padrão retangular (varredura), onde a potência do sinal gerado a partir de cada ponto produz um reflexo das diferenças da amostra.

A unidade de varredura necessita das lentes condensadoras e bobinas de deflexão eletromagnéticas (bobinas de varredura), capazes de deslocar o feixe ao longo de uma linha, e em seguida, moverem a posição da linha para a outra, de modo que uma varredura retangular possa ser constituída na amostra e na tela de visualização [56].

Com a finalidade de realizar o contraste na imagem, a intensidade do sinal a partir da interação do feixe da amostra precisa ser medida ponto a ponto na superfície da amostra.

Na última etapa, através do detector de elétrons os sinais gerados a partir da amostra são recolhidos, convertem-se em fótons por meio de um cintilador, e em sinais elétricos utilizados para modular a intensidade da imagem no monitor [57].

Este trabalho avaliou a morfologia estrutural das superfícies dos ânodos compostos por TiO_2, TiO_2-CuO e dos cátodos de Pt. Ressalta-se que todos foram depositados em substratos de FTO. Para ter ciência quanto aos resultados desejados, foram feitas comparações com trabalhos da literatura. A Figura 23 apresenta os eletrodos com as composições químicas similares aos que foram desenvolvidos neste trabalho.

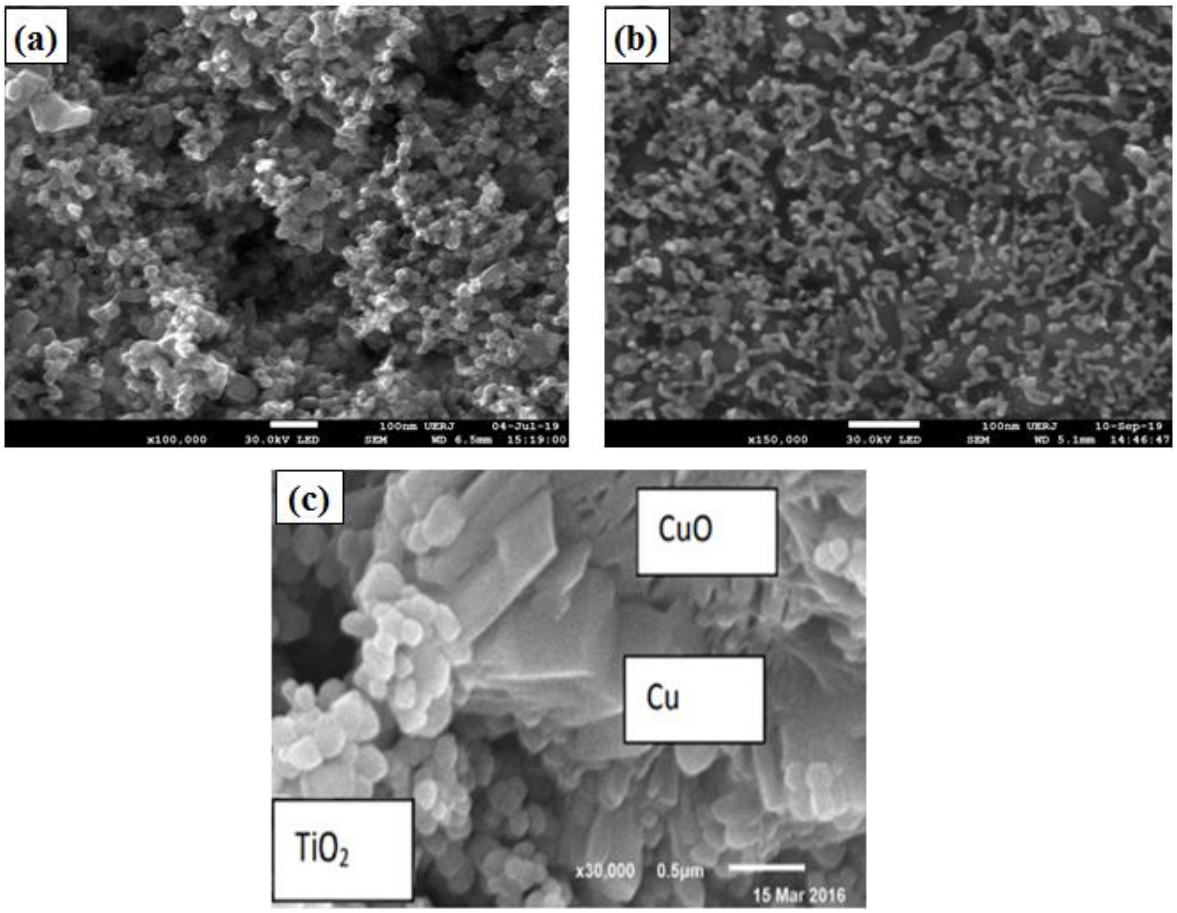


Figura 23 – Morfologia estrutural feita no MEV: (a) Ânodo (TiO_2), (b) Cátodo (Pt) e (c) Ânodo (TiO_2-CuO) [30, 87].

As imagens dos eletrodos de TiO_2, TiO_2-CuO e Pt geradas no MEV são respectivamente apresentadas pelas Figuras 24, 25 e 26.

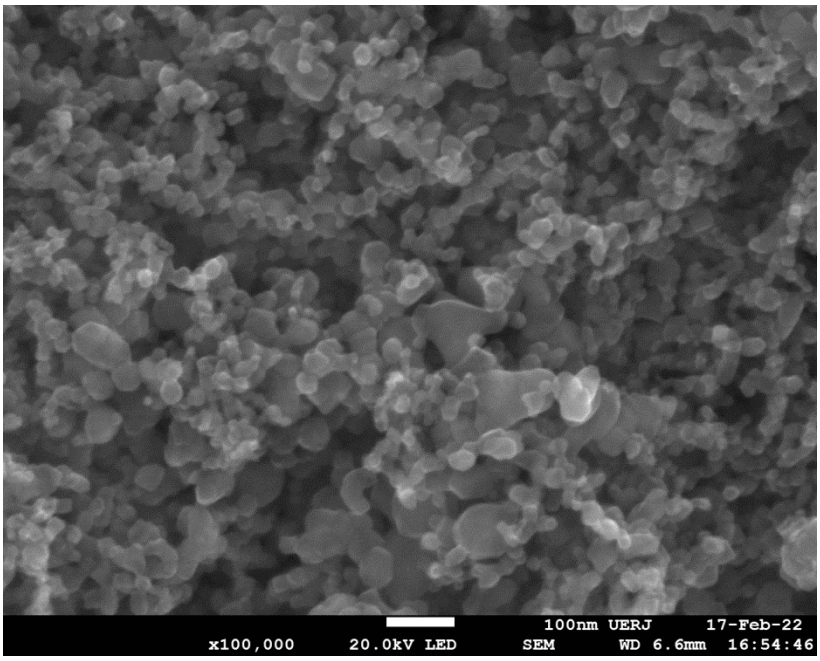


Figura 24 – Imagem gerada no MEV: ânodo (TiO_2).

Na Figura 24, verificou-se os filmes finos revestidos com TiO_2. Conforme apresentam as Seções 2.3 e 2.4, os ânodos foram submetidos à temperatura de 450 ºC, e os cátodos à temperatura de 350 ºC, ambos os eletrodos permaneceram durante 30 min, e todos os eletrodos (TiO_2, TiO_2-CuO e Pt) foram analisados após o processo de *annealing*.

A superfície do ânodo de TiO_2 foi avaliado à magnificação de 100.000 vezes a 20 kV. Analogamente à Figura 23 (a), verifica-se que o eletrodo possui enorme homogeneidade em relação às nanopartículas, o que favorece a interação entre o óxido semicondutor e o corante, ao longo do qual o fotossensibilizador será adsorvido por meio da incidência de luz solar realizando o processo de geração de energia elétrica através da conversão solar das DSSCs, juntamente ao eletrólito e ao cátodo de Pt.

A absorção de moléculas de corante no ânodo está intimamente relacionada com o tamanho das nanopartículas de TiO_2. No entanto, com a diminuição do tamanho de grão do TiO_2, a média do diâmetro dos poros do ânodo de película fina é diminuído. Se o diâmetro médio dos poros for muito pequeno, as moléculas do corante e o eletrólito

não podem entrar efetivamente no TiO_2. Como resultado, o tamanho do grão do TiO_2 requer um valor ideal de aproximadamente 20 nm (tamanho das nanopartículas utilizadas neste trabalho) para atingir a máxima eficiência de conversão das DSSCs [58].

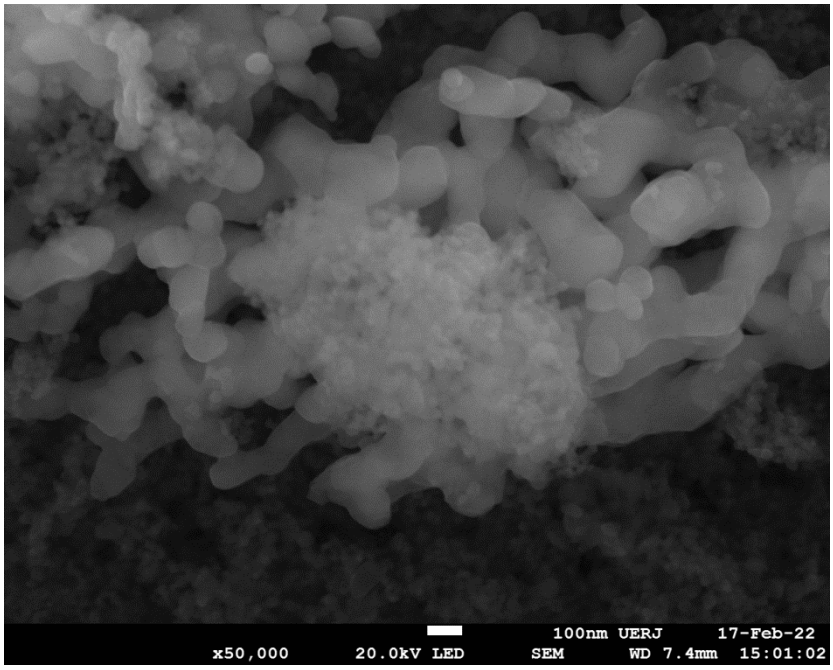


Figura 25 – Imagem gerada no MEV: ânodo (TiO_2-CuO).

Na Figura 25 é possível perceber a interação entre os óxidos semicondutores de TiO_2 e CuO. Os grãos menores representam o TiO_2, assim como é visto na Figura 23 (c) de maneira evidente, verificando-se homogeneidade similar, onde os maiores grãos mostram o CuO, com partículas de tamanho próximas a 50 nm. As características estruturais observadas foram avaliadas à magnificação de 50.000 vezes a 20 kV e apresentaram uma estrutura muito fina, sugestiva de uma matriz nanocristalina.

A técnica *spin coating* foi utilizada nos dois ânodos, apresentando eficácia de deposição em ambos os casos. Entre os corantes utilizados, a uva preta foi o fotossensibilizador com maior performance, seja com a solução pura ou híbrida. Isto porque elas têm corante antocianina, conforme apresentado em seção 3.2.2, e a absorção química destes corantes geralmente ocorrem devido à condensação de prótons ligados

ao álcool com o grupo hidroxila na superfície do TiO_2-CuO nanoestruturado de filme poroso e, portanto, resulta em um efeito de alta conversão fotoelétrica [59].

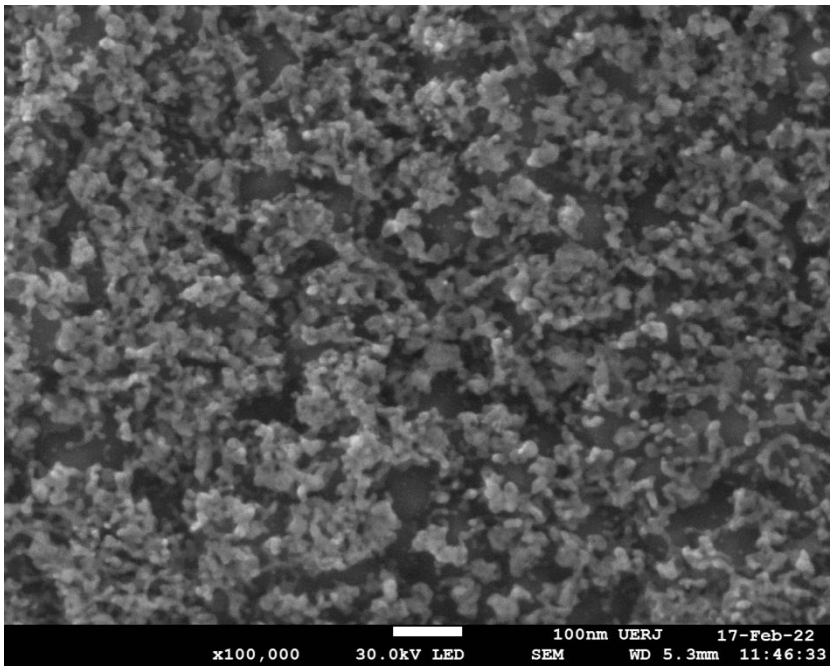


Figura 26 – Imagem gerada no MEV: cátodo (Pt).

Observa-se na Figura 26, a imagem do cátodo de Pt, também apresentando homogeneidade e porosidade, avaliada à magnificação de 100.000 vezes a 30 kV. Como a solução é aquosa, diferenciando-se um pouco das pastas das soluções de TiO_2 e TiO_2-CuO, a técnica de deposição foi a *drop casting*, visto que neste caso por meio do *spin coating*, a solução apresentaria falhas pela superfície do FTO devido às rotações da amostra através do instrumento. Embora a Figura 23 (b) tenha sido medida em 150.000 vezes, percebe-se similaridade em ambas as morfologias estruturais.

Sendo a Pt um eletrodo inerte, funcionando como um intermediador entre o eletrodo que está fornecendo e o que está recebendo elétrons já que apenas conduz os elétrons, não participando da reação oxirredução [38], as características apresentadas pelos eletrodos estão de acordo com o desejado, propiciando um bom funcionamento das DSSCs.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos, a seção 3.2, a seguir apresenta as caracterizações ópticas, referente à transmitância e absorbância dos fotossensibilizadores.

3.2 Caracterização Óptica

Esta seção apresenta as caracterizações ópticas realizadas a fim de avaliar o nível de transmitância e absorção dos corantes utilizados neste trabalho, bem como fazer a identificação dos seus elementos químicos através dos seus respectivos espectros. Para isso, as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR) e a Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-VIS) foram utilizadas.

3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de Espectroscopia no Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR) consiste em fazer a identificação dos elementos químicos das amostras analisadas. Isto é possível porque cada ligação atômica possui um grau de vibração, ou seja, uma frequência específica característica, e com isso, o FTIR é capaz de fazer a identificação de vibração destas moléculas. Conforme apresentado na Figura 27, para realizar esta caracterização óptica, este trabalho utilizou o FTIR modelo (*Agilent Cary* 630).



Figura 27 – Caracterização óptica do corante natural extraído da uva preta através do FTIR – LaFEA (modelo: *Agilent Cary* 630).

O instrumento faz as medições da capacidade que a substância da amostra possui em transmitir, refletir ou absorver a radiação do infravermelho. Deste modo, consegue-se fazer a identificação das bandas de ligação dos elementos existentes relacionados aos grupos funcionais das amostras [60]. Para a realização da fotossensibilização, este trabalho utilizou os corantes naturais extraídos da uva preta, pitomba e jiló. A Figura 28 apresenta os respectivos espectros de cada corante.

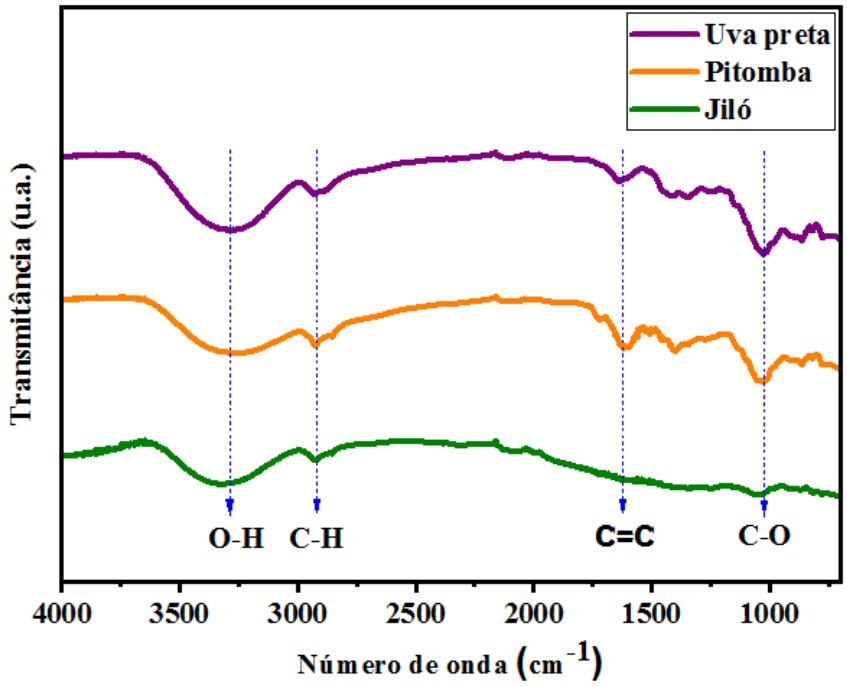


Figura 28 – Espectros de transmitância dos corantes naturais extraídos das cascas de uva preta, pitomba e jiló obtidos através do FTIR.

Na Figura 28, podem-se identificar picos correspondentes aos grupos funcionais que evidenciam a presença de antocianina nos corantes, observando a presença do grupo funcional de hidroxila O-H (banda forte presente entre os números de onda 3100 a 3500 cm^{-1}). Os picos presentes próximos aos comprimentos de 2750 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} correspondem ao modo de estiramento do C-H. Estes picos são característicos das antocianinas, revelando o potencial destes corantes como bons sensibilizadores para as DSSCs [61].

Os picos entre 1500 a 1800 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de alongamento de C=C. Este grupo carbonil dos corantes é capaz de se ligar a óxidos semicondutores,

facilitando deste modo, a injeção de elétrons do corante ao TiO_2 e CuO; melhorando, portanto, a eficiência de conversão das células fotovoltaicas [63]. Além disso, também foram identificados os picos nos comprimentos de onda 900 a 1300 cm^{-1} correspondentes ao modo de dobramento da carbonila (C-O). Ainda analisando os corantes utilizados, a subseção a seguir apresenta a espectroscopia de absorção no ultravioleta visível (UV-VIS).

3.2.2 Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-VIS)

O espectrofotômetro é o nome dado ao instrumento na espectroscopia UV-VIS. Este é utilizado para obter informação sobre o nível e absorção de uma determinada amostra inserida no caminho óptico do equipamento. Conforme um feixe de luz passa pela amostra, sua intensidade luminosa é verificada [64]. A técnica de espectrofotometria é uma das mais utilizadas para análises de absorção versus comprimento de onda em diversas áreas, como por exemplo: física, química, engenharia de materiais, bioquímica e aplicações clínicas [65]. A Figura 30 ilustra o princípio de funcionamento do UV-VIS de feixe único.

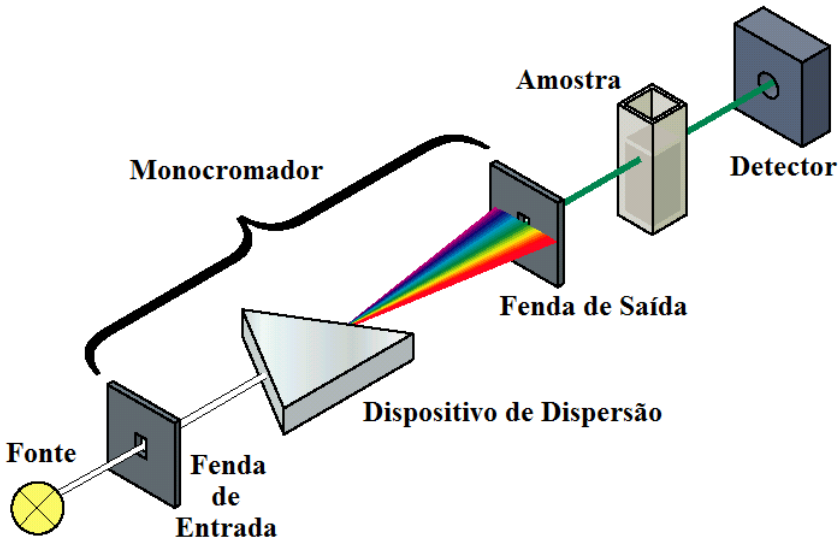


Figura 29 – Funcionamento do espectrofotômetro UV-VIS. Fonte adaptada: [66].

Basicamente uma amostra é inserida em uma cubeta na parte interior do espectrofotômetro, onde existe uma fonte de luz e um dispositivo chamado monocromador, onde o mesmo realiza a divisão da luz em cores, ou seja, em comprimentos de ondas individuais. A fenda é ajustável, permitindo apenas um comprimento de onda específico por meio da solução da amostra. Deste modo, o comprimento de onda da luz atinge a amostra (que fica dentro da cubeta) e a luz passa através da amostra e é lida pelo detector [67].

Vale ressaltar que o instrumento é muito sensível, podendo apresentar resultados errados caso haja interferências indesejadas. Para isto, destaca-se a importância de manter as cubetas limpas e com seu posicionamento correto no momento das medições, já que estas receberão as amostras específicas a serem analisadas. Através da Figura 30, é possível observar as cubetas vendidas comercialmente. Note que existem cubetas de vidro, onde são utilizadas para comprimento de onda de luz visível e o quartzo tende a ser usado na luz UV com comprimento de ondas inferior a 340 nm. Também existem as de plástico, normalmente utilizadas em ensaios mais rápidos e descartadas em seguida.

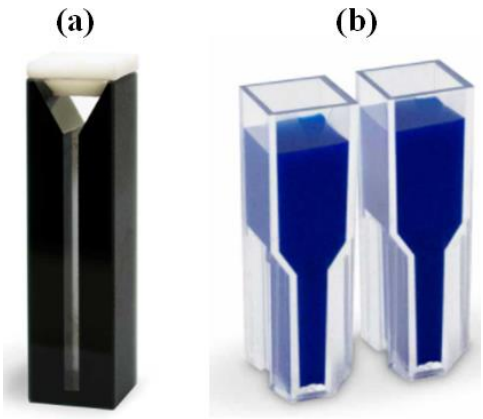


Figura 30 – Cubetas utilizadas no espectrofotômetro: (a) vidro óptico e (b) plástico [67].

Em estudos com extrema precisão, é necessário tomar alguns cuidados extras e não tocar na superfície óptica da cubeta, pois os óleos provenientes da pele, partículas de tecidos de limpeza, poeira, e até mesmo a impressão digital, podem acabar interferindo nos resultados.

Conforme explicado o princípio de funcionamento, além das cubetas, a fonte luz, o monocromador, detector e amostras são considerados os principais componentes

de um espectrofotômetro, tendo suas respectivas funções [67].

- Fonte de luz: possui uma lâmpada de tungstênio (emite luz visível) e outra de deutério (emite radiação UV);
- Monocromador: espectrofotômetros antigos utilizam um prisma, todavia, há mais instrumentos modernos que utilizam dispositivos eletrônicos que transformam a luz incidida em diversos comprimentos de onda em um único comprimento, obtendo assim, a luz monocromática;
- Detector: realiza a detecção da fração da luz que passa pela amostra, transferindo para o visor e para o computador conectado ao instrumento;
- Amostras: solução a ser analisada pela espectrofotometria de absorção que é colocada dentro da cubeta.

A Figura 31 apresenta o espectrofotômetro da *SHIMADZU* utilizado neste trabalho, modelo (UV-2600 i) juntamente ao *software LabSolutions* UV-VIS.



Figura 31 – Espectrofotômetro utilizado nas análises de absorbância no UV-VIS – LaFEA (modelo: *SHIMADZU* UV-2600i).

Uma característica fundamental do sistema de monocromador deste instrumento (UV-2600 i) é a faixa de comprimento de onda de medição. Ao usar o acessório opcional *ISR-2600 Plus Integrating Sphere*, o comprimento de onda de medição à faixa pode ser estendida de 220 nm a 1400 nm, expandindo significativamente suas aplicações [68].

As Figuras 32, 34 e 35 apresentam os resultados de absorção dos corantes naturais gerados no espectrofotômetro (UV-2600 i).

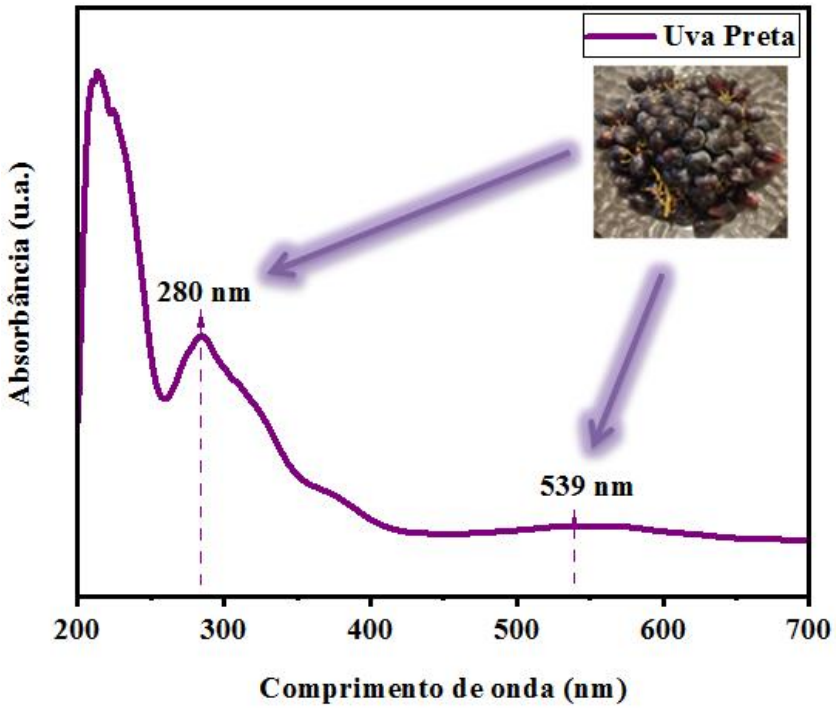


Figura 32 – Espectro de absorção UV-VIS do corante natural extraído da uva preta (*Vitis labrusca*).

Estes espectros de absorção UV-VIS (ultravioleta-visível) disponibilizam dados fundamentais sobre a transição de absorção entre o estado natural e de excitação, bem como a faixa de energia fotovoltaica absorvida pela molécula do corante. Normalmente, antocianinas e suas ramificações apresentam ampla faixa de absorção na faixa de luz associada às transições de transferência de carga do maior nível orbital molecular (HOMO) ao menor nível desocupado do orbital molecular (LUMO) [69].

A antocianina é considerada o principal elemento de inúmeros corantes naturais, podendo ser encontrada em frutas, flores, folhas, ou até mesmo em raízes (com teores

menores), apresentando diferentes performances como fotossensibilizadores em células solares [70]. A estrutura molecular da antocianina pode ser observada através da Figura 33.

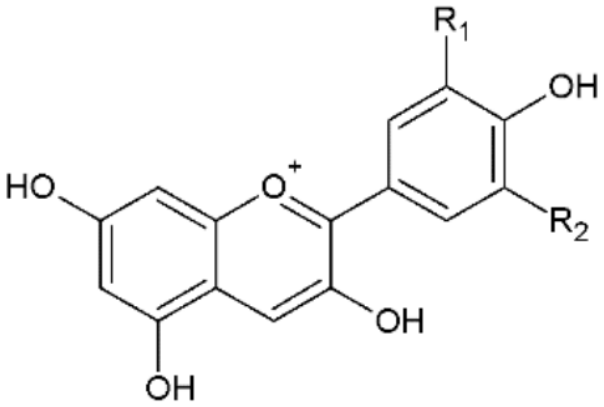


Figura 33 – Estrutura molecular da antocianina [57].

Observando a estrutura molecular da antocianina é possível perceber a presença de oito ligações duplas conjugadas, e em consequência destas ligações, as antocianinas são fortemente coradas quando em condições ácidas, apresentando um máximo de absorção na faixa espectral de 490 nm a 550 nm (região visível do espectro), embora também apresentem absorção nas faixas entre 270 nm e 280 nm (região ultravioleta) [71].

A Figura 32 apresenta o espectro de absorção do corante extraído das cascas de uvas pretas (*Vitis labrusca*), observando que no espectro de luz visível, ou seja, no comprimento de onda compreendido entre as faixas de 380 nm a 780 nm [72], o pico máximo de absorção é obtido em 539 nm (região visível) e também em 280 nm (região ultravioleta), podendo ser atribuído deste modo, ao núcleo de antocianinas presentes nos extratos das cascas da fruta, sendo considerado um fotossensibilizador eficiente a ser utilizado juntamente aos óxidos semicondutores [73]. Ademais, por conta da existência dos grupos carbonila e hidroxila presentes na molécula antocianina, a mesma consegue ser ligada facilmente à superfície dos ânodos, ou seja, dos óxidos semicondutores de TiO_2 e TiO-CuO, propiciando uma boa performance eletroquímica, aumentando o desempenho fotovoltaico, e consequentemente, a eficiência de conversão da célula solar. A Figura 34 apresenta o espectro de absorção obtido pela pitomba (*Talisia esculenta*).

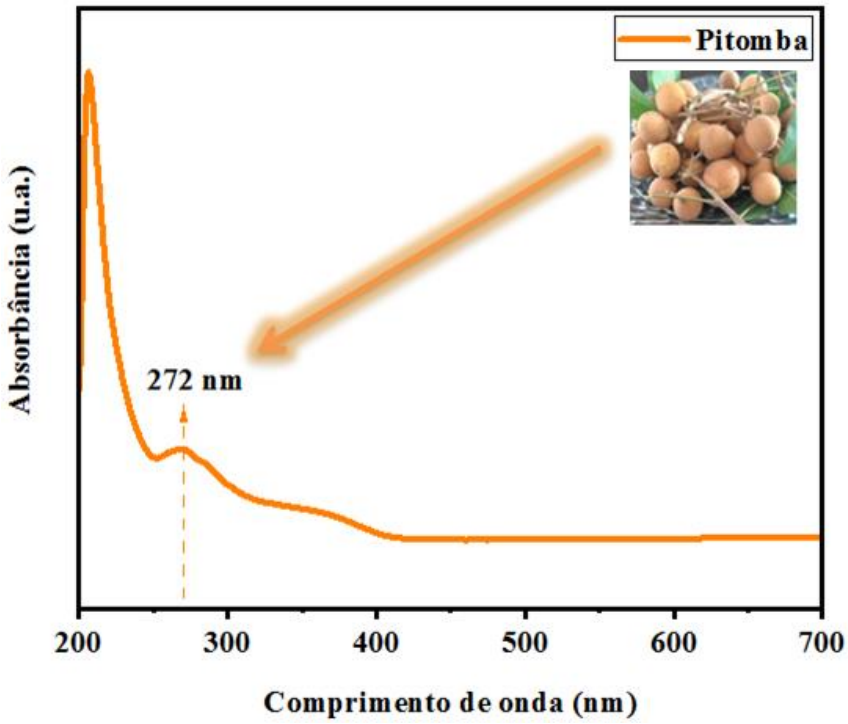


Figura 34 – Espectro de absorção UV-VIS do corante natural extraído da pitomba (*Talisia esculenta*).

O corante natural extraído da pitomba (*Talisia esculenta*) apresentou um pico de absorção no comprimento de onda em 272 nm, o que representa a presença de antocianina na região ultravioleta. Diferentemente da uva preta, o pico na região ultravioleta além de ser menos acentuado, acabou não apresentando pico na região visível de absorção máxima da molécula. Estes fatores fazem com que o corante possua uma absorção inferior às uvas pretas, tendo uma fotossensibilização inferior de interatividade com os óxidos semicondutores e consequentemente comprometimentos no desempenho fotovoltaico das células solares.

O terceiro corante analisado foi extraído das cascas de jiló (*Gilo group*) e pode ser observado através da Figura 35.

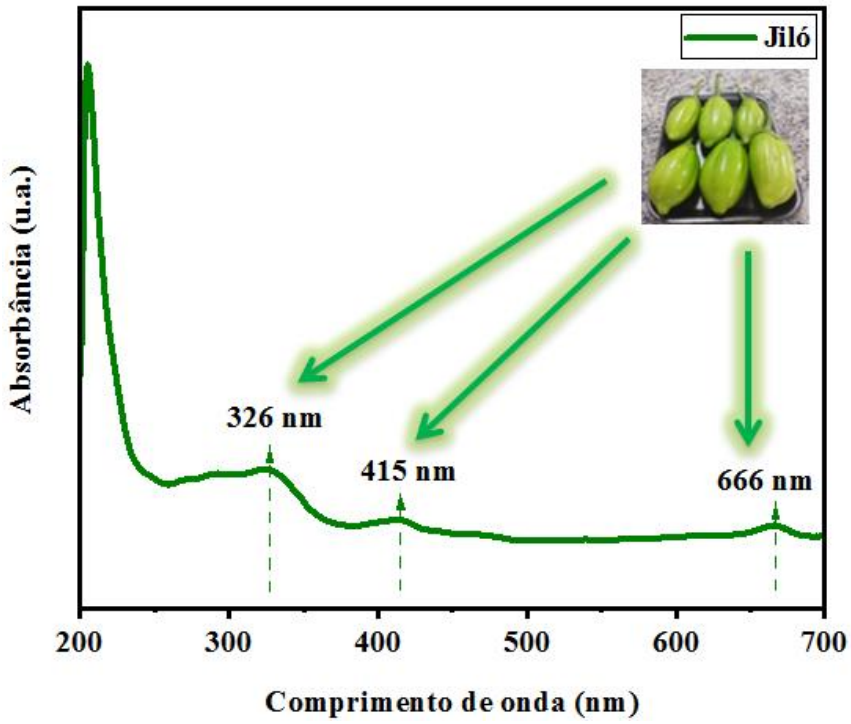


Figura 35 – Espectro de absorção UV-VIS do corante natural extraído do jiló (*Gilo group*).

O corante natural extraído das cascas de jiló (*Gilo group*) foi o espectro que mais se diferenciou em relação aos demais corantes extraídos das cascas de uvas pretas (*Vitis labrusca*) e de pitombas (*Talisia esculenta*). Este corante apresentou pico na região ultravioleta em 326 nm, representando a presença de cinamoil [74], e picos de 415 nm e 666 nm na região visível, evidenciando respectivamente as estruturas de betacaroteno e clorofila [75]. O cinamoil está contido no anel aromático B pertencendo ao grupo dos flavonoides, assim como as antocianinas, o que contribui positivamente no aspecto de eficiência de conversão solar das DSSCs. Os flavonoides possuem uma presença significativa na natureza e se encontram em frutas e plantas, tendo como finalidade a proteção dos tecidos contra os danos provocados pela radiação ultravioleta B, indicando que a estrutura molecular apresenta condições favoráveis ao que se diz respeito ao processo de absorção de radiação solar [76]. Outro fator positivo da casca do jiló é que o betacaroteno consegue fazer a extração da energia do estado excitado da clorofila e a dissipação em forma de calor quando a radiação solar é muito intensa, o que também caracteriza uma boa relação entre as propriedades de absorção das moléculas [75].

Para melhor visualização e grau comparativo das curvas de absorbância, a Figura 36 apresenta todos os espectros obtidos no UV-VIS.

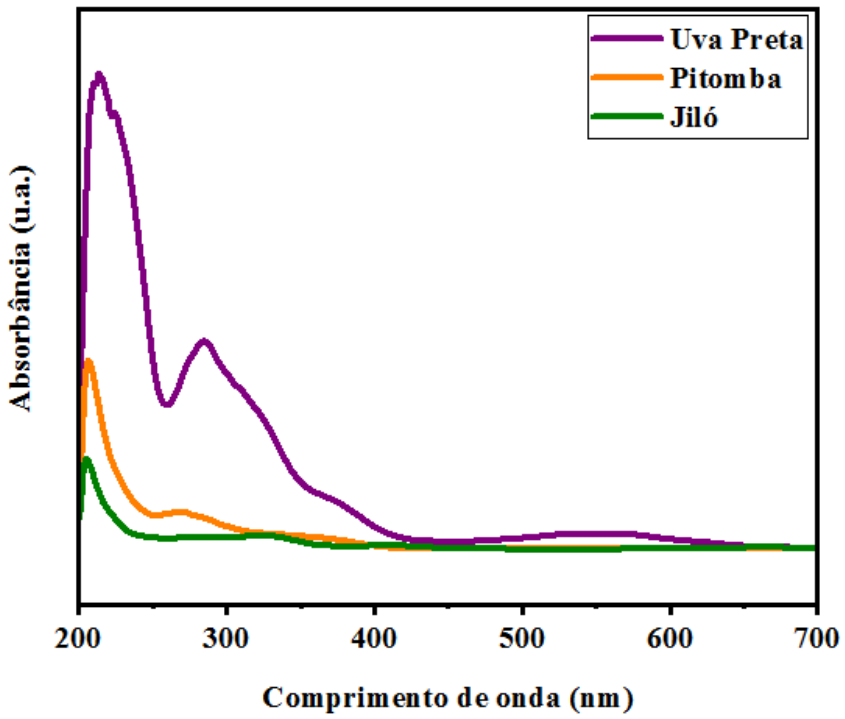


Figura 36 – Espectro de absorção UV-VIS dos corantes naturais extraídos da uva preta (*Vitis labrusca*), pitomba (*Talisia esculenta*) e jiló (*Gilo group*).

A Figura 36 apresenta o gráfico de todos os espectros de absorção realizados no UV-VIS dos corantes naturais extraídos das cascas utilizadas neste, onde no caso das uvas pretas foram identificados dois picos, sendo um em 280 nm e o outro em 539 nm, representando assim, respectivamente as regiões ultravioleta e visível. De modo similar às uvas pretas, um pico em 272 nm na região ultravioleta também foi identificado para o caso das pitombas, todavia, com duas diferenças, a primeira é que embora seja possível observar o pico na região ultravioleta, este foi bem menos acentuado do que nas uvas pretas, e a segunda diferença é que não houve um pico na região visível, o que significa que o corante extraído de uvas pretas possui maior potencial de fotossensibilização se comparado ao do corante extraído das cascas de pitombas, devido ao fato de possuir um teor de absorção mais elevado e estar presente em duas regiões onde se encontram as antocianinas, que por sua vez, possuem uma característica específica devido à sua

estrutura ressonante, em absorver radiação solar desde o espectro ultravioleta (UV) até o espectro visível (VIS) [77], sendo inclusive, a razão de se utilizar a espectroscopia de absorção molecular em UV-VIS para avaliar os compostos dos corantes. O caso do jiló foi o mais discrepante em relação aos picos identificados, pois este corante apresentou picos em 326 nm, 415 nm e 666 nm, apresentando respectivamente as estruturas moleculares de cinamoil, betacaroteno e clorofila nas regiões ultravioleta e visível. Embora os picos tenham sido observados em bandas espectrais distintas da pitomba, o grau de absorção de ambos os espectros possui certa semelhança, tendo deste modo, um potencial fotossensibilizador equiparado entre os corantes, mas não idêntico, devido ao fato de possuírem compostos diferentes, o que propicia uma pequena diferença entre as performances de desempenho fotovoltaico. Dando sequência aos resultados obtidos, a seção a seguir apresenta as caracterizações eletroquímicas.

3.3 Caracterização Eletroquímica

As seções anteriores apresentaram os resultados obtidos através das caracterizações morfológicas, estruturais e ópticas.

Esta seção apresenta as caracterizações eletroquímicas. Para isso, conforme apresenta a Figura 37, foi utilizado um multi-potenciostato (*IVIUM Compactstat*) em conjunto ao simulador solar (*Ivisun® IVIUM Technologies*), com potência de incidência de 100 mW/cm^2 e distanciamento de 15 cm entre a célula fotovoltaica e o emissor de fótons (simulador solar), sendo possível a obtenção dos parâmetros elétricos: densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}) e tensão de circuito aberto (V_{OC}).



Figura 37 – Multi-potenciostato em conjunto com o simulador solar (Ivisun® IVIUM Technologies – IVIUM Compactstat).

O multi-potenciostato possui a capacidade de apresentar informações das células solares conectadas via cabos com garras para transmissão de carga por meio do *software IviumSoft*. Através deste é possível fazer o controle do instrumento, gerenciamento e análise de dados, podendo também interagir e ser controlado por *LabVIEWTM*, C^{++}, *Delphi*, entre outros [78]. Acoplado ao multi-potenciostato, o simulador solar foi utilizado devido ao fato de ser o instrumento adequado para aplicações que necessitem de uma ampla faixa dinâmica, como é o caso da varredura eletroquímica deste trabalho, possuindo um pacote completo com todas as técnicas eletroquímicas padrão, além de possuir um analisador de resposta de frequência de alto desempenho integrado para a realização de medições EIS de 10 µHz a 8 MHz. Para outros estudos, o instrumento também pode ser utilizado em testes de baterias, medições de corrosões, entre outros [79].

A subseção a seguir 3.3.1 apresenta os conceitos acerca das curvas características dos módulos fotovoltaicos J–V e P–V, bem como os resultados obtidos das células solares desenvolvidas.

3.3.1 Curvas Características das Células Fotovoltaicas (J–V) e (P–V)

A técnica mais utilizada nas caracterizações de performances fotovoltaicas em DSSCs é realizada através de um multi-potenciostato em conjunto a um simulador solar, assim utilizada neste trabalho, tendo como resposta a curva de densidade de corrente de curto-circuito em função do potencial (J–V) e da potência máxima também em função do potencial (P–V) [80] conforme apresenta a Figura 38.

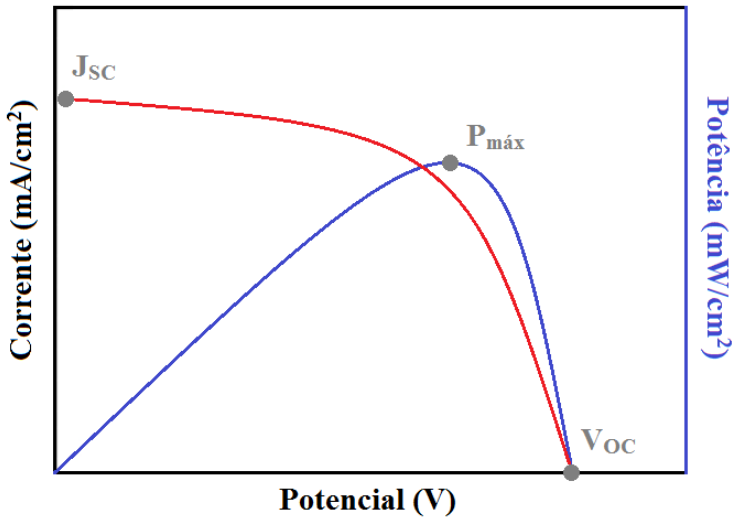


Figura 38 – Curvas características das DSSCs (J–V) e (P–V).

Com a utilização desta técnica foi possível obter os parâmetros fotovoltaicos J_{SC} (densidade de corrente de curto-circuito) e V_{OC} (tensão de circuito aberto), conceitualmente compreendidos como:

- J_{SC}: máxima corrente produzida pela DSSC, medida quando a tensão aplicada na célula solar é zero (V = 0), sendo este resultado influenciado por alguns fatores como, por exemplo, a quantidade de fótons incidindo no sistema, propriedades ópticas e área da DSSC [80];

- V_{OC}: máximo de potencial produzido pela DSSC, medido quando não há corrente elétrica aplicada no sistema (J = 0), estabelecido através da DDP (diferença de potencial) entre a banda de condução dos óxidos semicondutores e o potencial redox do eletrólito [81].

Com a obtenção de J_{SC} e V_{OC} é possível realizar o cálculo do fator de preenchimento (FF), também conhecido como fator de forma, conforme apresenta a Figura 39.

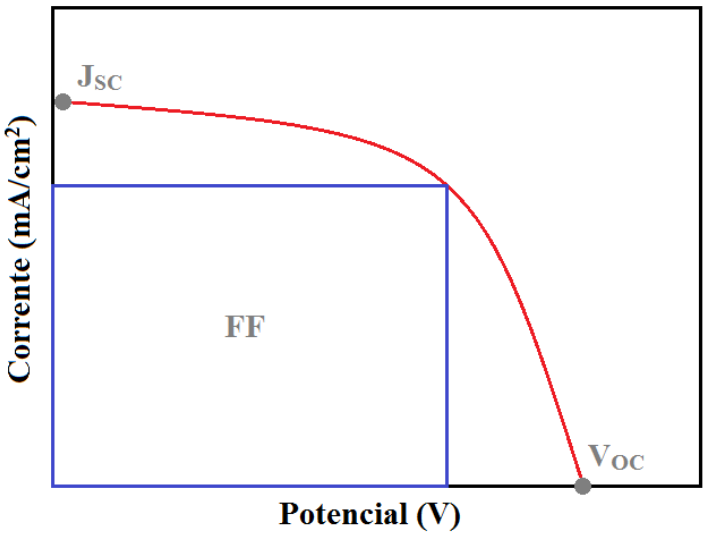


Figura 39 – Fator de preenchimento (FF).

O fator de preenchimento (FF) varia de 0 a 1 e descreve aproximação das DSSCs em uma condição ideal [37,80], e é representado matematicamente pela Eq. (7).

$$FF = \frac{P_{máx}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \tag{7}$$

Onde $P_{máx}$ representa a potência máxima entregue pela célula fotovoltaica, sendo esta, o produto entre a $I_{máx}$ e $V_{máx}$, conforme apresenta a Eq. (8).

$$P_{máx} = V_{máx} \cdot I_{máx} \tag{8}$$

Com estes dados identificados e calculados é possível utilizar a Eq. (9), onde está apresenta a eficiência de conversão solar (η) das DSSCs.

$$\eta(\%) = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \cdot 100 \tag{9}$$

Aumentando a intensidade luminosa, há um aumento de elétrons que são ejetados para a banda de condução dos óxidos semicondutores, impulsionando assim, os

valores de J_{SC} [82]. Por esta razão, é fundamental a utilização de valores padrões de intensidade luminosa para a caracterização eletroquímica das DSSCs. Deste modo, o P_{in} (potência de incidência) utilizado neste trabalho foi de 100 mW/cm^2.

Mediante o exposto, as células solares foram caracterizadas eletroquimicamente e os resultados das curvas J–V são apresentados pela Figura 40 (a), (b) e (c). As DSSCs fizeram uso de TiO_2 (solução 1) na superfície do ânodo e TiO_2-CuO (solução 2), analisando o grau comparativo de performance dos parâmetros elétricos J_{SC} e V_{OC} entre as duas soluções semicondutoras utilizadas.

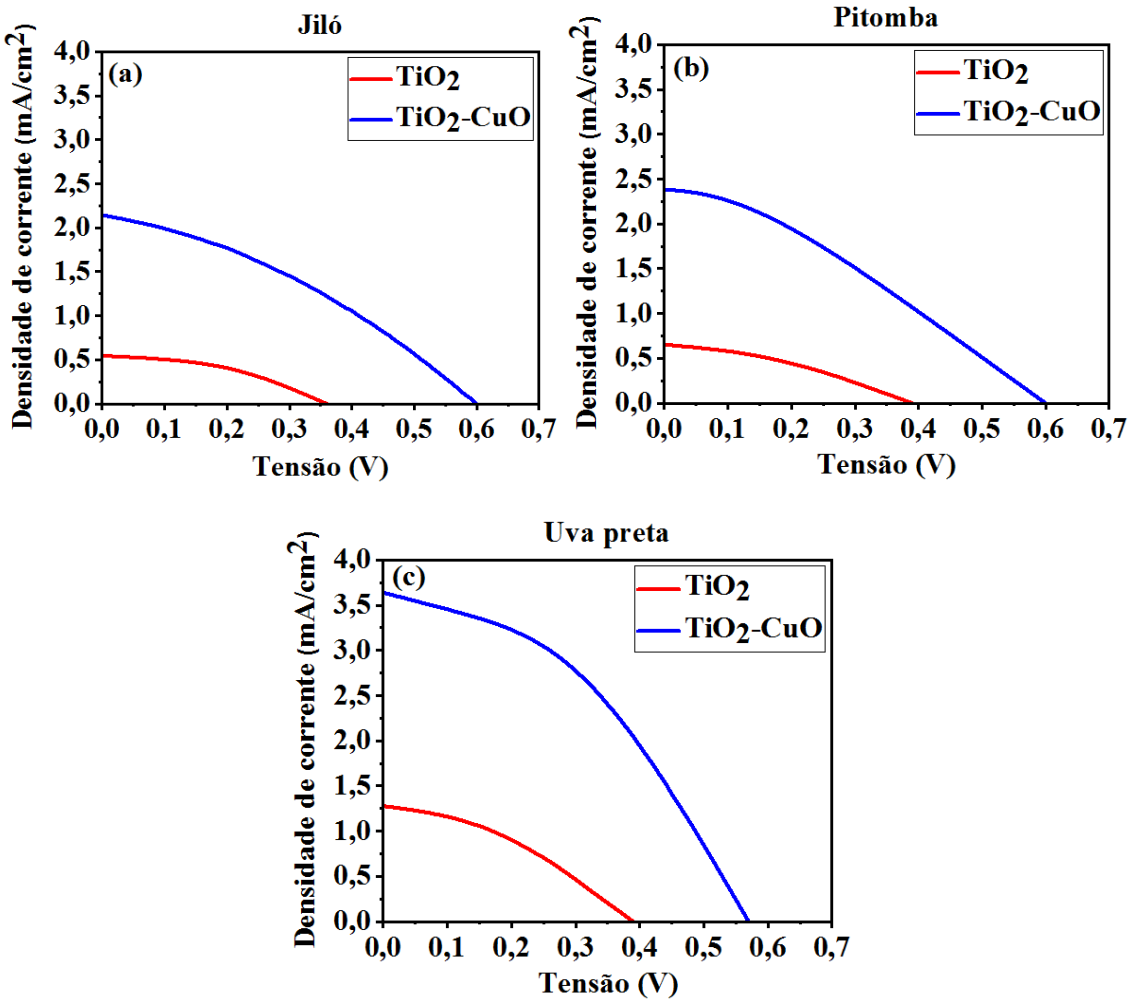


Figura 40 – Curvas J–V das DSSCs sensibilizadas pelos corantes: (a) Jiló, (b) Pitomba e (c) Uva preta.

Observa-se que os valores de tensão de circuito aberto (V_{OC}) para o óxido semicondutor de TiO_2 estão na faixa entre 0,35 e 0,38 V, enquanto a densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}) está variando na faixa de 0,546 a 1,278 mA/cm^2. Os resultados obtidos estão acima da média do que normalmente se encontra nas DSSCs apresentadas pela literatura. Estes resultados estão relacionados à quantidade de moléculas de corante adsorvidas no óxido semicondutor de TiO_2 na superfície, à estrutura dos três corantes utilizados, eficiência de coleta de luz e capacidade de injeção de elétrons do corante que influencia à quantidade de elétrons fotoexcitados e, em consequência, a densidade da fotocorrente.

Normalmente, a maior adsorção de moléculas de corante na superfície do ânodo gera um grande número de fótons da luz solar, o que por sua vez, leva à rápida injeção de elétrons. A tensão de circuito aberto e a densidade de corrente de curto-circuito são fatores fundamentais à eficiência das células fotovoltaicas. A tensão de circuito aberto é a diferença entre o nível de Fermi de TiO_2 eletrodo e o potencial do eletrólito redox, que depende principalmente da taxa de recombinação e modo de adsorção do sensibilizador [83].

No entanto, percebe-se que com a utilização da solução anódica híbrida composta por TiO_2-CuO, houve um melhoramento considerável na tensão de circuito aberto (V_{OC}) e densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}) das DSSCs, tendo como resultado, as respectivas variações na faixa de 0,56 a 0,59 V e 2,144 a 3,637 mA/cm^2. Este aumento significativo da fotoatividade híbrida pode ser atribuído à melhoria das propriedades de absorção de luz e à desaceleração da recombinação entre os elétrons fotoexcitados e lacunas durante a fotorreação.

O comportamento de absorção de luz dos ânodos de TiO_2-CuO revestidos com corante antocianina é abordado através do estudo das características de absorção dos dois fotoeletrodos; e um nítido aprimoramento ocorre devido à maior interação entre a solução híbrida e o corante antocianina, o que leva a uma melhor transferência de carga e menor taxa de recombinação [59]. Esta mistura dos óxidos semicondutores pode aumentar significativamente a acidez da superfície. Devido a esta acidez aumentada, o TiO_2-CuO pode absorver mais corante antocianina em sua superfície. Assim, uma melhoria significativa da atividade fotocatalítica foi alcançada em comparação com os que utilizaram apenas TiO_2.

Os resultados de potência máxima das DSSCs podem ser observados na Figura 41 (a), (b) e (c).

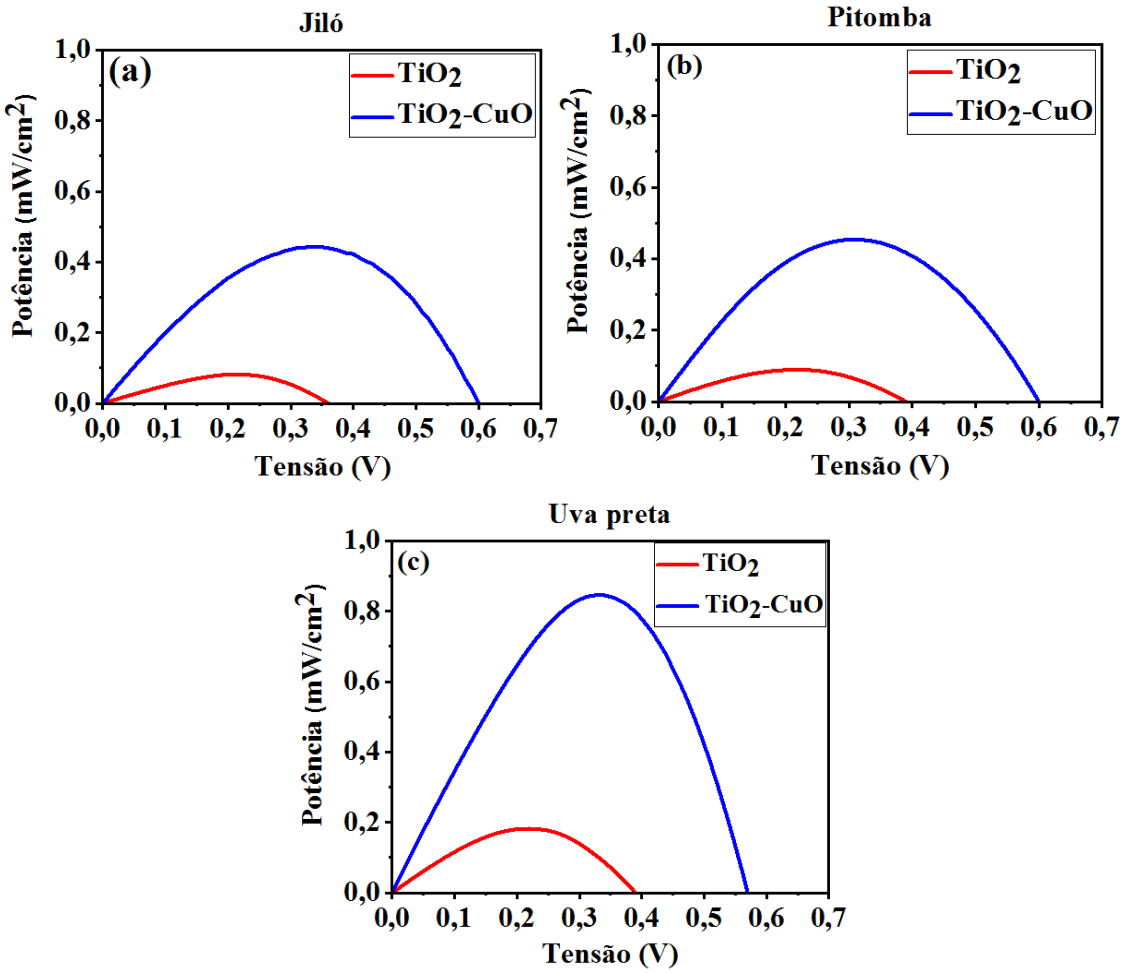


Figura 41 – Curvas P–V das DSSCs sensibilizadas pelos corantes: (a) Jiló, (b) Pitomba e (c) Uva preta.

As curvas (P x V) apresentaram os picos de potência máxima que cada DSSC pode alcançar. A potência mais acentuada observada foi a da célula solar sensibilizada por uvas pretas utilizando a solução híbrida de TiO_2-CuO no ânodo, chegando no patamar de 0,84612 mW/cm^2.

A Figura 42 (a), (b), (c) e (d) apresenta respectivamente a comparação de todos os parâmetros elétricos obtidos: J_{SC}, V_{OC}, FF e $P_{máx}$.

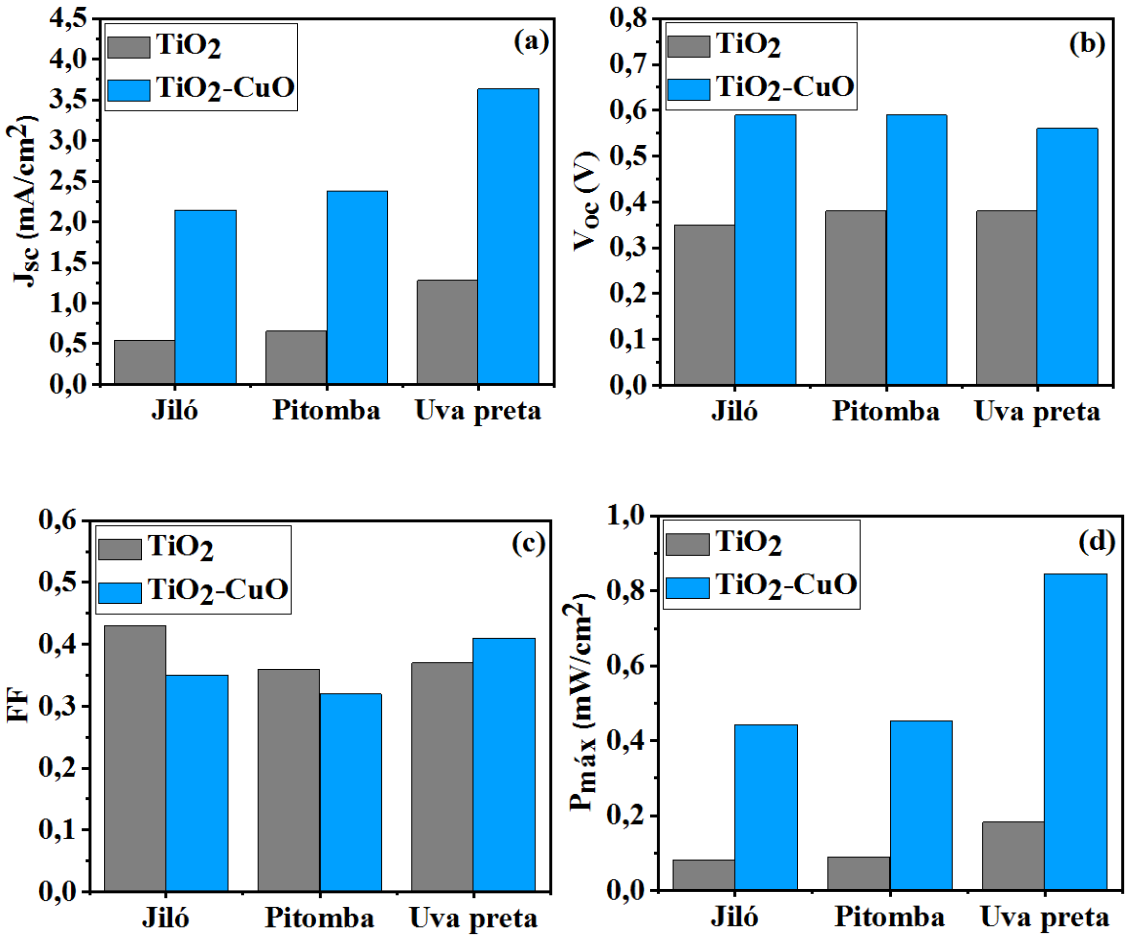


Figura 42 – Parâmetros elétricos das DSSCs: (a) J_{SC}, (b) V_{OC}, (c) FF e (d) Pmáx.

É possível observar que os eletrodos que foram construídos com ânodo híbrido composto por TiO_2-CuO obtiveram melhores resultados em todos os parâmetros elétricos do que os compostos apenas por TiO_2 em sua superfície fotoanódica.

Na Figura 43 também é possível observar a comparação de eficiência de conversão entre as DSSCs desenvolvidas.

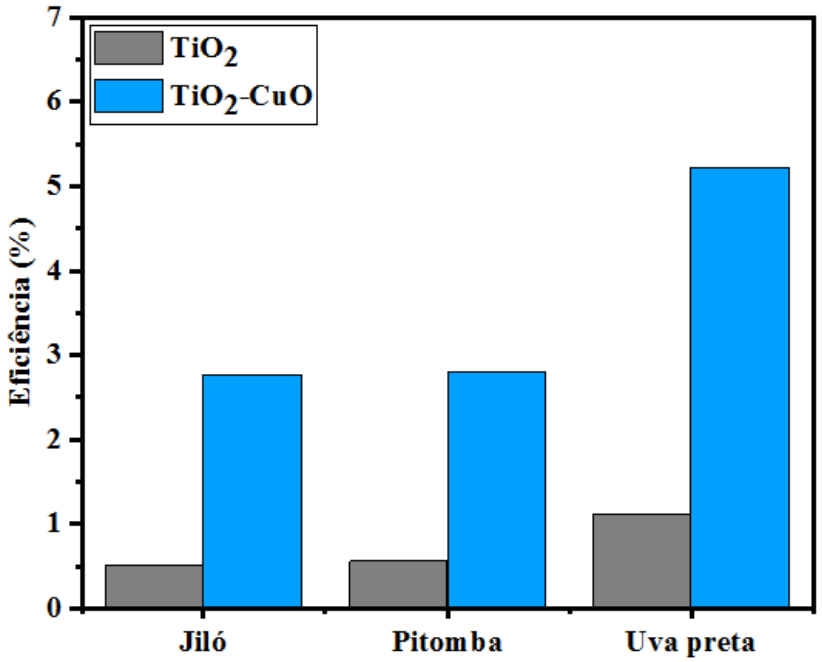


Figura 43 – Eficiência de conversão entre as DSSCs desenvolvidas.

Para melhor detalhamento, a Tabela 1 apresenta os valores de todos os parâmetros elétricos obtidos.

Tabela 1 – Resultados obtidos deste trabalho para os parâmetros elétricos das DSSCs

Corantes	**Ânodo**	**Cátodo**	**J_{SC} (mA/cm^2)**	**V_{OC} (V)**	**FF**	**η (%)**
Jiló	TiO_2	Pt	0,546	0,35	0,43	0,51
Jiló	TiO_2-CuO	Pt	2,144	0,59	0,35	2,77
Pitomba	TiO_2	Pt	0,653	0,38	0,36	0,56
Pitomba	TiO_2-CuO	Pt	2,382	0,59	0,32	2,81
Uva preta	TiO_2	Pt	1,278	0,38	0,37	1,12
Uva preta	TiO_2-CuO	Pt	3,637	0,56	0,41	5,22

Nota-se que o corante extraído das cascas de uvas pretas obteve uma eficiência superior em comparação aos demais corantes. Isto pelo fato de que são ricas em antocianina e porque possuem uma banda de transferência de carga intramolecular em 539 nm, apresentando ampla faixa espectral de absorção. Ou seja, isso facilita a transferência de elétrons da antocianina no extrato de uvas pretas para a superfície TiO_2-

CuO e é responsável por um melhor desempenho da sensibilização do corante antocianina, sendo esta a principal razão da escolha da fruta.

A Tabela 2 apresenta a comparação dos parâmetros elétricos obtidos neste trabalho com alguns da literatura e também com as maiores eficiências já obtidas no LaFEA.

Tabela 2 – Comparativo dos parâmetros elétricos obtidos neste trabalho (indicado em *) com alguns da literatura e do LaFEA (indicado em **).

Corantes	**Ânodo**	**Cátodo**	**J_{SC} (mA/cm^2)**	**V_{OC} (V)**	**FF**	**η (%)**	**Ref.**
Jiló	TiO_2-CuO	Pt	2,144	0,59	0,35	2,77	[*]
Jiló	TiO_2	Pt	0,546	0,35	0,43	0,51	[*]
Pitomba	TiO_2-CuO	Pt	2,382	0,59	0,32	2,81	[*]
Pitomba	TiO_2	Pt	0,653	0,38	0,36	0,56	[*]
Uva preta	TiO_2-CuO	Pt	3,637	0,56	0,41	5,22	[*]
Uva preta	TiO_2	Pt	1,278	0,38	0,37	1,12	[*]
Uva preta	TiO_2	Pt	0,161	0,42	0,55	0,15	[84]
Uva preta	TiO_2	Pt	0,045	0,29	0,46	0,06	[85]
Uva preta	TiO_2	Pt	0,091	0,34	0,61	0,38	[65]
Margarida	TiO_2	Pt	0,42	0,52	0,27	0,88	[39]**
Margarida	TiO_2	Grafite	0,39	0,52	0,26	0,79	[39]**
Maçã	TiO_2	Pt	0,62	0,52	0,49	0,95	[87]**
Lantana	TiO_2	Pt	0,40	0,48	0,40	0,48	[42]**

Percebe-se que a eficiência de conversão para todos os casos foi maior utilizando a solução anódica híbrida, consolidando de modo satisfatório a proposta deste trabalho, que visou o aumento de desempenho fotovoltaico utilizando semicondutores de modo híbrido em seus ânodos. Os resultados mostram que os corantes naturais extraídos das cascas de jiló, pitomba e uva preta atuam muito bem e podem ser considerados fotossensibilizadores eficientes em aplicações para o desenvolvimento de DSSCs.

Avaliando todos os trabalhos desenvolvidos no LaFEA foi possível chegar a considerações muito relevantes, como por exemplo, quais são as melhores possibilidades dos filmes finos a serem utilizados, as melhores técnicas de deposição, quais óxidos semicondutores tiveram as melhores condutividades, os possíveis tipos de eletrólitos, auxiliando melhor no transporte de elétrons, e também em relação aos tipos

de cátodos. Com base nestes dados, realizou-se a busca por novas metodologias em prol do melhor aproveitamento das DSSCs em relação à sua eficiência de conversão solar. A Figura 44 apresenta a comparação dos maiores valores de eficiências de conversão solar obtidos até o momento no laboratório mencionado.

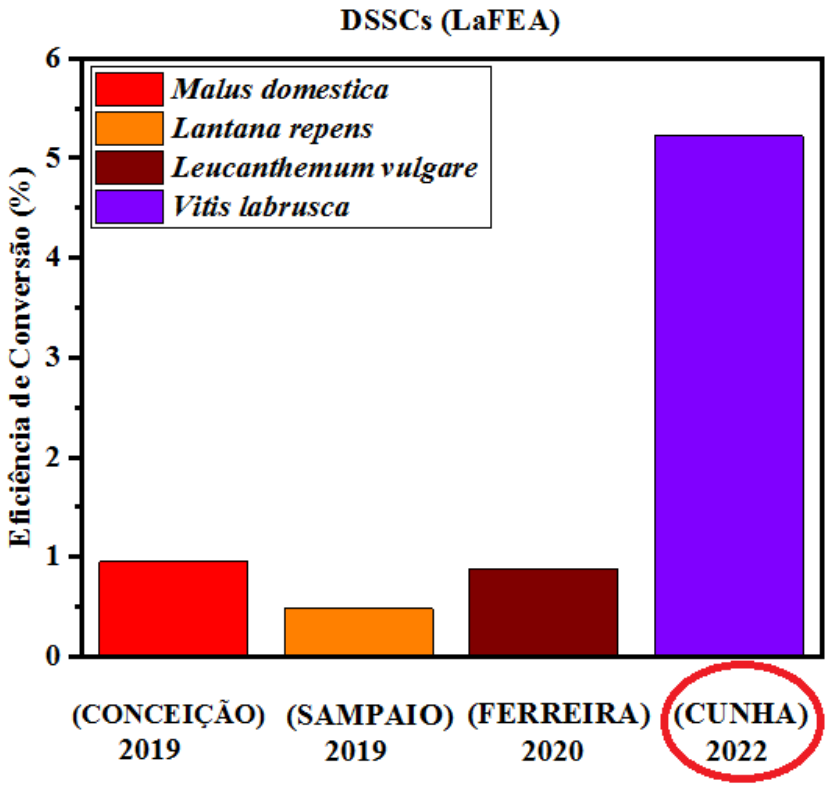


Figura 44 – Maiores eficiências de conversão das DSSCs (LaFEA): *Malus domestica* (maçã), *Lantana repens* (Lantana), *Leucanthemum vulgare* (margarida roxa) e *Vitis labrusca* (uva preta) [87, 42, 39].

Percebe-se que a DSSC sensibilizada pelo corante de uva preta utilizando a solução anódica híbrida apresentou a maior eficiência de conversão solar do LaFEA até o momento e uma das maiores da literatura utilizando corantes naturais, apresentando um resultado cinco vezes maior em comparação com a maior já obtida (0,95%), ultrapassando os 5%. Os estudos realizados no laboratório foram fundamentais para este avanço.

Em seu artigo científico, o autor [56] desenvolveu e caracterizou células solares orgânicas DSSCs utillizando os filmes finos de óxidos metálicos de ZnO, Nb2O5 e TiO2, sensibilizados por corantes orgânicos naturais, de forma a experimentar o maior

número de possibilidades de uso, tanto dos corantes, como no desenvolvimento de novos filmes finos semicondutores, visando obter a maior eficiência de conversão solar e a melhor relação custo x benefício. Os componentes utilizados para a síntese das DSSCs foram: os corantes extraídos de (cenoura, beterraba, manga, morango, jabuticaba, mirtilo, açaí e ameixa); o semicondutor nanocristalino (TiO_2, Nb_2O_5 ou ZnO); o eletrólito (soluções de iodo ou iodo + PVP); dois eletrodos de vidro com uma camada condutora e transparente (filme ITO) e um catalisador (grafite). O autor não apresentou valor das eficiências obtidas neste trabalho, fornecendo apenas alguns parâmetros elétricos, como a tensão de circuito aberto e a corrente de curto-circuito, não sendo capaz deste modo de avaliar a eficiência de conversão solar das DSSCs desenvolvidas. De qualquer maneira, através dos dois parâmetros apresentados (V_{OC} e I_{SC}) as DSSCs certamente não alcançariam nem 1% de eficiência de conversão solar.

Em sua dissertação de mestrado (novembro, 2019), o autor [87] realizou a construção e as caracterizações em DSSCs utilizando quatro corantes naturais, extraídos das cascas de *Malus domestica* (maçã), *Passiflora edulis* (maracujá), *Cocos nucifera* (coco) e *Musa* (banana) por extração em metanol para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes. Suas propriedades fotofísicas, eletroquímicas e fotovoltaicas foram investigadas. Filmes finos de nanomateriais de TiO_2 e Pt foram depositados no vidro de FTO pela técnica *doctor blade*. Os corantes naturais foram examinados através da técnica de Transformada de Fourier por infravermelho (FTIR), na análise de seus grupos funcionais.

A espectroscopia UV-VIS foi usada para observar seus espectros de absorção através de uma ampla faixa de comprimento de onda. Nanopartículas de TiO_2 foram usadas como camada de óxido semicondutor no dispositivo, sendo este caracterizado pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os resultados do FTIR mostraram que os quatro corantes têm presente o grupo antocianina, que funciona como agente sensibilizador para absorção de energia de fótons da luz solar. Os resultados da espectroscopia UV-VIS mostraram que o solvente etanol tem maior absorção do comprimento de onda da luz solar. Foram realizadas medidas como morfologia, óptica e análises eletroquímicas do fotoeletrodo revestido com TiO_2. A solução eletrolítica produzida em laboratório cumpriu sua função, regenerando o corante pelos íons. Os resultados verificaram que o corante da *Malus domestica* apresentou a melhor eficiência

0,95% em relação aos demais. O TiO_2 foi verifcado como o melhor fotoeletrodo, em comparação com o ZnO e SnO_2. Observou-se que a menor eficiência dos corantes naturais em comparação aos corantes sintéticos pode ser devida ao menor conteúdo ativo dos DSSCs. A eficiência de conversão solar deste trabalho em 0,95% pode ser considerada razoável a partir da comparação de inúmeros artigos científicos que conseguiram resultados abaixo de 0,5%, podendo ser melhorada com a utilização de novas técnicas.

Em sua tese de doutorado (dezembro, 2019), o autor [42] desenvolveu DSSCs com 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 fotossensibilizadores nas células solares desenvolvidas. Como óxido semicondutor foi utilizado o dióxido de titânio (TiO_2). Os principais parâmetros de desempenho foram apresentados, bem como a composição do corante e as características superficiais dos filmes estudados. Através deste trabalho, pode-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) apresentaram melhores eficiências em comparação com os filmes com somente uma, três e quatro camadas de deposição.

A DSSC sensibilizada pelo corante *Lantana repens* apresentou o maior valor de eficiência de conversão solar, fator de preenchimento e corrente de curto-circuito entre os corantes testados (0,48%, 0,40 e 0,40 mA, respectivamente). A célula solar sensibilizada pelo corante da beterraba apresentou o valor mais baixo de eficiência e corrente de curto-circuito (0,1% e 0,07 mA, respectivamente). O estudo de estabilidade dos dispositivos demonstrou que ocorreram 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%. A maior eficiência encontrada neste trabalho foi obtida com a *Lantana repens*, apresentando 0,48% de eficiência de conversão solar. Embora o valor encontrado pelo autor não tenha sido alto, este estudo foi de grande importância para trabalhos futuros, pois foi possível perceber que a quantidade de camadas sobre a superfície condutora pode influenciar muito no processo de desempenho fotovoltaico, assim como a técnica de deposição mais adequada realizada através do *spin coating*,

tornando a superfície condutora mais homogênea.

No ano seguinte, o autor [39] desenvolveu DSSCs em sua dissertação de mestrado (dezembro, 2020), onde os corantes extraídos de flor natural contendo luteolina foram preparados usando três espécimes distintas da família das flores da margarida (*Leucanthemum vulgare*), ou seja, margarida amarela, margarida roxa e margarida vinho, de acordo com a cor de suas pétalas. Além disso, as DSSCs foram fabricadas usando dióxido de titânio (TiO_2) como um ânodo; para os cátodos, foram utilizados dois corpos-de-prova diferentes: i) eletrodo de grafite e ii) eletrodo de platina. Para reconhecer as propriedades de absorção de luz, a existência de grupos de ancoragem e componentes de coloração dos corantes extraídos foram determinados usando espectroscopia de absorção. A rugosidade da superfície dos ânodos e cátodos foram examinadas usando microscópio de força atômica (AFM). O desempenho fotovoltaico e a eficiência das DSSCs foram avaliados para perceber a influência do óxido semicondutor TiO_2 nos ânodos em relação à interação dos corantes extraídos de *Leucanthemum vulgare* com cátodos de grafite e platina.

Verificou-se que as DSSCs fabricadas com cátodo de platina apresentam maior eficiência de conversão (η) de 0,6%, 0,4% e 0,8% para a margarida amarela, margarida vinho e margarida roxa, respectivamente. As DSSCs sensibilizados com corante vinho margarida mostraram a maior tensão de circuito aberto (Voc) de 520 mV e eficiência de 0,79% e 0,88%, para os cátodos de grafite e platina, respectivamente. O estudo em questão não obteve valores considerados altos em relação à eficiência de conversão solar, mas contribuiu realizando o estudo comparativo entre os cátodos, sendo a platina (Pt), o melhor em todos os casos.

O autor [30] realizou o estudo do desempenho de células solares sensibilizadas por corante empregando antocianinas de corante natural extraído de tomate como um sensibilizador para o ânodo de TiO_2-CuO. Os extratos foram ancorados em TiO_2-CuO e depositados em um substrato de ITO que foi usado como um ânodo. Utilizou-se a placa de cobre como um contraeletrodo, e iodólito como um eletrólito, sendo assim montadas as DSSCs. A eficiência de conversão da DSSC obtida foi de 2,96%, sendo bem superior ao autor [86], obtendo 0,03% de eficiência de conversão solar, utilizando apenas o TiO_2 no ânodo. Ambos os trabalhos utilizaram o tomate como fotossensibilizador, no entanto, a utilização dos óxidos semicondutores de modo híbrido teve a melhor performance.

Neste trabalho, a superfície do ânodo utilizando TiO_2 sensibilizada respectivamente pelos corantes de jiló, pitomba e uva preta, apresentou as seguintes eficiências de conversão (η): 0,51%, 0,56% e 1,12%. Já para a superfície híbrida de TiO_2-CuO: 2,77%, 2,81% e 5,22%. Concluiu-se neste trabalho, que dependendo do tipo de combinação entre óxidos semicondutores realizada em superfícies fotossensibilizadoras em DSSCs, estas podem levar ao aumento expressivo de eficiência de conversão solar (η).

Como última etapa das caracterizações, a subseção 3.3.2 apresenta as resistividades elétricas de cada uma das DSSCs através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Para avaliar as propriedades elétricas resistivas das DSSCs, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, também conhecida como impedância eletroquímica, foi utilizada. Esta técnica teve como objetivo, avaliar as dificuldades à passagem de corrente elétrica apresentada pelas células solares. Para isso, aplicou-se um potencial elétrico variável em diferentes frequências através da utilização do mesmo multi-potenciostato apresentado na subseção 3.3 e ilustrado pela Figura 35 em cada uma das células fotovoltaicas. Ou seja, após a aplicação do potencial elétrico em diferentes frequências, obtém-se a impedância (Z) em Ohms (Ω). A Eq. 10 é dada pela razão entre a tensão e corrente elétrica (I) [88].

$$Z = \frac{V}{I} \tag{10}$$

Ou seja, claramente percebe-se que os resultados desta subseção são inversamente proporcionais aos obtidos na subseção anterior, visto que no caso das curvas características J-V e P-V, observaram-se respectivamente, o quanto de condutividade elétrica e potência máxima cada uma das DSSCs consegue fornecer à carga.

Os valores encontrados em cada célula fotovoltaica estão relacionados à resistência interna do filme fino condutor do substrato, que no caso deste trabalho foi utilizado o FTO (óxido de estanho dopado com flúor), transferência de cargas do cátodo, transporte de elétrons na superfície do ânodo (onde se encontra as reações eletroquímicas entre o óxido semicondutor, corante e eletrólito), assim como a verificação dos processos de difusão do eletrólito, de tal maneira que a soma de todas essas resistências internas se resulta na resistência interna total do dispositivo [89].

Portanto, a técnica de espectroscopia de impedância consiste basicamente em manter a amplitude e potencial DC fixos, variando as frequências de perturbação de potencial, enquanto se mede o sinal senoidal decorrente desta perturbação. Para cada frequência, calcula-se o módulo, fase, e partes real e imaginária do elemento de impedância. Deste modo, para apresentar os resultados são gerados os Diagramas de *Nyquist* (parte real versus a parte imaginária da impedância) e Diagrama de *Bode* (frequência versus módulo, e frequência versus a fase da impedância), conforme apresenta a Figura 45.

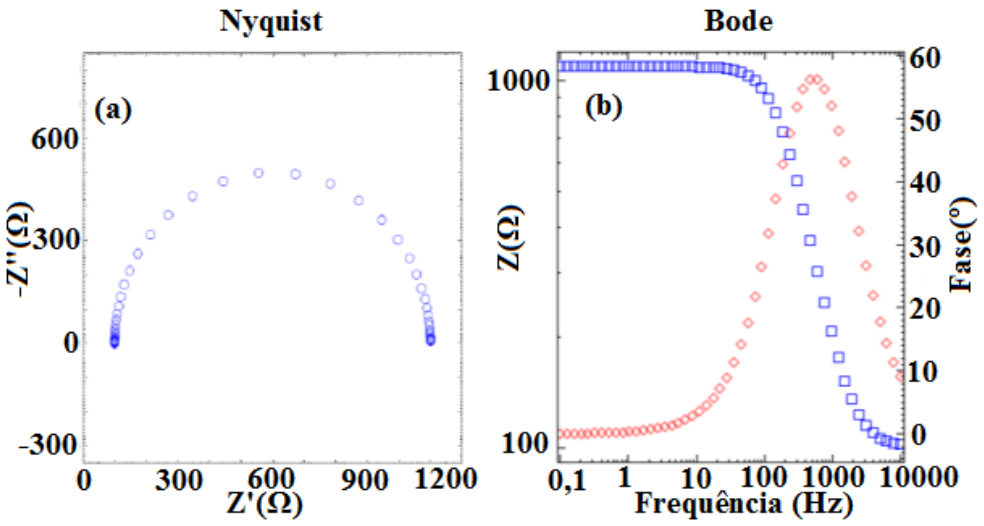


Figura 45 – Diagramas: (a) *Nyquist* e (b) *Bode*. Fonte adaptada: [90].

O Diagrama de *Nyquist*, também conhecido como representação de *Argand* ou *Colo-Cole*, baseia-se em uma série de pontos, onde cada um representa a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma determinada frequência [91]. O diagrama em

questão consiste em um plano complexo (real imaginário) de coordenadas cartesianas, em que se tem na abscissa a parte real (elementos resistivos) e na ordenada a parte imaginária (elementos capacitivos ou indutivos). Já o Diagrama de *Bode* consiste em um plano de eixos ortogonais, nos quais se têm, no eixo das ordenadas, duas grandezas: o logaritmo da impedância (log|Z|) em ohms (Ω) e o ângulo de fase (Φ) em graus; e no eixo das abscissas, tem-se o logaritmo da frequência angular (logω), com ω em radianos por segundo (rad/s). Pode-se também representar as abscissas pelo logaritmo da frequência (logf), com f em Hertz. Para gerar o Diagrama de *Bode*, é preciso obter o ganho em fase e módulo de uma determinada variável em função de sua entrada, sendo assim, faz-se o uso da Transformada de *Fourier* para obterem-se os mesmos. Aplicando a Transformada de *Fourier* em um determinado circuito com componentes passivos diferenciais, é possível avaliá-los como impedâncias.

Um dos modos de apresentar os processos eletroquímicos associados às células solares sensibilizadas por corantes é por meio do modelo de linha de transmissão (composta por circuitos equivalentes). Esta metodologia possui como principal vantagem representar fases com condutividades distintas (eletrodos e eletrólito), que podem ser interligadas por elementos presentes dentro da própria linha de transmissão, ou até mesmo, representar o transporte iônico ou eletrônico no interior do eletrodo [42].

Deste modo, através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi possível gerar os Diagramas de *Nyquist* e de *Bode* das DSSCs conforme apresenta a Figura 44, fazendo o estudo comparativo entre os óxidos semicondutores de TiO_2 e TiO_2-CuO, utilizando a Pt como contraeletrodo em todas as células fotovoltaicas.

Para avaliar a resposta frequência de cada DSSC foram geradas duas curvas de impedância, onde uma está representando o comportamento que seria o ideal, dado como “fitado”, obtido através dos circuitos elétricos modelados no *software IviumSoft* apresentados nos Diagramas de *Nyquist*, e a outra se refere de fato à resposta em frequência gerada do resultado experimental através do multi-potenciostato (*IVIUM Compactastat*) juntamente ao simulador solar (*Ivisun IVIUM Technologies*), sendo os mesmos utilizados para a obtenção das curvas características J-V e P-V já apresentadas na subseção anterior. Na Figura 46 é possível observar os resultados de impedância eletroquímica obtidos de todas as DSSCs.

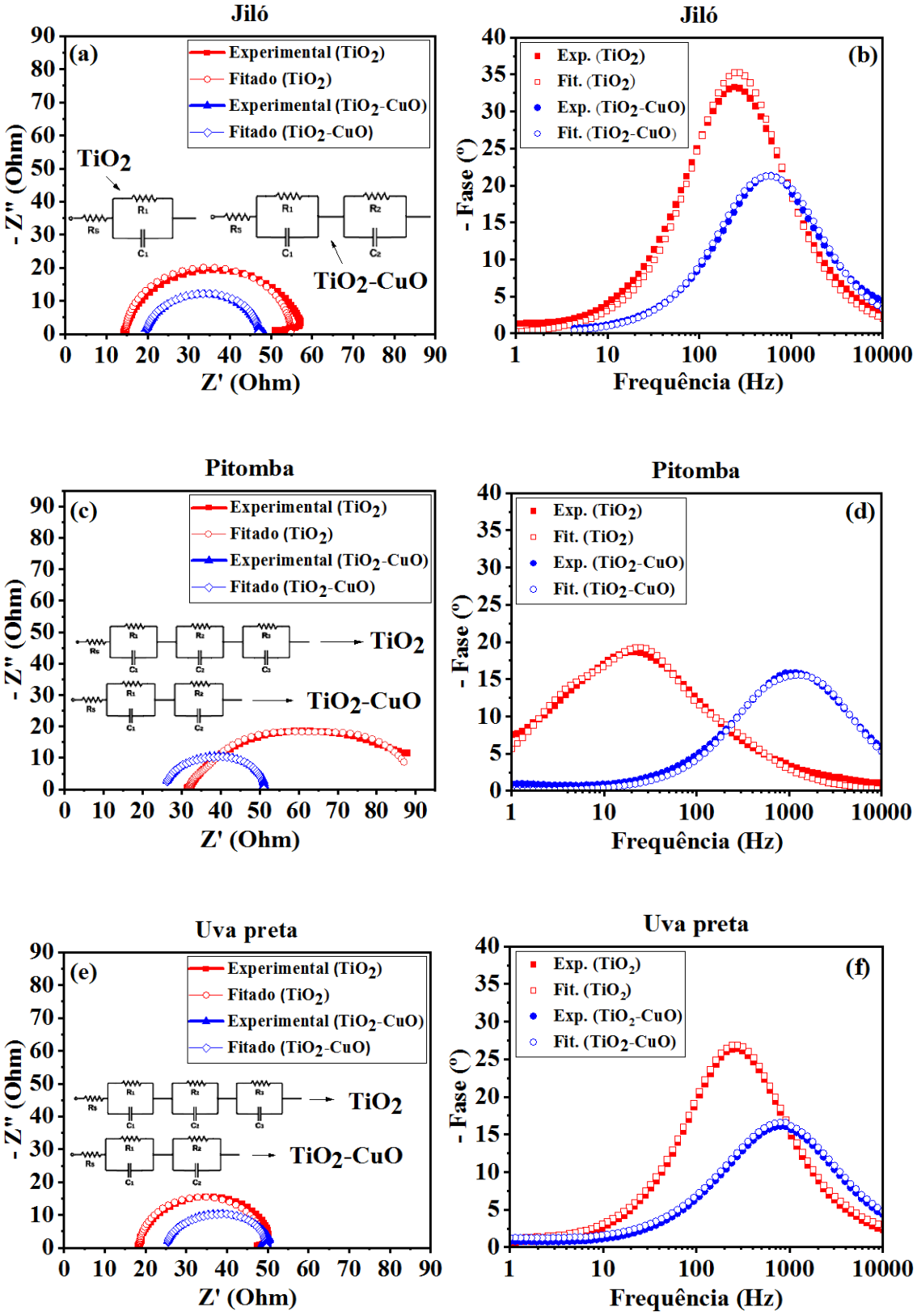


Figura 46 – Diagrama de Nyquist: (a) Jiló, (c) Pitomba e (e) Uva preta. Diagrama de Bode: (b) Jiló, (d) Pitomba e (f) Uva preta.

O objetivo destes gráficos é analisar a resistência à passagem de corrente elétrica em cada uma das DSSCs, de modo a apresentar os valores de cada componente dos circuitos modelados no *IviumSoft*, informando seus respectivos erros. Desta maneira, quanto maior for a dimensão do semicírculo de *Nyquist*, consequentemente, maior será a defasagem angular entre as curvas no Diagrama de *Bode*.

Percebe-se que em todos os casos, a solução híbrida fotoanódica composta por TiO_2-CuO apresentou menor resistência à passagem de corrente elétrica, se comparada com a solução composta apenas por TiO_2, corroborando com os resultados obtidos pelas curvas características J-V e P-V, onde em todos os casos, a condutividade elétrica foi maior utilizando a solução híbrida. A ordem de desempenho fotovoltaico foi mantida, sendo possível perceber que as DSSCs que utilizaram a uva preta como fotossensibilizador apresentaram a menor impedância (Z), seguido do fotossensibilizador da pitomba, e bem próximo dela, o fotossensibilizador do jiló. Os resultados demonstram que as caracterizações eletroquímicas por impedância estão devidamente coerentes de acordo com os resultados anteriores obtidos nas caracterizações morfológicas e ópticas de cada eletrodo e corante. De todo modo, a modelagem de cada DSSC foi feita no *software IviumSoft* demonstrando o menor erro possível entre o experimental e o fitado, conforme apresenta a Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de cada elemento do circuito equivalente com seus respectivos erros associados: (*) TiO_2 e (**) TiO_2-CuO.

Corantes	**R_S (Ω)**	**R_1 (Ω)**	**R_2 (Ω)**	**R_3 (Ω)**	**C_1 (μF)**	**C_2 (μF)**	**C_3 (μF)**
Jiló (*)	14,64±0,76	40,21±0,84	-	-	30,03±1,62	-	-
Jiló (**)	19,84±0,38	19,89±7,02	7,31±19,14	-	29,20±11,92	25,62±8,81	-
Pitomba (*)	31,90±0,30	26,33±3,68	26,07±3,60	4,98±7,06	1857±8,72	300,7±3,48	145,1±6,72
Pitomba (**)	25,97±0,40	14,97±5,41	10,15±7,76	-	23,36±9,87	8,821±3,27	-
Uva preta (*)	17,92±0,46	12,48±6,29	20,70±3,14	9,16±7,31	207,6±12,61	22,67±6,51	10,56±3,08
Uva preta (**)	17,38±0,44	15,50±4,09	8,54±7,36	-	54,64±8,13	21,85±3,20	-

A modelagem dos circuitos de *Nyquist* foi realizada com o intuito de fazer a simulação de um circuito equivalente considerado ideal para a resistência de transferência de carga entre o contraeletrodo e eletrólito, representando o valor (R_{1ct}) do circuito. As regiões de média frequência correspondem ao transporte de elétrons na interface óxido semicondutor/corante/eletrólito, referente à resistência de (R_{2ct}) no circuito. A região de baixa frequência consiste no componente de *Warburg* do processo de difusão de I^-/I_3^- no eletrólito [92]. Já a resistência serial ôhmica (R_S) corresponde ao eletrólito, eletrodo de FTO e ao (R_{3ct}) atribuído à difusão nernstiana no eletrólito.

Na Figura 46 foi possível observar os *Randles* associados às células fotovoltaicas caracterizadas eletroquimicamente. Estas reações eletroquímicas contemplam tópicos, como por exemplo, a natureza da interface eletro-solução, termodinâmica e cinética de reações do eletrodo, assim como os efeitos de transporte de massa. Estas reações eletroquímicas são submetidas aos princípios químicas de maneira geral, todavia, determinadas características destas reações são únicas, onde algumas relacionam a transferência de elétrons (reação de oxidorredução), são heterogêneas em natureza, o que implica em cinética heterogênea, dependendo das dimensões, da área do eletrodo e das propriedades específicas de interface do mesmo. O transporte de elétrons por meio de uma célula eletroquímica, representa a transição entre condutividade eletrônica no eletrodo, e condutividade iônica na solução [92]. Para melhor compreensão, a Figura 47 apresenta um modelo em série que descreve os circuitos associados às DSSCs deste trabalho.

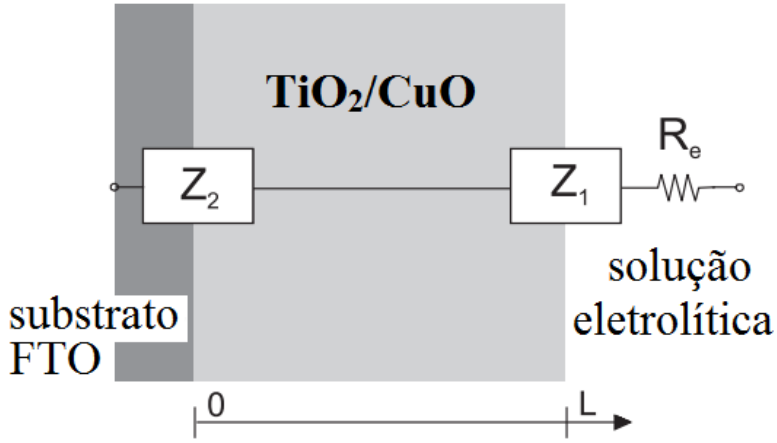


Figura 47 – Modelo em série dos circuitos das DSSCs associadas às impedâncias. Fonte adaptada: [93].

A Figura 47 apresenta o modelo em série resistivo que descreve as DSSCs durante o seu processo eletroquímico, constituída por uma resistência R_e, uma impedância Z_1, e uma impedância Z_2, contendo diversos subelementos. Ressalta-se que os ensaios eletroquímicos das DSSCs foram realizados de maneira dinâmica. Os testes foram realizados utilizando dois eletrodos (ânodo e fotocatado) simultaneamente, realizando o fechamento do circuito elétrico. As frequências nas seis DSSCs no início do semicírculo e no final do processo foram as mesmas, variando de 1 a 10.000 Hz, e a tensão CA (corrente alternada) aplicada nas análises para a excitação do sistema foi de 5 mV. Para avaliar o comportamento experimental versus o ideal das células, houve fitagem dos semicírculos de impedância para comparação do esperado e alcançado, apresentados através do Diagrama de *Nyquist*, e para mostrar a defasagem do ângulo de fase, foi utilizado o Diagrama de *Bode*, onde as curvas puderam ser observadas em diferentes frequências. Ou seja, desta maneira é possível analisar as reações dos eletrodos utilizando estes circuitos elétricos equivalentes, os quais representam processos inerentes às impedâncias Z_1 e Z_2. Por conseguinte, a Figura 48 apresenta o circuito de *Randles*, onde este contempla a impedância de *Warburg* (Z_w), além dos processos já descritos.

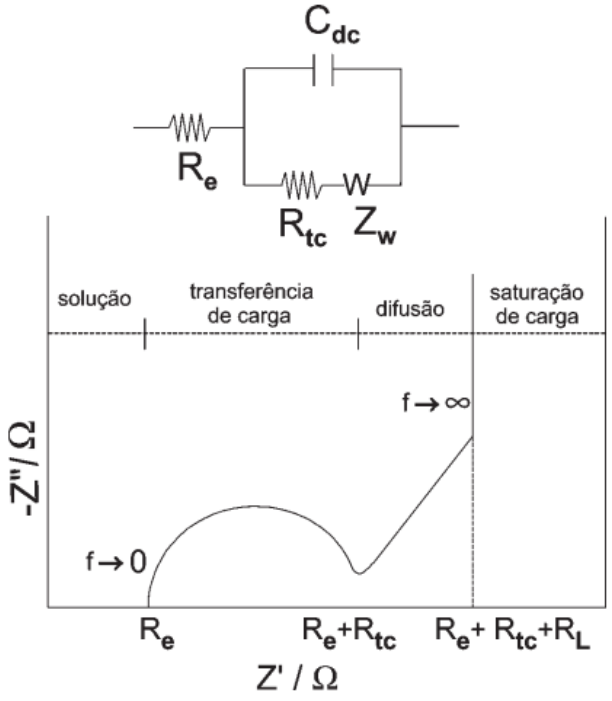


Figura 48 – Circuito de *Randles*. Fonte adaptada: [94].

A Figura 48 representa um circuito do tipo *Randles* (na parte superior) e sua resposta idealizada no plano de impedância complexa. Basicamente este modelo prevê que a corrente faradaica, ou seja, a relativa à reação de oxirredução da espécie em estudos nos eletrodos, resultante das transferências eletrônicas na interface, está sempre associada ao componente capacitivo. Os componentes do circuito e as distintas regiões de resposta em frequência representam o processo eletroquímico geral, onde a alta frequência está associada com a resistência da solução eletrolítica (R_e), a região de frequências intermediárias está associada com a transferência de carga na interface (R_{tc}), e a região de baixas frequências, onde pode ser observado o transporte de massa [95]. O efeito correspondente é demonstrado no plano complexo de impedâncias (jZ'' – Z') com um semicírculo, na qual a constante de tempo é compreendida pelo produto $R_{tc}C_{dc}$ [93].

Na Figura 49, é possível observar todas as curvas de impedância do plano complexo das DSSCs desenvolvidas neste trabalho.

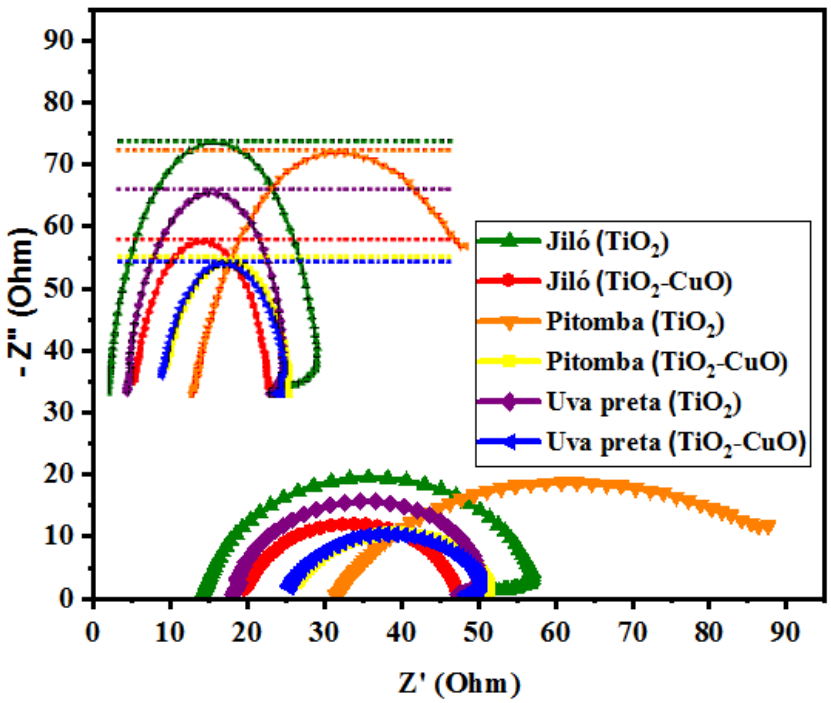


Figura 49 – Curvas de impedância das DSSCs desenvolvidas.

Observa-se que de fato, todas as DSSCs que utilizaram a solução híbrida composta por TiO_2-CuO obtiveram as melhores respostas à passagem de corrente elétrica, do que as que utilizaram apenas TiO_2. Embora todos os eletrodos utilizados

tenham sido de FTO, nota-se a diferença de desempenho fotovoltaico de cada célula solar, tendo como destaque as uvas pretas, devido à sua elevada capacidade de absorbância como corante fotossensibilizador explicada na subseção 3.2.2. Deste modo, embora as contribuições de todo o processo experimental, até mesmo as análises de transmitância e absorbância de cada corante utilizado sejam fundamentais para a obtenção de boas eficiências de conversão solar, as discrepâncias em relação ao aumento de desempenho fotovoltaico deste trabalho foi observada principalmente através da utilização de solução híbrida no ânodo, tendo uma performance significativa em todas as DSSCs, independentemente do corante utilizado, apresentando resultados de eficiência de conversão bem acima dos já encontrados pela literatura, conforme foi apresentado pela Tabela 2. Por fim, a seguir são apresentadas as considerações finais deste trabalho e o que se propõe para trabalhos futuros.

4 Conclusões e Trabalhos Futuros

4.1 Considerações Finais

Este trabalho teve como objetivo aumentar a eficiência de conversão fotovoltaica através de células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs) experimentando a utilização híbrida de dois óxidos semicondutores (TiO_2-CuO) na superfície do ânodo, fotossensibilizados por corantes naturais extraídos das cascas de jiló (*Gilo group*), pitomba (*Talisia esculenta*) e uva preta (*Vitis labrusca*). Para isto, seis DSSCs foram desenvolvidas no LaFEA, a fim de avaliar a diferença de performance entre os óxidos semicondutores de TiO_2 e TiO_2-CuO. Ressalta-se que o cátodo de Pt foi utilizado em todas as células solares. Embora a pesquisa experimental tenha sido interrompida diversas vezes devido à pandemia, todas as caracterizações foram realizadas, mesmo que de maneira vagarosa.

Observou-se por meio da caracterização morfológica que as imagens microscópicas (25 µm) topográficas do ânodo com camada de TiO_2 e TiO_2-CuO apresentaram resultados desejáveis para o processo de oxidação das DSSCs, pois para que se tenha boa adsorção do corante no substrato é necessária a presença de poros ou cavidades na nanoestrutura do filme fino, devendo ser uniforme e mesoporoso, sem que haja grandes crateras ou elevações na superfície semicondutora [96], sendo estas características apresentadas pela Figura 20 (a) e (b), corroborando que a técnica de deposição *spin coating* utilizada se demonstrou eficaz. O terceiro filme fino analisado foi o de Pt, onde o mesmo se apresentou ainda mais uniforme em relação à sua topografia morfológica de superfície que os dois mencionados, sendo de fato uma superfície adequada para funcionar como cátodo ao processo de redução.

A escolha da técnica de deposição utilizada se baseou em [42], onde foi realizado um estudo entre as técnicas *doctor blade* e *spin coating* para o mesmo óxido semicondutor de TiO_2, observando que a técnica *spin coating* apresentou resultados lisos e homogêneos na superfície do ânodo, sendo sua topografia plana, quanto que para a técnica *doctor blade*, o filme fino apresentou maior rugosidade, devido à menor homogeneidade e presença de mais rachaduras. O método de revestimento através do *spin coating* ainda permite maior controle da espessura dos filmes finos e possui

chances ínfimas a não uniformidade se comparado ao método *doctor blade* [51].

Para resultados satisfatórios é necessário que a camada adsorvida do óxido semicondutor esteja uniforme, visto que um filme homogêneo dificulta as possibilidades dos processos de recombinação ao longo do mesmo, todavia, diversos fatores influenciam nestes resultados, como o próprio método de deposição mencionado, comprometendo a homogeneidade, onde alguns grãos permanecem durante o método de preparação da pasta de TiO_2, podendo propiciar deformações indesejáveis na superfície do ânodo, além de possíveis contaminações durante a preparação da solução, entre outros.

A estrutura morfológica dos filmes finos foi avaliada no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). A superfície do ânodo de TiO_2 foi avaliada à magnificação de 100.000 vezes a 20 kV. Analogamente à literatura [58], verifica-se que o eletrodo possui enorme homogeneidade em relação às nanopartículas, o que favorece a interação entre o óxido semicondutor e o corante, ao longo do qual o fotossensibilizador será adsorvido por meio da incidência de luz solar realizando o processo de geração de energia elétrica através da conversão solar das DSSCs, juntamente ao eletrólito e ao cátodo de Pt.

A absorção de moléculas de corante no ânodo está intimamente relacionada com o tamanho das nanopartículas de TiO_2. No entanto, com a diminuição do tamanho de grão do TiO_2, a média do diâmetro dos poros do ânodo de película fina é diminuído. Se o diâmetro médio dos poros for muito pequeno, as moléculas do corante e o eletrólito não podem entrar efetivamente no TiO_2. Como resultado, o tamanho do grão do TiO_2 requer um valor ideal para atingir a máxima eficiência de conversão das DSSCs [58].

Na Figura 25 é possível perceber a interação entre os óxidos semicondutores de TiO_2 e CuO. Os grãos menores representam o TiO_2, verificando-se homogeneidade similar à Figura 23 (c), e os maiores grãos mostram o CuO. As características estruturais observadas foram avaliadas à magnificação de 50.000 vezes a 20 kV e apresentaram uma estrutura muito fina, sugestiva de uma matriz nanocristalina.

A técnica *spin coating* foi utilizada nos dois ânodos, apresentando eficácia de deposição em ambos os casos. Entre os corantes utilizados, a uva preta foi o fotossensibilizador com maior performance, seja com a solução pura ou híbrida. Isto porque elas têm corante antocianina, conforme apresentado em 3.2.2, e a absorção química destes corantes geralmente ocorrem devido à condensação de prótons ligados

ao álcool com o grupo hidroxila na superfície do TiO_2-CuO nanoestruturado de filme poroso e, portanto, resulta em um efeito de alta conversão fotoelétrica [59].

Observa-se na Figura 26 a imagem do cátodo de Pt, também apresentando homogeneidade e porosidade, avaliada à magnificação de 100.000 vezes a 30 kV. Como a solução é aquosa, diferenciando-se um pouco das pastas das soluções de TiO_2 e TiO_2-CuO, a técnica de deposição foi a *drop casting*, visto que neste caso por meio do *spin coating*, a solução apresentaria falhas pela superfície do FTO devido às rotações da amostra através do instrumento.

Sendo a Pt um eletrodo inerte, funcionando como um intermediador entre o eletrodo que está fornecendo e o que está recebendo elétrons já que apenas conduz os elétrons, não participando da reação oxirredução [38], as características apresentadas pelos eletrodos estão de acordo com o desejado, propiciando um bom funcionamento das DSSCs.

Através da caracterização óptica pelo FTIR foi possível avaliar o nível de transmitância de cada corante e fazer a identificação dos picos correspondentes aos seus grupos funcionais.

Os espectros foram apresentados na Figura 28, onde foi possível identificar as bandas espectrais inerentes aos grupos funcionais que caracterizam a presença de antocianina nos corantes, observando o grupo hidroxila O-H (banda forte encontrada entre os números de onda 3100 a 3500 cm^{-1}). Os picos presentes próximos aos comprimentos de 2750 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} correspondem ao modo de estiramento do C-H. Estes picos são característicos das antocianinas, revelando o potencial destes corantes como bons sensibilizadores para as DSSCs [61]. Os picos entre 1500 a 1800 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de alongamento de C=C. Este grupo carbonil dos corantes é capaz de se ligar a óxidos semicondutores, facilitando deste modo, a injeção de elétrons do corante ao TiO_2 e CuO, melhorando, portanto, a eficiência de conversão das células fotovoltaicas [63]. Ao final dos espectros foram identificados os picos nos comprimentos de onda de 900 a 1300 cm^{-1} correspondentes ao modo de dobramento da carbonila (C-O).

Também foram feitas análises por meio do UV-Vis, onde foi possível observar os dados fundamentais sobre a transição de absorção entre o estado natural e de excitação de cada corante. Verificou-se que no das uvas pretas, foram identificados dois

picos, sendo um em 280 nm e o outro em 539 nm, representando assim, respectivamente as regiões ultravioleta e visível. De modo similar às uvas pretas, um pico em 272 nm na região ultravioleta também foi identificado para o caso das pitombas, todavia, com duas diferenças, a primeira é que embora tenha sido possível observar o pico na região ultravioleta, este foi bem menos acentuado do que nas uvas pretas, e a segunda diferença é que não houve um pico na região visível, o que significa que o corante extraído de uvas pretas possui maior potencial de fotossensibilização se comparado ao do corante extraído das cascas de pitombas, devido ao fato de possuir um teor de absorção mais elevado e estar presente em duas regiões onde se encontram as antocianinas, que por sua vez, possuem uma característica específica devido à sua estrutura ressonante, em absorver radiação solar desde o espectro ultravioleta (UV) até o espectro visível (VIS) [77].

O caso do jiló foi o mais discrepante em relação aos picos identificados, pois este corante apresentou picos em 326 nm, 415 nm e 666 nm, gerando respectivamente as estruturas moleculares de cinamoil, betacaroteno e clorofila nas regiões ultravioleta e visível. Embora os picos tenham sido observados em bandas espectrais distintas da pitomba, o grau de absorção de ambos os espectros possui certa semelhança, tendo deste modo, um potencial fotossensibilizador equiparado entre os corantes, mas não idêntico, devido ao fato de possuírem compostos diferentes, o que propicia uma pequena diferença entre as performances de desempenho fotovoltaico.

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas, podendo-se avaliar a diferença entre os parâmetros elétricos de cada célula fotovoltaica, incluindo a eficiência de conversão solar, potência máxima e impedância.

Em todos os testes as DSSCs compostas por TiO_2 no ânodo apresentaram resultados satisfatórios, estando acima da média de acordo com as células solares presentes na literatura, conforme apresenta a Tabela 2. Os três frutos utilizadas neste estudo foram o jiló, pitomba e uva preta, tendo respectivamente os resultados de eficiência de conversão solar (η): 0,51%, 0,56% e 1,12%. Já para os casos nos quais a solução híbrida de TiO_2-CuO foi utilizada, os respectivos resultados foram: 2,77%, 2,81% e 5,22%. A DSSC sensibilizada pelo corante de uva preta utilizando a solução anódica híbrida apresentou a maior eficiência de conversão solar do LaFEA até o momento, e uma das maiores da literatura utilizando corantes naturais, apresentando um

resultado cinco vezes maior em comparação com a maior já obtida (0,95%), ultrapassando os 5%.

Observou-se que o corante extraído das cascas de uvas pretas obteve uma eficiência superior em comparação aos demais corantes. Isto se deve ao fato de que a antocianina no extrato de uvas pretas tem uma distância menor entre o esqueleto do corante e o ponto conectado à superfície dos óxidos do ânodo, facilitando a transferência de elétrons da antocianina no extrato de uvas pretas para a superfície, sendo responsável por um melhor desempenho da sensibilização do corante antocianina.

Verificou-se que a eficiência de conversão para todos os casos foi maior utilizando a solução anódica híbrida, consolidando de modo satisfatório à proposta deste trabalho, que visou o aumento de desempenho fotovoltaico utilizando semicondutores de modo híbrido em seus ânodos.

Os resultados demonstraram que os corantes naturais extraídos das cascas de jiló, pitomba e uva preta atuam muito bem e podem ser considerados fotossensibilizadores eficientes em aplicações para o desenvolvimento de DSSCs, concluindo-se que a modificação do TiO_2 com a deposição de CuO melhora o desempenho de eficiência de conversão solar da célula fotovoltaica devido à reduzida recombinação de elétrons fotoinjetados [59].

Através das caracterizações ópticas, estruturais, morfológicas e eletroquímicas foi possível observar a diferença entre os dois óxidos semicondutores, assim como as propriedades específicas de cada corante natural utilizado, sendo o mais promissor entre eles o que foi extraído de uvas pretas, pelo fato do corante possuir estrutura rica em antocianina, tendo deste modo, maior desempenho fotossensibilizante devido à melhor transferência de carga entre a molécula do corante antocianina e a superfície do óxido.

4.1.2 Trabalhos Futuros

Este trabalho teve o objetivo de realizar melhorias em relação à eficiência de conversão solar em células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs) utilizando óxidos semicondutores de modo híbrido na superfície do ânodo. O objetivo foi atendido e os resultados foram consideravelmente satisfatórios, potencializando cada vez mais o interesse nesta linha de pesquisa.

De todo modo, embora os resultados tenham sido satisfatórios, em comparação aos existentes na literatura e no LaFEA, estes ainda podem melhorar com a realização de novos experimentos em trabalhos futuros, e algumas sugestões para isto são:

- Utilizar novos óxidos semicondutores como a prata, óxido de zinco, e dióxido de estanho, a fim de melhorar a performance fotovoltaica das DSSCs;

- Realizar combinações entre corantes naturais de cereja, amora, açaí e uva preta, ricos em antocianina, objetivando maior nível de absorbância na região visível;

- Construir um circuito elétrico composto por DSSCs de modo a observar a estabilidade de seu funcionamento em diodos emissores de luz.

Produção Científica

1. FERREIRA, B.C.; **CUNHA, H. O**.; BARROS, A. L. F. *Performance evaluation of DSSCs using naturally extracted dyes from petals of Lantana repens and Solidago cadanensis flowers as light-harvesting units*. Ionics. (submetido)

2. **CUNHA, H. O**.; LEITE, A. M. B.; BARROS, A. L. F. *Enhancement of energy conversion efficiency in DSSCs using TiO2/CuO composite as photoanode sensitized by natural dyes extracted from scarlet eggplant, pitomb and black grapes*. (andamento)

3. CONCEIÇÃO, L. R. B.; **CUNHA, H. O**.; BARROS, A. L. F. *Construction and characterization of solar cells sensitized by organic dyes: Anonna Atemoya and Physalis Peruviana*. (andamento)

4. LEITE, A. M. B.; **CUNHA, H. O**.; BARROS, A. L. F. *Enhancement of photovoltaic conversion efficiency in dye-sensitized solar cells based on co-sensitizers from Annona squamosa, Malus domestica and Musa fruits*. (andamento)

Referências

[1] PENG, Jinqing; LU, Lin; YANG, Hongxing. *Review on life cycle assessment of energy payback and greenhouse gas emission of solar photovoltaic systems*. Renewable and sustainable energy reviews, v. 19, p. 255-274, 2013.

[2] BHATTACHARYA, Tanima; CHAKRABORTY, Ajoy K.; PAL, Kaushik. *Effects of ambient temperature and wind speed on performance of monocrystalline solar photovoltaic module in Tripura, India*. Journal of Solar Energy, v. 2014, 2014.

[3] TYAGI, V. V. et al. *Progress in solar PV technology: Research and achievement*. Renewable and sustainable energy reviews, v. 20, p. 443-461, 2013.

[4] KIM, Heetae et al. *An integrated adoption model of solar energy technologies in South Korea*. Renewable energy, v. 66, p. 523-531, 2014.

[5] U.N. Conference, United Nations Conference on Trade and Development, Trade and Development Board (2010). *The future energy matrix and renewable energy: implications for energy and food security, Geneva*.

[6] 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.

[7] IEA. *Solar Energy Perspectives*. International Energy Agency. Disponível em www.iea.org/publications/reports/solarenergy/. Acesso em 10 de outubro de 2021.

[8] 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 11 de outubro de 2021.

[9] PINHO, João Tavares et al. *Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos*. Rio de Janeiro, v. 1, p. 47-499, 2014.

[10] PAULESCU, Marius et al. *Weather modeling and forecasting of PV systems operation*. London: Springer, 2013.

[11] MIRANDA, R. F. C. *Análise da Inserção de Geração Distribuída de Energia Solar Fotovoltaica no Setor Residencial Brasileiro.* Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. Rio de Janeiro, 2013.

[12] VALLÊRA, A. M.; BRITO, M. C. *Meio século de história fotovoltaica.* Gazeta de Física, v. 1, n. 2, p. 17, 2006.

[13] PEREIRA, Enio Bueno et al. *Atlas brasileiro de energia solar*. São josé dos campos: Inpe, v. 1, 2017.

[14] PEARSON, G. L. *Conversion of solar to electrical energy*. American Journal of Physics, v. 25, n. 9, p. 591-598, 1957.

[15] CHAPIN, D. M.; FULLER, C.S.; PEARSON, G.L. *Solar Energy Converting Apparatus*. J. Appl. Phys., Patent US2780765, v. 1954, p. 25, 1954.

[16] ADAMS, William Grylls; DAY, R. Evans. V. *The action of light on selenium*. Proceedings of the Royal Society of London, v. 25, n. 171-178, p. 113-117, 1877.

[17] VIRIDIAN SOLAR. *The Photovoltaic Effect.* Disponível em <https://www.viridiansolar.co.uk/resources-4-1-photovoltaic-effect.html>. Acesso em 15 de outubro de 2021.

[18] HEGEDUS, Steven; LUQUE, Antonio. *Achievements and challenges of solar electricity from photovoltaics*. Handbook of photovoltaic science and engineering, p. 1-38, 2011.

[19] KANNAN, N.; VAKEESAN, D. *Solar energy for future world: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 62, p. 1092-1105, 2016.

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

[21] JAGER, Klaus-Dieter et al. *Solar energy: fundamentals, technology and systems*. UIT Cambridge, 2016.

[22] O'REGAN, Brian; GRÄTZEL, Michael. *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films*. Nature, v. 353, n. 6346, p. 737, 1991.

[23] RYAN, M. PGM HIGHLIGHTS: *Progress in Ruthenium Complexes for Dye Sensitized Solar Cells*. Platinum Metals Review, v. 53, n. 4, p. 216-218, 2009.

[24] HAGFELDT, Anders et al. *Dye-sensitized solar cells*. Chemical Reviews, v. 110, n. 11, p. 6595-6663, 2010.

[25] CALOGERO, Giuseppe et al. *Efficient dye-sensitized solar cells using red turnip and purple wild sicilian prickly pear fruits*. International Journal of Molecular Sciences, v. 11, n. 1, p. 254-267, 2010.

[26] ITO, Seigo et al. *Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%*. Thin solid films, v. 516, n. 14, p. 4613-4619, 2008.

[27] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Disponível em <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Acessado em 20 de outubro de 2021.

[28] BUTZ, Stephen D. *Science of earth systems*. Cengage Learning, 2004.

[29] GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 21). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 11, n. 1, p. 39-45, 2003.

[30] MORADIYA, M. A. et al. *A natural tomato slurry as a photosensitizer for dye-sensitized solar cells with TiO2/CuO composite thin films*. Separation Science and Technology, v. 54, n. 2, p. 207-212, 2019.

[31] Empresa de Pesquisa Energética (EPE). *Balanço Energético Nacional 2021: Ano base 2020, 2016*. Disponível em < https://ben.epe.gov.br >. Acessado em 7 de novembro de 2021.

[32] International Energy Agency (IEA). *Net Zero by 2050 A Roadmap for the Global Energy Sector*, 2021. Disponível em < https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050 >. Acessado em 9 de novembro de 2021.

[33] GREEN, M. A. et al. *Third generation photovoltaics: advanced solar energy conversion*. Springer-Verlang Berlin Heidelberg, 2003.

[34] 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.

[35] DANEL, Quentin et al. *Waste heat recovery applied to a tractor engine. Energy Procedia*, v. 74, p. 331-343, 2015.

[36] GEISZ, John F. et al. *Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration*. Nature energy, v. 5, n. 4, p. 326-335, 2020.

[37] 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.

[38] LONGO, Claudia; DE PAOLI, Marco-A. *Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials*. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 14, p. 898-901, 2003.

[39] FERREIRA, F. C. *Caracterização Nanoestrutural e Desempenho Fotoelétrico de Células Solares Sensibilizadas por Corantes Naturais*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, RJ. Rio de Janeiro, 2020.

[40] 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.

[41] YILDIZ, Z. K. et al. *Enhancement of efficiency of natural and organic dye sensitized solar cells using thin film TiO_2 photoanodes fabricated by spincoating*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 368, p. 23-29, 2019.

[42] SAMPAIO, D. M. *Construção e Caracterização Microestrutural, Morfológica e Eletroquímica de Células Solares Sensibilizadas por Corantes Naturais*. Tese (Doutorado em Instrumentação e Óptica Aplicada), Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, RJ, e Universidade Federal Fluminense, RJ. Rio de Janeiro, 2019.

[43] AMAO, Yutaka; KOMORI, Tasuku. *Bio-photovoltaic conversion device using chlorine-e6 derived from chlorophyll from Spirulina adsorbed on a nanocrystalline TiO2 film electrode*. Biosensors and Bioelectronics, v. 19, n. 8, p. 843-847, 2004.

[44] JUN, Hieng Kiat; AROF, Abdul Kariem. *Performance of natural dyes as sensitizer in dye-sensitized solar cells employing LiBOB-based liquid electrolyte*. Ionics, v. 24, n. 3, p. 915-922, 2018.

[45] GARCIA, Ricardo; HERRUZO, Elena T. *The emergence of multifrequency force microscopy*. Nature nanotechnology, v. 7, n. 4, p. 217, 2012.

[46] MEYER, Gerhard; AMER, Nabil M. *Novel optical approach to atomic force microscopy*. Applied physics letters, v. 53, n. 12, p. 1045-1047, 1988.

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

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

[49] HE, Ziming et al. *Understanding TiO2 size-dependent electron transport properties of a graphene-TiO2 photoanode in dye-sensitized solar cells using conducting atomic force microscopy*. Advanced Materials, v. 25, n. 47, p. 6900-6904, 2013.

[50] SCHULER, Bruno et al. *Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy*. Journal of the American Chemical Society, v. 137, n. 31, p. 9870-9876, 2015.

[51] 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.

[52] MUDULI, Subas et al. *TiO_2–Au plasmonic nanocomposite for enhanced dyesensitized solar cell (DSSC) performance*. Solar Energy, v. 86, n. 5, p. 1428-1434, 2012.

[53] DUTRA, J. L. S. et al. *Caracterização óptica e estrutural de ortoferritas de lantânio dopadas com cromo e alumínio*. Cerâmica, v. 64, n. 371, p. 413-417, 2018.

[54] MALISKA, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura.* Apostila (Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens), Universidade Federal de Santa Catarina, SC. Santa Catarina, 2019.

[55] KUMAR, K. Deva Arun et al. *Evaluation of the physical, optical, and electrical properties of SnO_2: F thin films prepared by nebulized spray pyrolysis for optoelectronics*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 29, n. 5, p. 3648-3656, 2018.

[56] SAMPAIO, D. M. et al. *Investigation of nanostructured TiO_2 thin film coatings for DSSCs application using natural dye extracted from jabuticaba fruit as photosensitizers*. Ionics, v. 25, n. 6, p. 2893-2902, 2019.

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

[58] LIU, Yunpeng et al. *Effect of 10 MeV electron irradiation on dye-sensitized solar cells*. Radiation Effects and Defects in Solids, v. 172, n. 3-4, p. 342-353, 2017.

[59] TRIPATHI, Mridula; CHAWLA, Priyanka. *Enhancement in Conversion Efficiency by Surface Modification of Photoanode for Natural Dye-Sensitized Solar Cell*. In: Renewable Energy in the Service of Mankind Vol II. Springer, Cham, 2016. p. 377-384.

[60] AHMAD, Muhammad Shakeel; PANDEY, Adarsh Kumar; RAHIM, Nasrudin Abd. *Advancements in the development of TiO_2 photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications*. A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 77, p. 89-108, 2017.

[61] NAN, Hui et al. *Studies on the optical and photoelectric properties of anthocyanin and chlorophyll as natural co-sensitizers in dye sensitized solar cell*. Optical Materials, v. 73, p. 172-178, 2017.

[62] ATLI, Aycan et al. *St. Lucie cherry, yellow jasmine, and madder berries as novel natural sensitizers for dye-sensitized solar cells*. International Journal of Energy Research, v. 43, n. 8, p. 3914-3922, 2019.

[63] XU, Keyong et al. *Physicochemical properties and antioxidant activities of luteolin-phospholipid complex*. Molecules, v. 14, n. 9, p. 3486-3493, 2009.

[64] DENG, Hucheng et al. *Improved pore-structure characterization in shale formations with FESEM technique*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 35, p. 309-319, 2016.

[65] ALHAMED, Mounir; ISSA, Ahmad S.; DOUBAL, A. Wael. *Studying of natural dyes properties as photo-sensitizer for dye sensitized solar cells (DSSC)*. Journal of Electron Devices, v. 16, n. 11, p. 1370-1383, 2012.

[66] SHIMADZU. Disponível em < https://www.ssi.shimadzu.com/products/uv-vis-spectrophotometers/faqs/instrument-design.html>. Acessado em 25 de novembro de 2021.

[67] KASVI. Disponível em < https://kasvi.com.br/espectrofotometria-principios-aplicacoes/> . Acessado em 30 de novembro de 2021.

[68] SHIMADZU. Disponível em <https://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/spectro/uv/uv-2600i-1.shtml>. Acessado em 2 de dezembro de 2021.

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

[70] 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.

[71] GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. *Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy*. Current protocols in food analytical chemistry, 2001.

[72] LI, Lin et al. *Double‐layered NiO photocathodes for p‐type DSSCs with record IPCE*. Advanced Materials, v. 22, n. 15, p. 1759-1762, 2010.

[73] 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.

[74] LIN, Long-Ze et al. *Quantitation of the hydroxycinnamic acid derivatives and the glycosides of flavonols and flavones by UV absorbance after identification by LC-MS*. Journal of agricultural and food chemistry, v. 60, n. 2, p. 544-553, 2012.

[75] CARI, C. et al. *The preparation of natural dye for dye-sensitized solar cell (DSSC)*. In: AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, 2018. p. 020106.

[76] HARBORNE, J. B.; WILLIAMS, C. A. *Advances in flavonoid research since 1992*. Phytochemistry, v. 55, n. 6, p. 481-504, 2000.

[77] ABE, Lucile Tiemi et al. *Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas Vitis labrusca L. e Vitis vinífera*. L. Food Science and Technology, v. 27, n. 2, p. 394-400, 2007.

[78] IVIUM TECHNOLOGIES. Disponível em <https://www.ivium.com/product/compactstat_h/>. Acessado em 23 de dezembro de 2021.

[79] IVIUM TECHNOLOGIES. Disponível em < https://www.ivium.com/product/iviumstat/>. Acessado em 24 de dezembro de 2021.

[80] AL-ALWANI, Mahmoud AM et al. *Dye-sensitised solar cells: development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 65, p. 183-213, 2016.

[81] LIBERATORE, M. et al. *Using EIS for diagnosis of dye-sensitized solar cells performance*. Journal of applied electrochemistry, v. 39, n. 11, p. 2291-2295, 2009.

[82] OCAKOGLU, Kasim et al. *The effect of temperature on the charge transport and transient absorption properties of K27 sensitized DSSC*. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 92, n. 9, p. 1047-1053, 2008.

[83] CHANG, Ho; LO, Yu-Jen. *Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells*. Solar energy, v. 84, n. 10, p. 1833-1837, 2010.

[84] BHOGAITA, Mehul; SHUKLA, A. D.; NALINI, R. Pratibha. *Recent advances in hybrid solar cells based on natural dye extracts from Indian plant pigment as sensitizers.* Solar Energy, v. 137, p. 212-224, 2016.

[85] SZOSTAK, Rodrigo et al. *Anthocyanin from Vitis labrusca grape used as sensitizer in DSSC solar cells*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 26, n. 4, p. 2257-2262, 2015.

[86] SUPRIYANTO, A.; NUROSYID, F.; AHLIHA, A. H. *Carotenoid pigment as sensitizers for applications of dye-sensitized solar cell (DSSC).* In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2018. p. 012060.

[87] CONCEIÇÃO, L. R. B. *Construção e Caracterização de Células Solares Fotossensibilizadas por Corantes Naturais*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, RJ. Rio de Janeiro, 2019.

[88] BULLER, Stephan et al. *Modeling the dynamic behavior of supercapacitors using impedance spectroscopy*. IEEE transactions on Industry Applications, v. 38, n. 6, p. 1622-1626, 2002.

[89] SARKER, Subrata; SEO, Hyun Woo; KIM, Dong Min. *Electrochemical impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells with thermally degraded N719 loaded TiO_2*. Chemical Physics Letters, v. 585, p. 193-197, 2013.

[90] FAN, Lingling; MIAO, Zhixin. *Admittance-based stability analysis: Bode plots, nyquist diagrams or eigenvalue analysis*. IEEE Transactions on Power Systems, v. 35, n. 4, p. 3312-3315, 2020.

[91] WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: EDUSP, 2003. 166 p.

[92] 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.

[93] CARVALHO, Liliane A. de; ANDRADE, Adalgisa R. de; BUENO, Paulo R. *Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis*. Química Nova, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.

[94] LISDAT, F.; SCHÄFER, D. *The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing*. Analytical and bioanalytical chemistry, v. 391, n. 5, p. 1555-1567, 2008.

[95] SRIKESH, Gopalakrishnan; NESARAJ, Arputharaj Samson. *Facile preparation and characterization of novel manganese doped nickel oxide based nanostructured electrode materials for application in electrochemical supercapacitors*. Journal of Asian Ceramic Societies, v. 8, n. 3, p. 835-847, 2020.

[96] 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.