CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

# Melhoria da eficiência de conversão fotovoltaica em células solares sensibilizadas por corantes com base em co-sensibilizadores de *Annona squamosa, Malus domestica e Musa*

Arcano Matheus Bragança Leite

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:
Prof. Dra Ana Lucia Ferreira de Barros

Rio de Janeiro,
março, 2022

**Melhoria da eficiência de conversão fotovoltaica em células solares sensibilizadas por corantes com base em co-sensibilizadores de *Annona squamosa, Malus domestica e Musa***

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.

Arcano Matheus Bragança Leite

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: Prof[a]. Ana Lucia Ferreira de Barros, D. Sc. (orientadora)

Sandra da Silva Pedro

Profa. Dra. Sandra da Silva Pedro (Membro Externo- UERJ)

LUCIANA FALETTI ALMEIDA:07199338708

Assinado de forma digital por LUCIANA FALETTI ALMEIDA:07199338708
Dados: 2022.03.25 11:16:03 -03'00'

Profa. Dra. Luciana Faletti Almeida, D.Sc. (CEFET/RJ)

R. Suresh

Dr. Rajendran Suresh Babu (convidado pós doc- FAPERJ)

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

L533 Leite, Arcano Matheus Bragança
Melhoria da eficiência de conversão fotovoltaica em células solares sensibilizadas por corantes com base em co-sensibilizadores de annona squamosa, malus domestica e musa / Arcano Matheus Bragança Leite. — 2022.
xiii, 72f. : il. (algumas color.) , enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2022.
Bibliografia : f. 65-72
Orientadora: Ana Lucia Ferreira de Barros

1. Energia solar. 2. Células solares. 3. Geração de energia fotovoltaica. 4. 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 Rita e esposa Karen, por terem me ajudado a superar cada momento de dificuldade e por tornar tudo isso possível. Ao meu pai Carlos Cal e irmãos Patrícia e Bê, por sempre me apoiarem na busca pelo conhecimento e ao meu filho, Enzo, que faz com que eu persista sempre e mais. A todos os amigos e meus familiares, colegas e professores que de alguma maneira estiveram comigo durante este período e fizeram parte deste trabalho.

# AGRADECIMENTOS

Previamente, gostaria de agradecer à Deus a oportunidade e o privilégio de ter a capacidade do acesso ao conhecimento científico, concomitantemente, agradeço aos meus pais Rita e Carlos Cal por todo o apoio desde quando criança, para que cada passo fosse galgado na minha formação pessoal, enobrecendo meu caráter e saber. Quero gratular minha esposa, Karen, a quem devo de maneira significativa mérito dessa conquista, pois com ela foi possível ter alento, paciência e perseverança em todo o processo. Ao meu filho Enzo, o meu mais sincero regozijo, pois todo esse progresso é consequência do empenho obtido por tê-lo em minha vida.

Todo o meu reconhecimento pela cooperação e amparo dado pela minha orientadora Profa Dra Ana Barros, da qual sempre obtive encerebração e confiança para realização de todo o trabalho. Ao pós-doutorando Rajendran Suresh Babu, ao mestrando Higor Oliveira da Cunha e ao aluno de doutorado Leonardo Bernardes meus mais sinceros agradecimentos, por sempre estarem me apoiando, incetivando e auxiliando nos mais diversos momentos, além dos demais membros do LaFEA, do corpo do CEFET/RJ, dos meus professores e mestres para meu avanço profissional e pessoal.

Agradeço ao CEFET/RJ, a CAPES, ao CNPq e a FAPERJ pelos recursos disponibilizados ao Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA) através de projetos da minha orientadora na realização desse trabalho. Perduram os meus sinceros remerceios aos meus irmãos Patrícia e Carlos, amigos, como Lucas Guerra e a todos meus familiares que comumente me impeliram a persistir e me apoiaram a perfazer essa importante etapa da minha vida. Deixo aqui registrado, que sem vocês, nada disso seria possível.

## EPÍGRAFE

*“A persistência é o menor caminho do êxito”*

(Charles Chaplin)

## RESUMO

### Melhoria da eficiência de conversão fotovoltaica em células solares sensibilizadas por corantes com base em co-sensibilizadores de *Annona squamosa, Malus domestica e Musa*

Arcano Matheus Bragança Leite

Orientadora: Prof. Dra. Ana Lucia Ferreira de Barros, D.Sc.

O presente trabalho aborda a implementação da técnica de co-sensibilização para o aumento da eficiência energética em células solares sensibilizadas por corantes orgânicos (DSSCs). Nesta pesquisa, pigmentos das cascas de *Annona Squamosa* (Fruta do Conde), *Malus domestica* (Maçã) e *Musa* (Banana), foram extraídos, devidamente preparados e utilizados como co-sensibilizadores em diferentes proporções percentuais de volume, a fim de verificar-se a concentração mais eficaz para captação de fótons através desses sensibilizadores. Os corantes utilizados nesse estudo foram caracterizados opticamente usando-se UV-VIS – Espectroscopia no Ultra Violeta Visível e FTIR – Infra-vermelho por Transformada de Fourier, sendo possível analisar através do desempenho óptico de cada combinação híbrida dos corantes, uma otimização da capacidade de coleta de fótons nos ensaios feitos em proporção percentual de volume 25:75 ou 1:3. A morfologia e a rugosidade superficial dos eletrodos, como fotoanodo e fotocatodo, foram analisadas através do Microscópio de Varredura Eletrônica (MEV) e Microscópio de Força Atômica (AFM), respectivamente. A construção das DSSCs foi examinada por análises eletroquímicas, como curvas corrente versus tensão (I x V) e potência versus tensão (P x V), além de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

Neste trabalho pôde-se realizar uma comparação entre os métodos de sensibilização por corante individual e a técnica de co-sensibilização, sendo o segundo mais eficiente. Observou-se que, para o segundo método, os filmes de $TiO_2$ que foram sensibilizados por corantes mistos, apresentaram melhores eficiências em comparação com os filmes que foram sensibilizados apenas com um corante. A DSSC co-sensibilizada pelos corantes de *Annona squamosa* e *Malus domestica* apresentou o maior PCE neste estudo, chegando a 1.56%, enquanto esses frutos alcançaram um patamar de rendimento de 0.95% e 0.10%, respectivamente, quando analisados como corantes simples, o que denota a vantagem ao se utilizar a mixagem de corantes naturais.



Palavras-chave: Células Orgânicas; Energia Solar; Co-sensibilização.

## ABSTRACT

### Improvement of photovoltaic conversion efficiency in dye-sensitized solar cells based on *Annona squamosa, Malus domestica* and *Musa* co-sensitizers

Arcano Matheus Bragança Leite

Advisor: Prof. Dr. Ana Lucia Ferreira de Barros, D.Sc.

The work addresses the implementation of the sensitization technique to increase energy efficiency in solar cells by organic dyes (DSSCs). In this research, pigments from the peels of Annona Squamosa (Fruta do Conde), Malus domestica (Apple) and Musa (Banana), were extracted, properly prepared and used as co-sensitizers in different percentage proportions of volume, in order to control the most effective concentration for capturing photons through these sensitizers. The dyes used in this study were optically characterized using UV-VIS – Ultraviolet Visible Spectrum and FTIR – Fourier Transform Infrared spectroscopy, making it possible to optimize the analysis capacity by collecting photons in the assays in percentage proportion of volume 25:75 or 1:3. The morphology and surface roughness of the electrodes, such as photoanode and photocathode, were respectively from the Scanning Electron Microscope (SEM) and Atomic Force Microscope (AFM). The construction of electrical networks x escs was examined by electrochemical connections, such as curve of power versus electrical voltage (P x V) and electrical power versus voltage (P x V) of Electrochemical Impedance (EIS).

In this work it was possible to carry out a comparison between the staining methods by individual dye and a co-sensitization technique, the second being more efficient sensitization. It was observed that, for the second method, $TiO_2$ films that were sensitized by mixed dyes showed better efficiencies compared to films that were sensitized with only one dye. The DSSC co-sensitive by the dyes of *Annona squamosa* and *Malus domestica* presented the highest PCE in this one, reaching 1.56%, while these dyes attive a yield of 0.95% and 0.10%, respectively, this means what this study provide an great advantage of using a mixture of natural dyes.



Keywords: Organic cells; Solar energy; Co-sensitization.

## SUMÁRIO

**1 Introdução ..... 14**

1.1 Motivação ..... 14

1.2 Geração das Células Solares ..... 15

1.2.1 Células de Primeira Geração ..... 16

1.2.2 Células de Segunda Geração ..... 17

1.2.3 Células de Terceira Geração e as DSSCs ..... 18

1.2.4 Pontos Vantajosos ..... 20

1.2.5 Partes Integrantes de uma DSSC ..... 21

1.2.6 Princípio de Funcionamento ..... 22

1.2.7 Princípio da Co-sensibilização ..... 24

**2 Procedimento Experimental ..... 25**

2.1 Preparação das Soluções dos Corantes Sensibilizadores ..... 25

2.2 Preparação do Contra-Eletrodo ..... 28

2.3 Preparação do Óxido Semicondutor ..... 30

2.4 Preparação do Eletrólito ..... 31

2.5 Montagem das Células ..... 32

**3 Resultados e Discussões ..... 35**

3.1 Análise Estrutural e Morfológica dos Eletrodos ..... 35

3.1.1 Microscópio de Força Atômica (AFM) ..... 36

3.1.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ..... 39

3.2 Caracterização Óptica ..... 43

3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourrier (FTIR) ..... 44

3.2.2 Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta/Visível (UV-VIS) ..... 46

3.3 Caracterização Eletroquímica ..... 50

3.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) ..... 51

3.3.2 Curvas Características – Corrente x Voltagem (I x V) ..... 56

3.3.3 Curva de Potência (P x V) ..... 59

**4 Conclusão e trabalhos futuros ..... 63**

**Referências Bibliográficas ..... 65**

## Lista de Figuras

1.1 Cronologia da evolução histórica das células solares.....15
1.2 Painéis de primeira geração instalados no CEFET/RJ.....16
1.3 Projeto arquitetônico utilizando células de segunda geração.....17
1.4 Fluxograma das principais células de terceira geração.....18
1.5 Melhores eficiências de células solares ao longo dos anos.....20
1.6 Esquema de configuração do funcionamento de uma DSSC.....22
1.7 Esquema do princípio de funcionamento de uma DSSC.....23

2.1 Frutos utilizados no estudo.....25
2.2 Corantes sendo extraídos e filtrados.....26
2.3 Corantes extraídos de: (a) Fruta do Conde, Maçã e Banana; (b) AB 1:1, AB 1:3 e AB 3:1.....27
2.4 Fotografia do Misturador de ultrassom usado no LaFEA . .....27
2.5 Fotografia da Estufa de esterilização e secagem usada no LaFEA.....28
2.6 Substrato de FTO revestido com ácido hexacloroplatínico.....29
2.7 Substrato de FTO revestido por filme fino de $TiO_2$.....30
2.8 Fotografia do fono mufla durante processo de annealing das amostras.....31
2.9 Solução de Eletrólito realizada no laboratório e armazenada em um recipiente.....32
2.10 DSSC´s das amostras finalizadas de: (a) Annona squamosa; (b) AB 1:3 (c) BC 1:3 e (d) AC 1:3.....33
2.11 Organograma da fabricação das células solares sensibilizadas por corante.....33

3.1 Fluxograma sobre as caracterizações experimentais realizadas neste trabalho.....35
3.2 Microscópio de Força Atômica usado no LaFEA.....36
3.3 Funcionamento do Microscópio de Força Atômica.....37
3.4 Análises AFM feitas em trabalhos anteriores no LaFEA.....38
3.5 Resultado das análises do AFM de (a) $TiO_2$ e (b) Platina.....39
3.6 Fotografia do Microscópio Eletrônico de Varredura presente na UERJ.....40
3.7 Funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura.....41
3.8 Análises AFM da literatura (a) Anodo (b) Catodo.....41
3.9 Imagem gerada no MEV de um filme de $TiO_2$.....42
3.10 Imagem obtida nas medidas realizadas pelo MEV de um filme de platina.....43
3.11 Fotografia do FTIR presente no LaFEA.....44
3.12 Estrutura molecular da antocianina base.....45
3.13 Espectros de FTIR para diferentes corantes: (a) Fruta do Conde (Annona squamosa); Maçã (Malus domestica) e Banana (Musa) (b) AB 1:3; BC 1:3; AC 1:3 e Fruta do conde....46
3.14 Fotografia do Espectofotômetro para análises de absorção no Ultravioleta/Visível do LaFEA .....47

3.15 Funcionamento do espectrofotômetro: (a) Fonte de luz; (b) Colimador; c) Prisma; d) Fenda seletora; (e) Cubeta contendo solução; (f) Detector; (g) Leitor.....48
3.16 Análise UV dos pigmentos presentes nos frutos desse estudo.....48
3.17 Absorção UV dos corantes de: a) AB simples e mistos, b) BC simples e mistos, c) AC simples e mistos e d) melhores absorbância dos co-sensibilizadores.....49
3.18 Fotografia do Multi-potenciostato e simulador solar presentes no LaFEA.....50
3.19 Ensaio em uma DSSC utilizando multi-potenciostato em conjunto com o simulador solar.....51
3.20 Curvas de Impedância dos corantes de: Annona squamosa, AB 1:3; BC 1:3 e AC 3:1.52
3.21 Circuito equivalente correspondente às DSSC's: (a) AB 1:3 e BC 1:3 (b) Fruta do Conde e (c) AC 1:3.....54
3.22 Representação de uma curva I-V ideal.....56
3.23 Curvas I x V dos corantes de: Annona squamosa, AB 1:3; BC 1:3 e AC 1:3.....58
3.24 Representação da potência máxima ideal gerada na célula em função de sua tensão 59
3.25 Curvas P x V dos corantes de: Annona squamosa, AB 1:3; BC 1:3 e AC 1:3.....60
3.26 Parâmetros Fotovoltaicos Jsc; Voc; FF; Pmax e Rendimento.....61

## Lista de Tabelas

1 Distribuição dos co-sensibilizadores presentes nesse estudo.....27
2 Tipos de espectrofotometrias e relativos comprimentos de onda.....47
3 Valores dos Parâmetros encontrados na análise EIS.....55
4 Resultados encontrados para os parâmetros fotoeletroquímicos das DSSC's realizadas neste trabalho.....61
5 Comparação dos parâmetros fotoeletroquímicos encontrados nas DSSC's realizadas neste trabalho (indicado com *) com a literatura.....62

## Lista de Abreviações


AFM Atomic Force Microscope.....35, 36, 37, 38, 39, 41, 63

CEFET/RJ Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca.....16, 36

CIGS Disseleneto de Cobre, Índio E Galio.....17, 19

DSSC Dye Sensitized Solar Cell……..14, 21, 22, 32, 43, 50, 51, 56, 57

EIS Electrochemical Impedance Spectroscopy……50, 51, 55

FF Fill Factor…….50, 56, 60, 61, 62, 63, 64

FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy.....43, 44, 45, 46, 63

FTO Fluorine-doped Tin Oxide……21, 28, 29, 30, 37, 42, 53

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital.....22, 46

KI Iodeto de Potássio.....31

LaFEA Laboratório de Física Experimental Aplicada.....25, 28, 29, 36, 38, 44, 46, 50, 62

LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital.....22, 46

MEV Microscópio Eletrônico de Varredura.....35, 39, 42, 43, 63

MULTI Multi-potenciostato.....50, 51, 57

NANOFAB Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais.....35

NREL National Renewable Energy Laboratory.....19

PEG Polietilenoglicol.....30

PCA Photocatalytic Activity……..…43, 45

PCE Power Conversion Efficiency……..……..….14, 19, 24, 62, 64

RMS Rugosidade Media……..37

RPM Rotações por Minuto.....30

TCO Transparent Conductive Oxide.....21

UERJ Universidade do Estado do Rio de Janeiro.....35, 39, 40

UV-VIS UV Visible Spectrophotometer…….....43, 46, 48

AB Corantes de *Annona squamosa* (A) e *Malus domestica* (B)...24, 26, 32, 49, 52, 54, 61, 62

BC Corantes de *Malus domestica* (B) e *Musa* (C)..... 24, 26, 32, 49, 52, 54, 61, 62

AC Corantes de *Annona squamosa* (A) e *Musa* (C)..... 24, 26, 32, 49, 52, 54, 61, 62

A *Annona squamosa*.....24, 26, 32, 33 46, 49, 52, 53, 54, 57

B *Malus domestica*.....24, 26, 32, 33 46, 49, 52, 53, 54, 57

C *Musa*.....24, 26, 32, 33 46, 49, 52, 53, 54, 57

## Lista de Símbolos


$TiO_2$ Dióxido de Titânio.....19, 21, 30, 31, 32, 35, 37, 38, 45, 47, 50, 62, 63

$P_{máx}$ Potência máxima.....50, 59, 60, 61

$I_{sc}$ Corrente de Curto-circuito.....56, 63, 64

$V_{oc}$ Tensão de Circuito Aberto.....50, 56, 60, 61, 62, 63, 64

$I_{máx}$ *Corrente* máxima.....56

$V_{máx}$ Tensão máxima.....56

$\eta$ Rendimento.....57, 61, 62, 63, 64

Pt Platina.....21, 35, 42, 51, 63

SI Silício.....14, 16, 19, 20

SnO Óxido De Estanho.....28

$I^-$ Iodeto .....23

$I_3^-$ Triodeto.....23

(A) Fruta do Conde.....25, 46, 58, 60, 63

(B) Maçã.....25, 27, 64

(C) Banana.....25, 27, 64

# Capítulo 1 – Introdução

Este trabalho aborda o método de co-sensibilização na fabricação de células solares, a fim de obter-se um aumento na eficiência de conversão de energia ou *Power Conversion Efficiency* (PCE). Vale ressaltar que há o uso de um corante inédito na literatura que foi extraído da casca do fruto *Annona squamosa,* conhecida como fruta do conde, utilizado para se fazer a mixagem com os demais corantes presentes na pesquisa. O trabalho está dividido em quatro Capítulos. No primeiro Capítulo será abordado um embasamento do desenvolvimento das células ao longo dos anos e sua importância na área das energias renováveis. No segundo Capítulo é mostrado todo o procedimento experimental feito para a obtenção das células, onde é descrito de maneira mais específica os procedimentos realizados nesta dissertação. O terceiro Capítulo é composto dos resultados e discussões das análises realizadas em todo o trabalho, significa dizer tanto óptica, quanto estrutural e morfológica, bem como a comparação com a bibliografia. O Capítulo 4 contém as conclusões obtidas com o trabalho e suas futuras projeções.

## 1.1 - Motivação

Nos tempos contemporâneos, não se pode pensar em desenvolvimento sem pensar em demanda energética. Atrelado a isso, para que tenhamos um futuro promissor, deve-se pensar também, em desenvolvimento consciente, de maneira a se produzir energia sem causar grandes impactos ambientais. Sabemos que a demanda de energia elétrica será sempre uma crescente, devemos nos preocupar então como conseguiremos gerar energia de maneira sustentável e satisfazer essa mesma demanda [1-4]. Sendo assim, um dos principais desafios para a sociedade é a substituição dos meios de geração de energia elétrica que degradam a natureza, como combustíveis fósseis, por exemplo [5,6]. Nesse sentido, as células solares sensibilizadas por corantes ou DSSCs são uma boa alternativa por produzirem energia elétrica através de uma fonte natural e abundante, que é o sol. Os corantes de origem natural são considerados uma opção viável para sensibilização em DSSCs por possuirem baixo custo de fabricação comparados às células usuais de silício (Si), além de serem encontrados com facilidade [7].

## 1.2 – Gerações das Células Solares

Para obtermos as células solares que temos hoje, diversos avanços na tecnologia de fabricação dessas células ocorreram nos últimos anos. Abaixo é descrito, na Figura 1, um resumo cronológico dos principais acontecimentos dessa evolução.

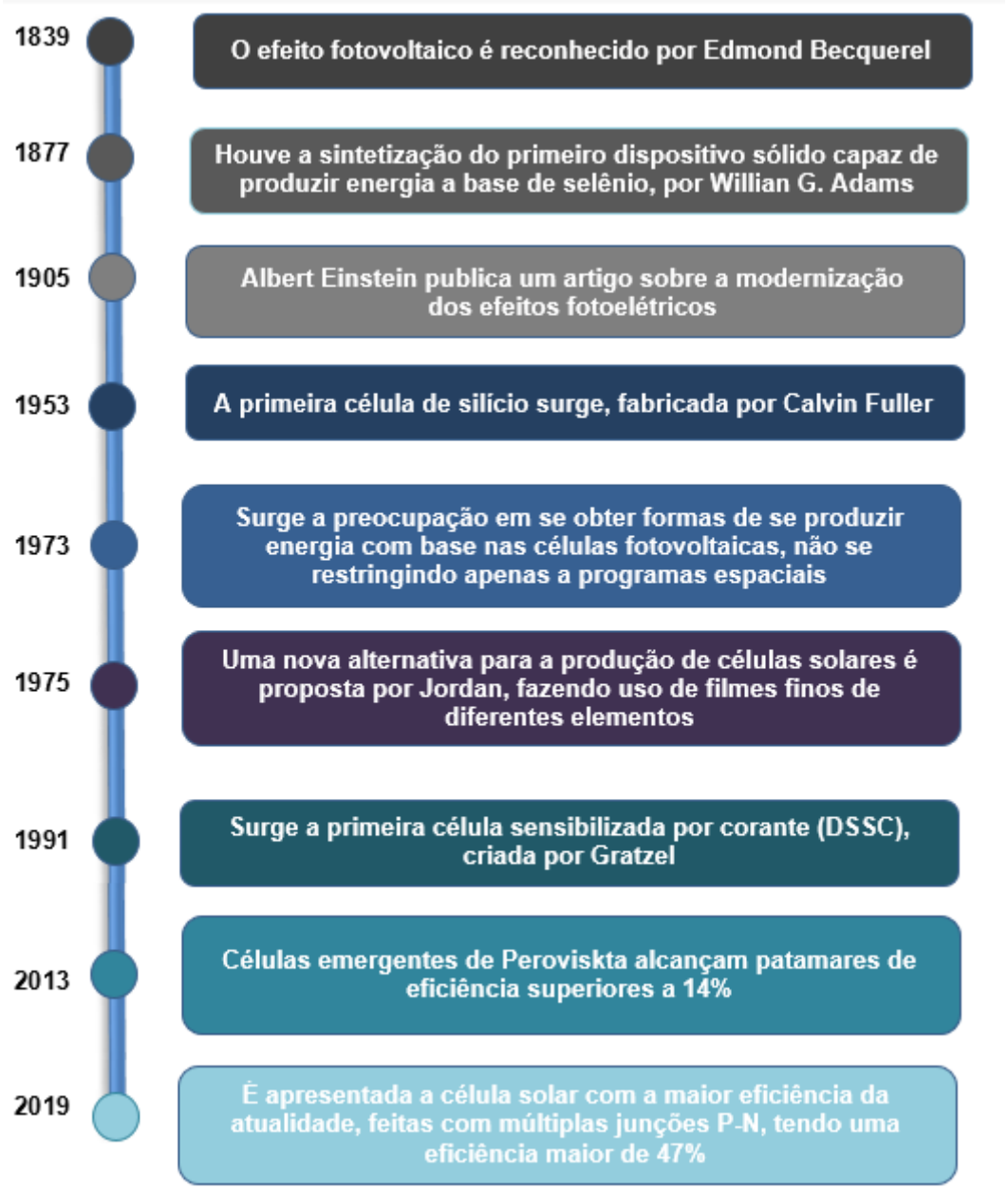



**Figura 1.1** Cronologia da Evolução Histórica das Células Solares.

### 1.2.1 - Células de Primeira Geração

As primeiras células que surgiram compreendem as células de primeira geração, sendo uma tecnologia fotovoltaica baseada em filmes cristalinos espessos de Si. Aproximadamente 90% do mercado fotovoltaico em 2016 era composto de silício cristalino, sendo esse o material mais usual na aplicação de construção dos painéis solares [8].

Como exemplo, podemos citar os painéis presentes no CEFET/RJ, no Maracanã. A Figura 1.2 mostra um arranjo de painés instalados na instituição, esse conjunto de painéis é formado por células de silício cristalino, entregando uma potência de 6 quilowatts-pico (kWp).

A sua larga utilização se dá em decorrência de sua eficiência, que gira em torno de 25%. Outro importante fator para a utilização de Si na fabricação de células solares, é a vantagem da abundância deste tipo de material, sendo o segundo mais abundante na crostra terrestre, após o oxigênio [9, 10], implicando na redução do custo de aquisição caso esse tipo de material seja explorado em abundância. Outro ponto a ser considerado é de que o silício é um elemento químico estável, que não possui toxidade, possuindo desta maneira características que retardam os processos de contaminação. Com isso, podemos ter como conclusão de que as células solares de primeira geração são células introduzidas no mercado há anos, mas do ponto de vista do aumento de sua eficiência, estagnaram [11].



**Figura 1.2** Painéis de Primeira Geração Instalados no CEFET/RJ [36].

### 1.2.2 - Células de Segunda Geração

As células de segunda geração são caracterizadas por fazerem uso de uma tecnologia de filmes finos em sua produção, com o objetivo de fabricar células mais baratas que as da primeira geração, usando menor quantidade de materiais e fazendo a deposição em substratos compostos de vidro, que é um material igualmente abundante e barato. Basicamente, as células de segunda geração possuem uma estrutura composta de várias camadas ultrafinas de variados semicondutores. Como exemplo podemos citar as células de filmes finos de Disseleneto de Cobre, Índio e Gálio (CIGS) [12].

As células de segunda geração possuem propriedades importantes que fazem com que seja possível a aplicação em diversos locais, uma notável propriedade é sua flexibilidade, maior que as células da primeira geração, como pode ser visto na Figura 1.3, onde se tem a envergadura das células feitas de CIGS postas em um telhado residencial.



**Figura 1.3** Projeto arquitetônico utilizando células de segunda geração [13].

Contudo, as células de segunda geração possuem um menor patamar de rendimento, a melhor eficiência alcançada em laboratóro é de 20,3%, visto em CIGS [14], outro ponto é que dependendo do método de fabricação dessas células, pode haver pouca disponibilidade de materiais para construção, o que acarreta uma insdisponibilidade de recursos a longo prazo.

### 1.2.3 – Células de Terceira Geração e as DSSCs

As células de terceira geração surgem como uma maneira de otimizar as células produzidas na segunda geração, de modo a pesquisar técnicas de deposição utilizando camadas de filmes finos, empregadas na segunda geração, mas agora em substratos com diferentes formatos e novos materiais. [14]. A classe de células de terceira geração usa materiais com baixa ou nenhuma toxidade e abundantes na natureza, o que os torna viáveis para a implementação em escala comercial [14]. Esse tipo de células da terceira geração também são conhecidas como células emergentes, por serem um tipo de tecnologia recente e com grande prospecção. Dentre os tipos de células, contidas nas células de terceira geração, destacam-se os presentes no fluxograma abaixo:

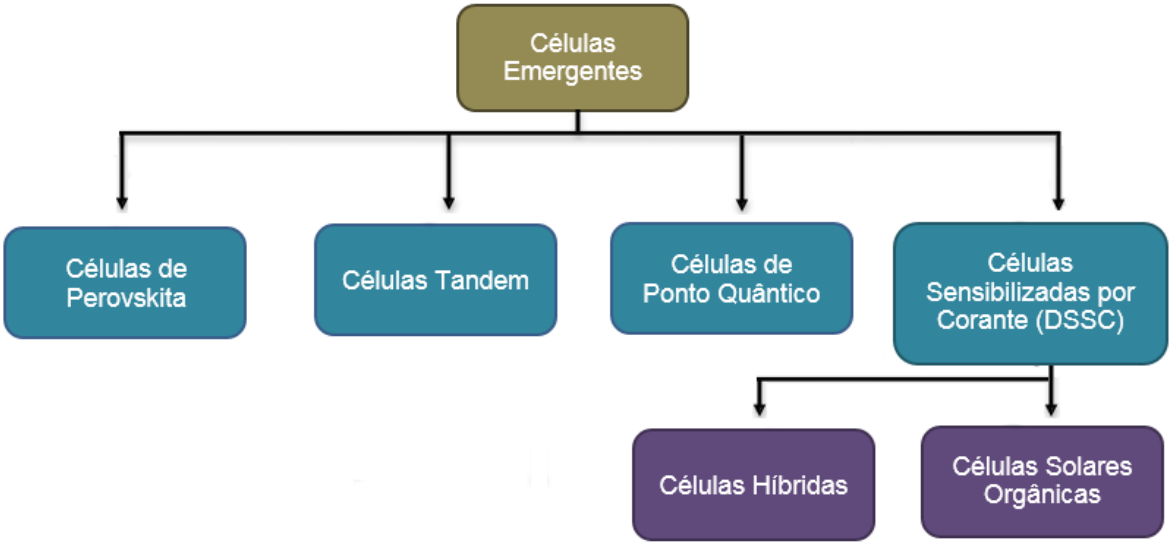



**Figura 1.4** Fluxograma das principais células de terceira geração.

As células fabricadas com a tecnologia de Perovskita são células construídas baseadas no mineral com essa estrutura particular. Esse mineral tem como propriedade a supercondutividade na conversão de radiação solar em eletricidade. Um ponto negativo na produção desse tipo de tecnologia em larga escala é que mesmo possuindo uma eficiência de até 20%, o processo de produção dessas células mostra alguns dos componentes com algum grau de toxidade, como chumbo, além de possuir uma deterioração elevada em relação às outras tecnologias presentes nas células emergentes [15]. A tecnologia *Tandem* se

caracteriza pelo casamento de duas subcélulas, geralmente de diferentes materiais, para aumento do PCE, já a tecnologia de pontos quânticos utiliza pontos quânticos como material de absorção fotovoltaica. Ele tenta substituir materiais como o silício (Si), a granel e até os CIGS da segunda geração.

Células solares sensibilizadas por corante são também conhecidas como células de Gratzel por terem sido criadas em 1991 por Michael Gratzel e O'Regan [16]. As células solares sensibilizadas por corante ou DSSCs são dispositivos que tem a capacidade de converter energia luminosa, proveniente dos fótons, em energia elétrica. Isso se dá através de óxidos semicondutores que possuem uma banda razoavelmente larga, como o $TiO_2$, usado nesse estudo [17, 18].

Existem DSSCs cuja sensibilização se dá através de corantes com complexos de metais pesados em sua composição, como é o caso dos complexos derivados do rutênio, que apesar de serem os mais eficientes corantes registrados com uma eficiência de conversão de energia atingindo até 12%, fazendo-se uso de eletrodos nanoporosos [17], tem uma desvantagem na questão ambiental, já que esses complexos de metais pesados, como o rutênio polipiridil, possuem baixa disponibilidade a longo prazo [19]. Atrelado a isso, possuem um alto custo, o que inviabiliza a produção de células solares a longo prazo. Deste modo, como alternativa os sensibilizadores ou corantes naturais podem ser utilizados com a mesma finalidade [20].

Em contrapartida, ultimamente essa área de pesquisa vem concentrando seu foco nos sensibilizadores que possuem fácil acesso e alta disponibilidade na natureza. Significa dizer corantes extraídos de fontes orgânicas como fotossensibilizadores. Sabe-se que pigmentos que contém antocianina e carotenóides denotam eficiência de conversão global de energia solar em torno de 1% [16]. Esses pigmentos estão presentes em diferentes partes de frutos e plantas. Sabe-se também, que as antocianinas fazem parte de uma classe de corantes naturais que são responsáveis por diversas colorações na faixa vermelho-azul, que podem ser encontradas facilmente na natureza. A molécula de antocianina possui alguns grupamentos orgânicos em sua composição, dois deles, a carbonila e a hidroxila são capazes de se ligar a superfícies nanoporosas.

Obter células solares mais eficientes é fundamental para um aprimoramento do custo/benefício das DSSCs, com isso, nas últimas décadas todas as partes integrantes de uma célula solar vêm sendo estudadas, bem como seus componentes, por diversos pesquisadores do mundo. A Figura 1.5 feita pelo laboratório Norte-Americano - *National Renewable Energy Laboratory* (NREL), projeta a evolução do ponto de vista da eficiência energética dos tipos de células solares feitas por variadas empresas, desde 1975 até os dias atuais [21].

Pelo gráfico é possível notar as categorias das DSSCs, divididas em quatro grandes

segmentos, tais como: células de múltiplas junções, células de silício (Si), células de filmes finos e células emergentes, todas fazem a composição das células solares das quais conhecemos.

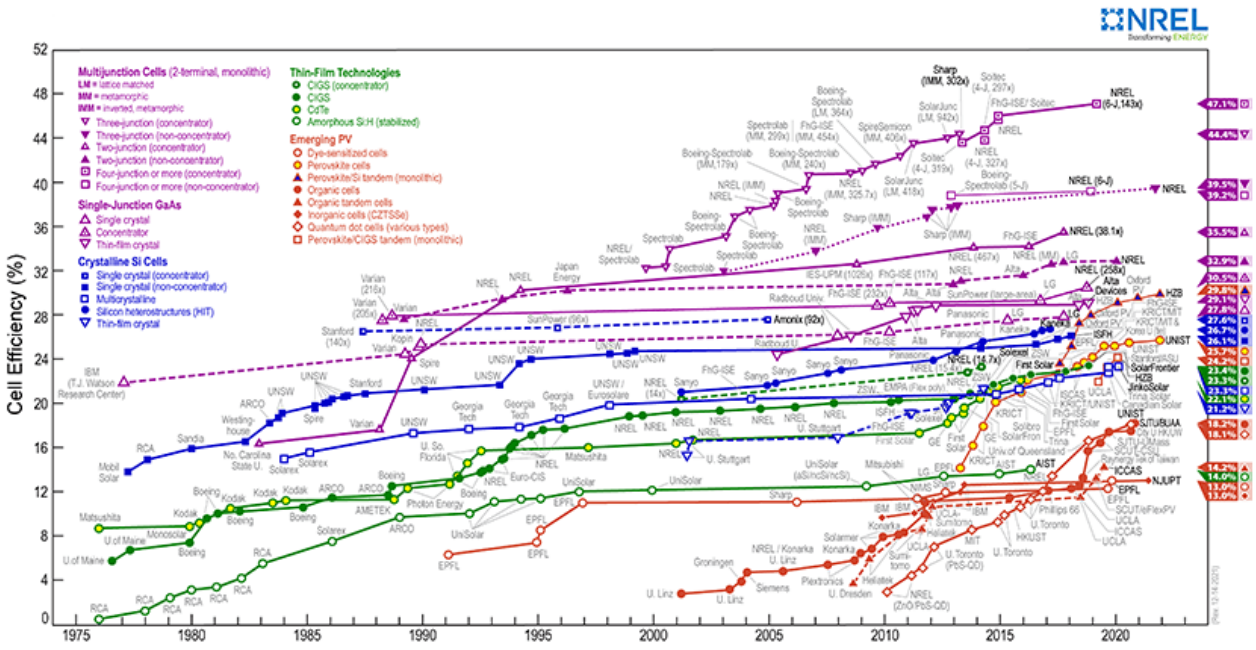



**Figura 1.5** Melhores eficiências de células solares ao longo dos anos [21].

Apesar das células oriundas da primeira e segunda gerações exibirem boas eficiências de conversão, que giram de 20 a 25%, são relativamente caras e sofreram poucas alterações nos últimos anos, devido suas altas padronizações. Contudo, se observarmos as células com múltiplas junções da terceira geração, células essas que podem ser comerciais, podemos ver que estas atingem um alto patamar de conversão de energia, com PCEs que superam os 40%, o que as tornam uma alternativa altamente promissora do ponto de vista do rendimento.

### 1.2.4 – Pontos Vantajosos

Dentre os apanágios das DSSCs, uma de suas principais características consiste na condição de trabalho em tempo nublado ou com pouca luz, de maneira a ter pouco impacto na eficiência da célula, enquanto em outras células isso não é possível, pois falhariam na iluminação abaixo de um determinado limiar [22].

Outro importante fator é que se comparada às tradicionais células semicondutoras, as células solares sensibilizadas por corante possuem um baixo custo de fabricação e materiais. Havendo o controle do processo de deposição, esse custo é reduzido consideravelmente, pois um dos principais fatores para o encarecimento na fabricação de células solares é a

terceirização de processos.

Como é um processo de geração de energia renovável, a degradação ambiental é praticamente nula, além disso, o processo de conversão é excitado por uma fonte natural e abundante, que é a radiação solar.

### 1.2.5 – Partes Integrantes de uma DSSC

Basicamente, uma DSSC é constituída por camadas, ou seja: um corante, um anodo de óxido semicondutor nanoporoso, um eletrólito, um contra-eletrodo catalisador e dois substratos de vidro recobertos por uma camada condutora e transparente no espectro de luz visível em um filme TCO (*Tranparent Conductive Oxide*), como mostrado na Figura 1.6.

Quando iluminado, o dióxido de titânio sozinho não é capaz de absorver a maior parte do espectro solar, portanto se faz necessário a aplicação da camada ativa ou corante, que será a camada responsável por fazer a sensibilização do filme fino, absorvendo os fótons e produzindo elétrons, por meio de um processo de oxidação. Posteriormente, os elétrons são injetados no óxido semicondutor, igualmente chamado de fotoeletrodo ou fotoanodo. Este óxido é composto de um substrato de vidro revestido por um óxido transparente condutor, no nosso caso esse revestimento foi feito com óxido de estanho dopado com flúor (FTO), na respectiva superfície é então depositado um filme fino de nanopartículas de um determinado óxido semicondutor, no caso do presente estudo foi o $TiO_2$.

O catodo ou contra-eletrodo é um elemento da DSSC que faz a regeneração dos íons compreendidos no eletrólito. Com isso, deve-se atentar para bons componentes capazes de desempenharem de maneira adequada esse efeito catalítico, como: carbono, polímeros condutores, entre outros [22], no caso deste trabalho foi usado a platina (Pt), material amplamente utilizado na literatura para o desempenho desta função e, similarmente ao fotoanodo, a solução catódica deve ser aplicada sobre a superfície de um óxido transparente condutor, usualmente o FTO.

Já o eletrólito é composto por uma solução que irá gerar íons positivos e negativos, pelo acréscimo do solvente. Na prática, ele é injetado entre os eletrodos da célula solar e vai fazer o auxílio no transporte de carga elétrica na DSSC, assim haverá um processo de oxidação no fotoanodo e um processo de recombinação no fotocatodo, o que fará o fechamento do circuito.

Os íons compostos no eletrólito regeneram o corante oxidado e transportam os elétrons, mediante transporte iônico, até o catodo, onde são regenerados [19, 20]. Este ciclo é ilustrado através da Figura 1.6.

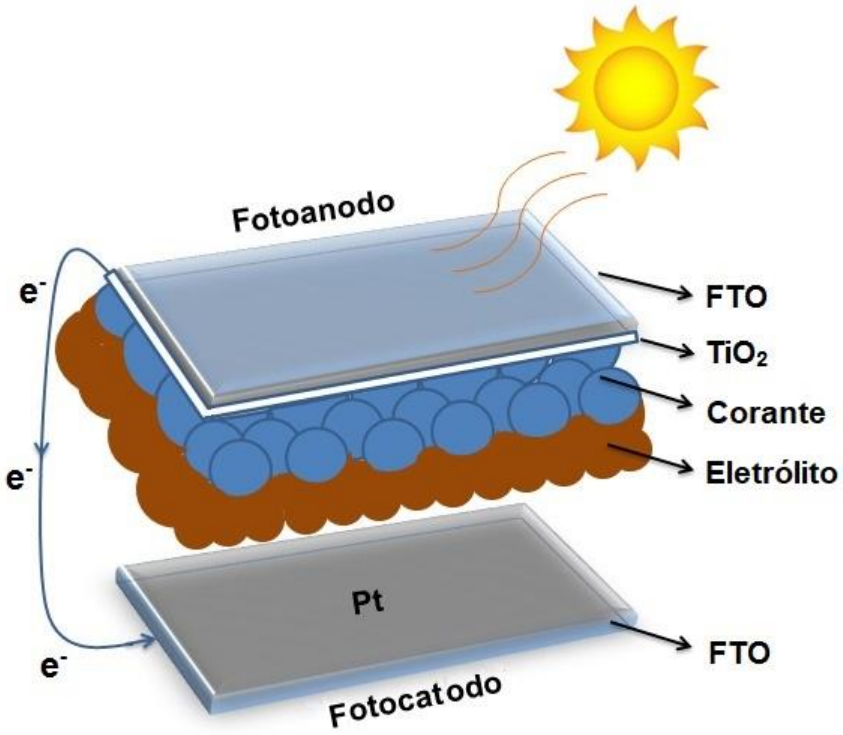



**Figura 1.6** Esquema de configuração do funcionamento de uma DSSC.

### 1.2.6 – Princípio de Funcionamento

Pode-se observar que inicialmente as moléculas de corante presentes estão preliminarmente em seu estado fundamental mais baixo, esse estado é conhecido como LUMO (S). Quando a luz incide na célula, o material semicondutor do anodo que antes estava no mesmo nível de energia que o corante (próximo à banda de valência), tem suas moléculas excitadas desse estado fundamental mais baixo, para um estado de energia mais alto, conhecido como HOMO (S*) [23], como mostrado pela etapa 1. Deste modo, as moléculas de corantes excitadas possuem uma carga de energia mais alta, que supera a diferença de banda do semicondutor, como visto na Equação (1):

$$S \xrightarrow{\text{luz}} S^* \tag{1}$$

As moléculas de corante excitadas (S*) são oxidadas, de acordo com a Equação (2), e os elétrons são injetados na banda de condução do semicondutor. Deste modo os elétrons podem se mover livremente, pois o semicondutor é condutor nesse nível de energia, como é vista na etapa 2 da Figura 1.7.

$$S^* \rightarrow S^+ + e^- \tag{2}$$

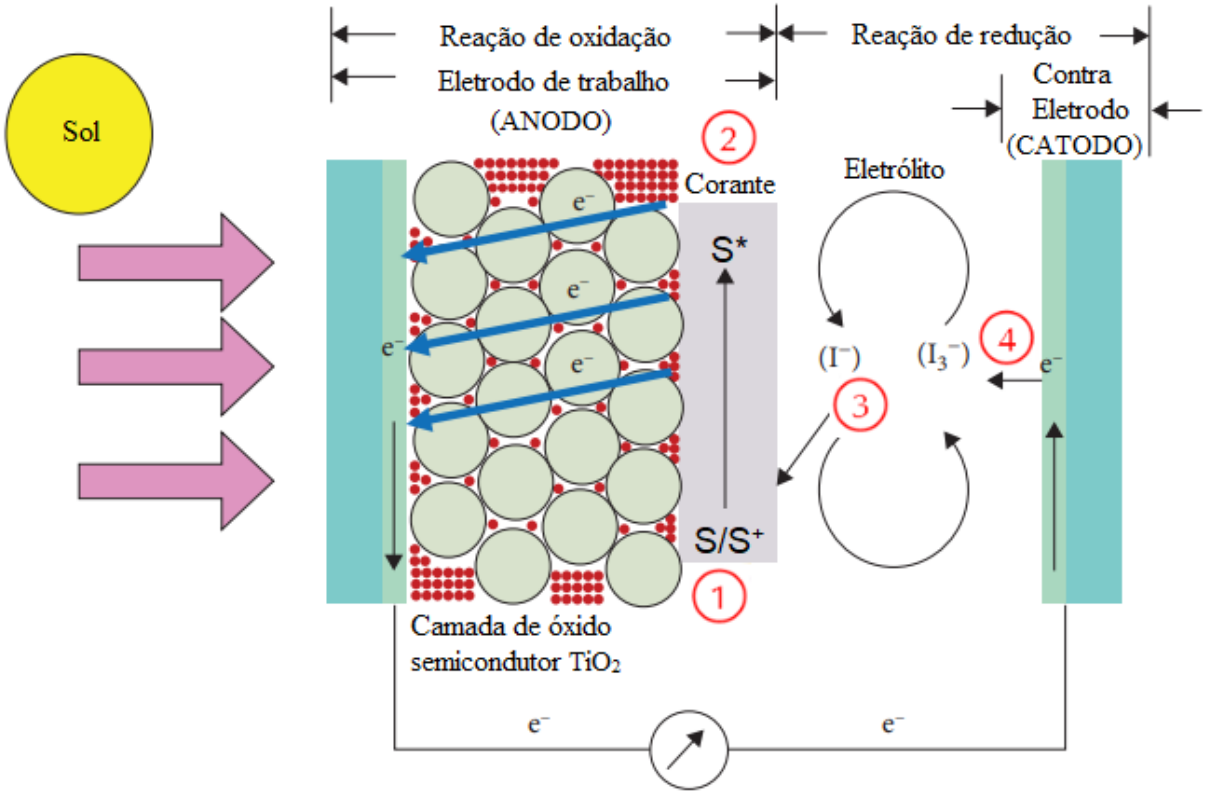



**Figura 1.7** Esquema do princípio de funcionamento das DSSC's [24].

Os elétrons são então transportados para o coletor de corrente do anodo através de processos de difusão. Uma carga elétrica pode ser alimentada se conectada. O corante oxidado (S +) é novamente regenerado por doação de elétrons do iodeto no eletrólito, como visto na etapa 3, de acordo com a Equação (3):

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

Em troca, o iodeto é regenerado pela redução do triiodeto no catodo, como visto na Equação (4) a seguir:

$$\frac{1}{2}I_3^- + e^- \rightarrow \frac{3}{2}I^- \quad (4)$$

Os elétrons são em seguida injetados no óxido semicondutor, e um par redox englobado no eletrólito gera a diminuição do corante oxidado e é regenerado no catodo, visto na quarta etapa da Figura 1.7.

### 1.2.7 – Princípio da Co-sensibilização

A co-senbilização realizada por dois ou mais corantes com características complementares de absorção óptica é uma técnica eficaz para incrementar a resposta espectral nas DSSCs. Deve-se ter atenção quanto ao tamanho e à absorção óptica complementar, pois caso não sejam adequadas nos co-sensibilizadores, o PCE pode reduzir ao invés de crescer, pois neste caso, ocorreu a dessorção do material ativo (corante) no decorrer do processo de co-sensibilização [25]. Uma das vantagens de se trabalhar com sensibilizadores naturais é a presença de diversos grupos ativos para co-sensibilização presentes nos mais variados tipos de frutos e plantas na natureza. Dentre eles, temos a clorofila, flavonoides, antocianina, cianino, taninos, cianidinas, entre outros como uma opção acessível, rápida e sustentável para a aplicação em DSSCs [26-32]. Essa sensibilização realizada pelo corante é essencial pois desenvolve um papel fundamental na absorção do espectro UV, além da conversão dos fótons presentes nesse espectro absorvido em energia elétrica de fato [33].

Corantes simples de *Annona squamosa, Malus domestica e Musa* foram marcados como A, B e C, respectivamente. Os corantes mistos foram classificados como AB, BC, AC (todos os corantes hibridos preparados foram mixados na proporção percentual de volume 75%:25%, 50%:50% e 25%:75%) e foram usados como co-sensibilizadores das DSSCs presentes nesse estudo. A descrição do trabalho mostra que todos os PCEs das células fabricadas aumentaram quando comparadas com um corante simples como sensibilizador. Mesmo a Annona squamosa sendo um fruto inédito na fabricação de DSSCs, seu rendimento ($\eta$) aumentou quando a sensibilização ocorreu de maneira mista. Foi de 0.81% (A) para 1.56% (AB 1:3) e 1.17% (AC 1:3). Isso denota o fato de que a co-sensibilização conseguiu acarretar um aumento do espectro de absorção e, assim, mais fótons foram absorvidos e convertidos em eletricidade. Vale ressaltar que nesse estudo, as proporções de volume cuja absorção espectral aumentou, foram todas de 25%:75%. Em outras combinações de volume, as misturas reduziram a fotoatividade da célula, não alcançando patamares desejados de eficiência. Este trabalho faz uso de sensibilizadores simples e mistos para as células solares, extraídos de três tipos diferentes de frutos. O efeito da proporção dessas misturas após a extração do corante é analisado via propriedades ópticas, eletroquímicas e fotovoltaicas.

# Capítulo 2 – Procedimento Experimental

## 2.1 – Preparação das Soluções dos Corantes Sensibilizadores

Os corantes utilizados nesse trabalho foram adquiridos comercialmente e extraídos a partir da casca dos frutos de Fruta do Conde (*Annona squamosa*), Maçã (*Malus domestica*), Banana (Musa). Os corantes de Maçã e Banana foram escolhidos para esse estudo pois são frutos de trabalho anteriores do LaFEA, já o fruto de *Annona squamosa* foi arbitrado a título de catalogação na literatura, tendo em vista que diante de prévias pesquisas bibliográficas, pode-se notar a falta de dados relativos a essa espécie. Assim, foram classificados como (A), (B) e (C), respectivamente, como mostra a Figura 2.1.

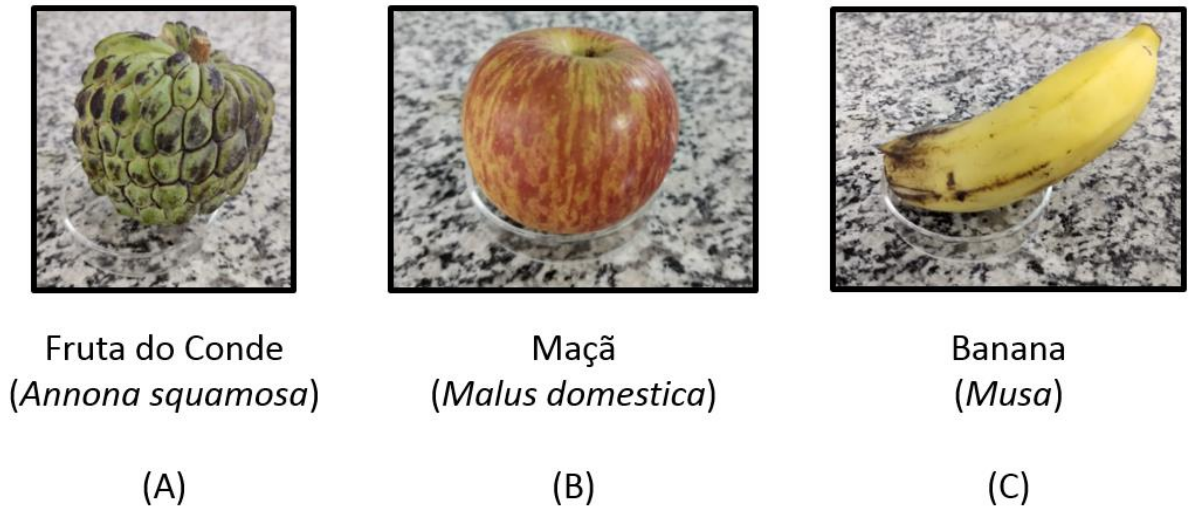



**Figura 2.1** Frutos utilizados no estudo.

Esses corantes individuais, foram precedentemente lavados e esterelizados em estufa. Após a secagem, em todos os três frutos apresentados anteriormente, separou-se 10 g das cascas dos frutos, medidos com a balança SHIMADZU ATY224, após isso, as cascas dos frutos foram dispersas em uma solução de 100 ml de etanol. O etanol foi utilizado como solvente, pois conforme relatado em [34] possui um grupo etil que é a hidroxila apolar e polar capaz de dissolver pigmentos, conforme visto abaixo em Figura 2.2-a) e b).




**Figura 2.2** Corantes sendo extraídos e filtrados.

As dispersões dos corantes provenientes dos frutos foram filtradas usando papel filtro (Fig. 2.2-c). A divisão da proporção de volume para cada mistura foi feita tomando-se 4 ml de um corante simples ou individual, como sendo 100%. Desta maneira, para cada mixagem realizada, a divisão percentual de volume se dá diretamente como 1 ml de determinando corante, sendo 25% desse mesmo corante. Após o preparo das três soluções de corantes simples, foram preparadas nove soluções de corantes mistos da seguinte maneira, conforme descrito na Tabela 1: *Annona squamosa:Malus domestica* rotulado como (AB 3:1) 75% A e 25% B, (AB 1:1) 50% A e 50% B, (AB 1:3) 25% A E 75% B, *Malus domestica:Musa* rotulado como (BC 3:1) 75% B e 25% C, (BC 1:1) 50% B e 50% C, (BC 1:3) 25% B E 75% C e *Annona squamosa:Musa* rotulado como (AC 3:1) 75% A e 25% C, (AC 1:1) 50% A e 50% C, (AC 1:3) 25% A E 75% C. Após isso, as soluções foram postas em tubos de ensaio esterilizados e específicos para armazenamento e colocadas no refrigerador para serem usadas a qualquer momento.

**Tabela 1** Distribuição dos co-sensibilizadores presentes nesse estudo

| Corantes | Concentração | Volume |
|---|---|---|
| *Annona squamosa:Malus domestica* | (AB 3:1) | 75% A e 25% B |
| | (AB 1:1) | 50% A e 50% B |
| | (AB 1:3) | 25% A E 75% B |
| *Malus domestica:Musa* | (BC 3:1) | 75% B e 25% C |
| | (BC 1:1) | 50% B e 50% C |
| | (BC 1:3) | 25% B E 75% C |
| *Annona squamosa:Musa* | (AC 3:1) | 75% A e 25% C |
| | (AC 1:1) | 50% A e 50% C |
| | (AC 1:3) | 25% A E 75% C |

Podemos observar na Figura 2.3 o resultado dos corantes extraídos das frutas: Fruta do Conde (*Annona squamosa*), maçã (*Malus domestica*), banana (*Musa*). Vale ressaltar que os nomes postos nos tubos foram os respectivos nomes das frutas em inglês. Sendo Fruta do conde: *Custard Apple*; Maçã: *Apple*; Banana: *Yellow Banana*. Todas essas pigmentações se encontram de pleno acordo com pigmentações encontradas na antocianina [35].

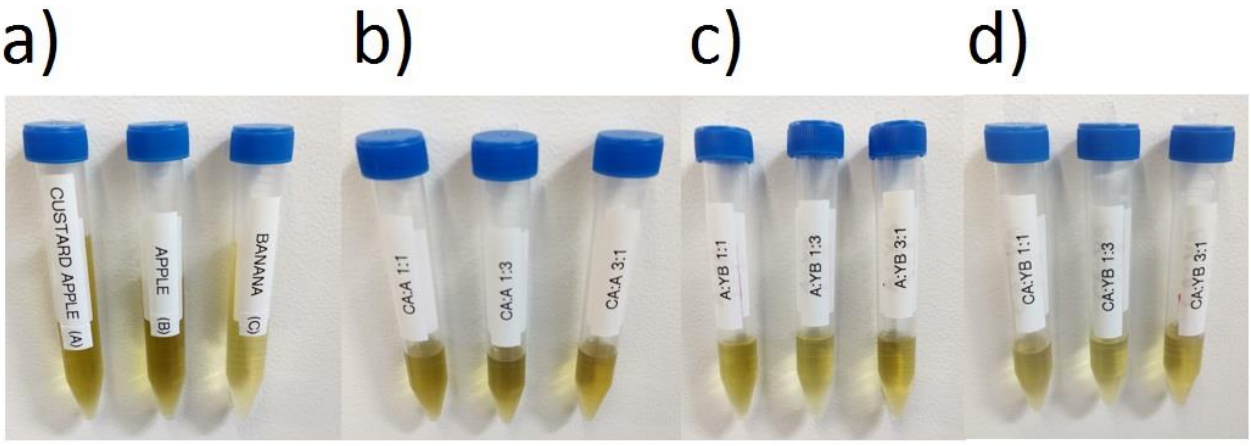



**Figura 2.3** Corantes extraídos de: (a) Fruta do Conde (A), Maçã (B) e Banana (C); (b) AB 1:1, AB 1:3 e AB 3:1; (c) BC 1:1, BC 1:3 e BC 3:1 (d) AC 1:1, AC 1:3 e AC 3:1.

## 2.2 – Preparação do Contra-Eletrodo

Nesse trabalho, foram preparados catodos de platina para serem usados como contraeletrodos, pois em [36] foi possível observar os melhores resultados deste, quando comparado a outros tipos usuais de fabricação da solução catódica. É de suma importância um bom preparo deste eletrodo, pois é no catodo onde irá ocorrer o impulsionamento da célula através da aplicação de polaridade negativa, tendo em vista que a fundamentação do processo de transmissão de energia elétrica nas DSSCs é realizada pela comunicação de um material semicondutor, tal como um anodo e um corante, que atua como um fotossensibilizador, um eletrólito redox e, por fim, um contraeletrodo condutivo, que atuará como um catodo [37]. A preparação do fotocatodo se deu usando-se um substrato de vidro revestido com SnO dopado com fluor (filme fino de FTO), substrato que foi previamente limpo em solução de água destilada, etanol e álcool isopropílico em banho ultrassônico modelo: USC-1400 MERSE (Fig.2.4) por 20 min.




**Figura 2.4** Fotografia do Misturador de ultrassom usado no LaFEA.

A secagem foi realizada em estufa modelo: SX 1.1 STERILIFER a 80°C por 10 min (Fig. 2.5).



**Figura 2.5** Fotografia da estufa de esterilização e secagem usada no LaFEA.

Após a secagem, a medição de condutividade do substrato foi feita utilizando multímetro, com valores de resistência variando entre 10.3 Ω e 12.5 Ω. A fabricação da solução do fotocatodo se deu com ácido 5 mM hexacloroplatínico em solução etanólica. A deposição da solução no eletrodo foi feita usando-se uma técnica de drop casting sobre o vidro condutor (FTO) e o recozimento foi realizado em forno mufla a 350°C durante 30 min. Após esse período, o forno foi reprogramado a baixar gradativamente para a temperatura ambiente.

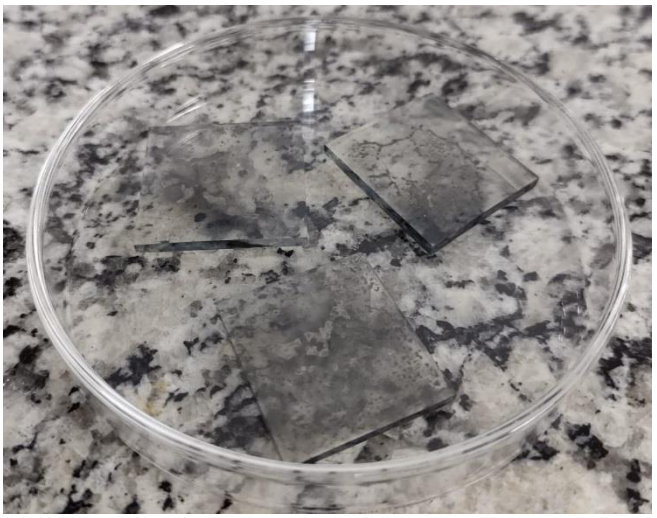


**Figura 2.6** Substrato de FTO revestido com ácido hexacloroplatínico.

## 2.3 – Preparação do Óxido Semicondutor

Igualmente para a preparação do fotocatodo, para o fotoanodo os substratos foram limpos em solução de água destilada, etanol e alcool isopropílico em banho ultrassônico durante 20 min. A secagem foi realizada em estufa em 80°C por 10 min. Após a secagem, a medição de condutividade do substrato foi feita utilizando multímetro. Os fotoanodos preparados para este trabalho foram a base de $TiO_2$, sido amplamente relatado na literatura como um bom material semicondutor de camada de janela, pois apresenta algumas propriedades ópticas específicas, como a absorção na região UV do espectro eletromagnético, tendo quase nehuma absorção na região visível [38]. Em 390 nm, ocorre a absorção de deslocamento na região UV, o que é equivalente a uma grande lacuna de banda de 3,2 eV. Isso vai de acordo com a literatura sobre gap de energia do $TiO_2$ [38]. A solução de anodo foi feita utilizando-se a mistura de 1 g de P25 $TiO_2$ (Degussa-P25) nanopó e 300 mg de polietileniglicol (PEG), contendo o mesmo volume de ácido acético glacial e água bidestilada (v/v = 1/1) ou 6 ml em ambos [39] e posta em banheira de ultrassom durante três horas. A técnica de deposição da solução no substrato de FTO foi o Spin Coatting, usando equipamento autoconstruído [39] de maneira a fazer um espalhamento na superfície do substrato de maneira homogênea, em uma rotação de 1000 RPM durante 10 s, após o espalhamento dessa primeira camada, deve-se refazer a técnica para que se atinja uma melhor distribuição na superfície do vidro semicondutor de FTO [39].

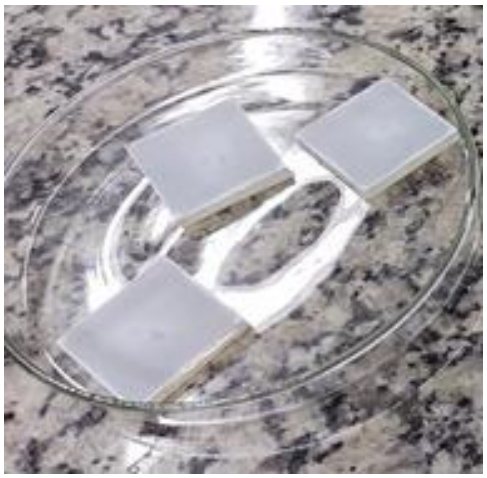


**Figura 2.7** Substrato de FTO revestido por filme fino de $TiO_2$.

Finalmente, o fotoanodo foi posto no forno mufla para recozimento a uma temperatura de 450°C durante 30 min, programando o forno para que após esse período, regresse gradativamente à temperatura ambiente para que a aderência na superfície esteja completa.

A finalidade do processo de recozimento se dá em prol da alteração da estrutura do filme fino de $TiO_2$ para a fase de anatase*, o que dará uma garantia de melhor absorção dos fótons através do material semicondutor, além de uma redução da resistência interna da célula e melhora no processo de transporte de elétrons ao longo do filme semicondutor [40].



**Figura 2.8** Fotografia do fono mufla durante processo de annealing das amostras.

Em seguida, com os fotoanodos finalizados, fez-se a deposição das tinturas extraídas dos frutos estudados, além das mixagens feitas entre corantes, para que a superfície do anodo pudesse adsorver homogeneamente esses corantes na superfície do filme fino de $TiO_2$, em temperatura ambiente.

***Anatase**: é uma forma mineral metaestável de dióxido de titânio ($TiO_2$).

## 2.4 – Preparação do Eletrólito

No presente trabalho, o eletrólito redox para análise do desempenho da célula solar foi preparado seguindo a seguinte composição de 2,075 g de iodeto de potássio (KI) e 0,12 g de iodine ($I_2$) em 5 ml de acetronitrila e 0,02 g de polietilenoglicol [41, 42].

Após o preparo, a solução de eletrólito posta em um recipiente sem passagem de luz para prevenção da oxidação da acetonitrila [42]. Em seguida, a solução foi deixada durante 30 minutos no ultrassom e mantida em temperatura ambiente. O armazenamento da solução no laboratório é mostrado na Figura 2.9.




**Figura 2.9** Solução de Eletrólito realizada no laboratório e armazenada em um recipiente.

## 2.5 – Montagem das Células

Após as análises da espectroscopia de absorção UV-Visível, foi possível notar as melhores condições dos corantes mistos na concentração de volume 1:3 ou 25%:75%. Com isso, foram construídas 4 células solares diferentes contendo 8 eletrodos distintos, 4 catodos e 4 anodos. Três dessas células construídas foram provenientes da fabricação da co-ssensibilização entre diferentes corantes, mas nessa mesma concentração citada anteriormente. Assim, temos AB 1:3, BC 1:3 e AC 1:3 como sendo as células que apresentaram os melhores resultados em comparação com os outros tipos de cossensibilização híbrida. A quarta célula fabricada foi de Annona squamosa, fruto inédito na literatura no que diz respeito às DSSCs, e tratado como corante simples para esta construção, especificamente. Para a fabricação da célula, é necessário que o fotoanodo seja revestido com o sensibilizador ou corante e que essa secagem ocorra de modo natural. Neste trabalho, a secagem do corante após a deposição no filme fino de $TiO_2$ levou 1 dia. O segundo passo é revestir as bordas do eletrodo catódico com um espaçador genérico. Na prática, aplicou-se a cola *Tek Bond* em três dos quatro lados do eletrodo, de modo a se deixar um espaço em um dos lados para que, após a célula fechada, ou seja, após a união de ambos os eletrodos (anodo e catodo), houvesse um lado em que se possa fazer a injeção da solução eletrolítica para a ativação da DSSC.

As células finalizadas foram adesivadas com suas respectivas iniciais e mantidas em temperatura ambiente em um substrato de vidro, guardadas no dessecador. A Figura 2.10 ilustra as 4 células prontas para a próxima etapa das medidas e caracterizações.

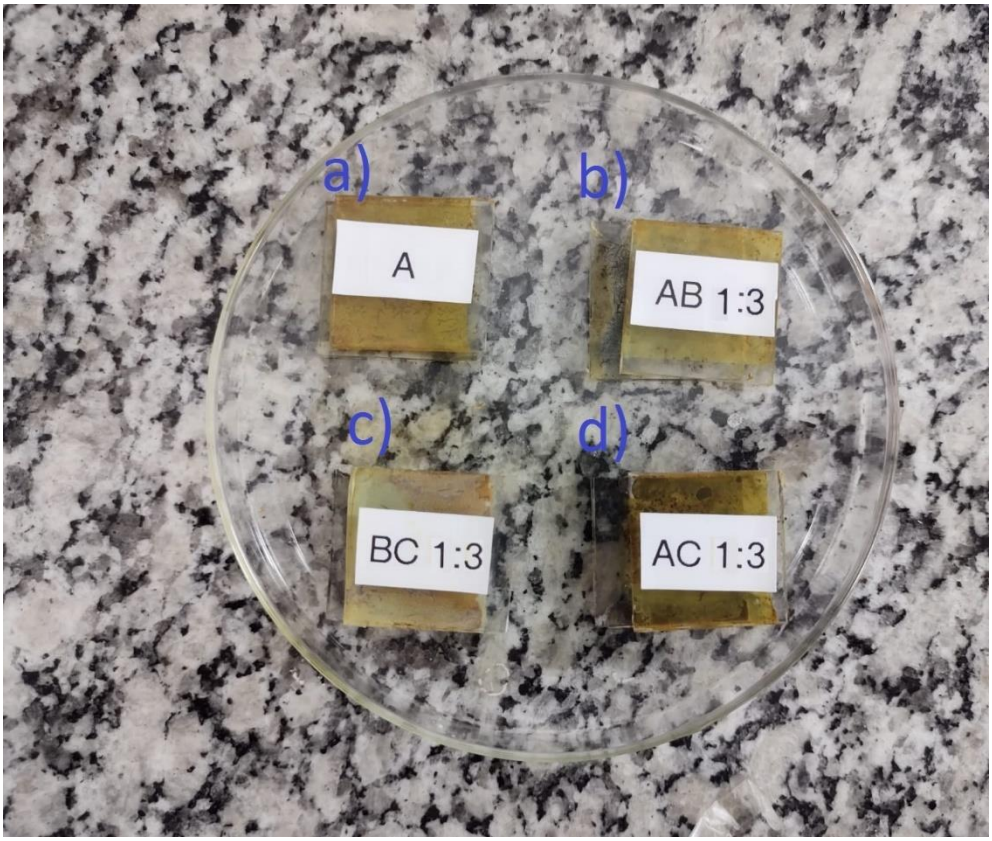



**Figura 2.10** DSSC´s das amostras finalizadas de: (a) Annona squamosa; (b) AB 1:3; (c) BC 1:3 e (d) AC 1:3.

A Figura 2.11, mostra um fluxograma resumindo as etapas de construção das DSSCs

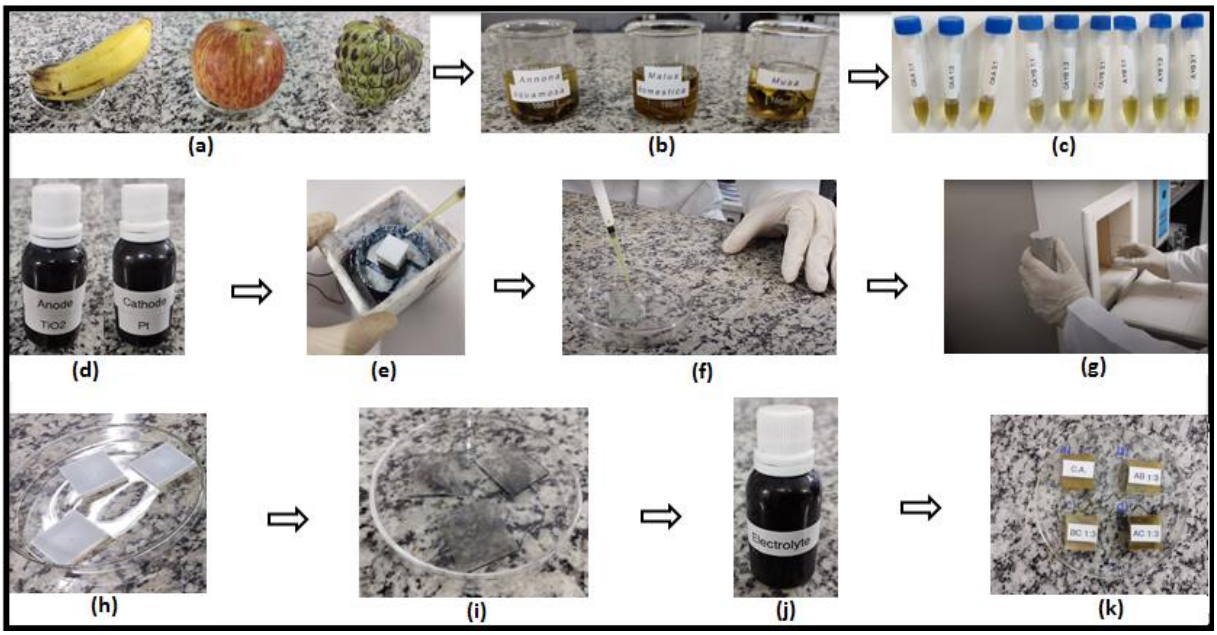



**Figura 2.11** Organograma da fabricação das células solares sensibilizadas por corante.

Os procedimentos descritos na Figura 2.11, com respeito as etapas de construção das células solares sensibilizadas por corantes orgânicos presentes nesse estudo são descritas como:

(a) Separação dos frutos para lavagem, esterilização e secagem;
(b) Processo de extração e posteriormente filtragem;
(c) Divisão dos corantes individuais e dos co-sensibilizadores;
(d) Preparação das soluções de Anodo e Catodo para deposição;
(e) Deposição *Spin Coating* da solução anódica na superfície do eletrodo;
(f) Deposição *Drop Casting* da solução catódica na superfície do eletrodo;
(g) Recozimento dos substratos
(h) Anodo com deposição do dióxido de titânio finalizado;
(i) Catodo com deposição da platina finalizado;
(j) Preparação do eletrólito para aplicação;
(k) Montagem e finalização das células.

# Capítulo 3 – Resultados e Discussões

Um fluxograma foi elaborado para descrever os procedimentos realizados com relação às caracterizações das células, como na Figura 3.1. Este Capítulo descreve os resultados das caracterizações morfológicas, da caracterização óptica e da caracterização eletroquímica.

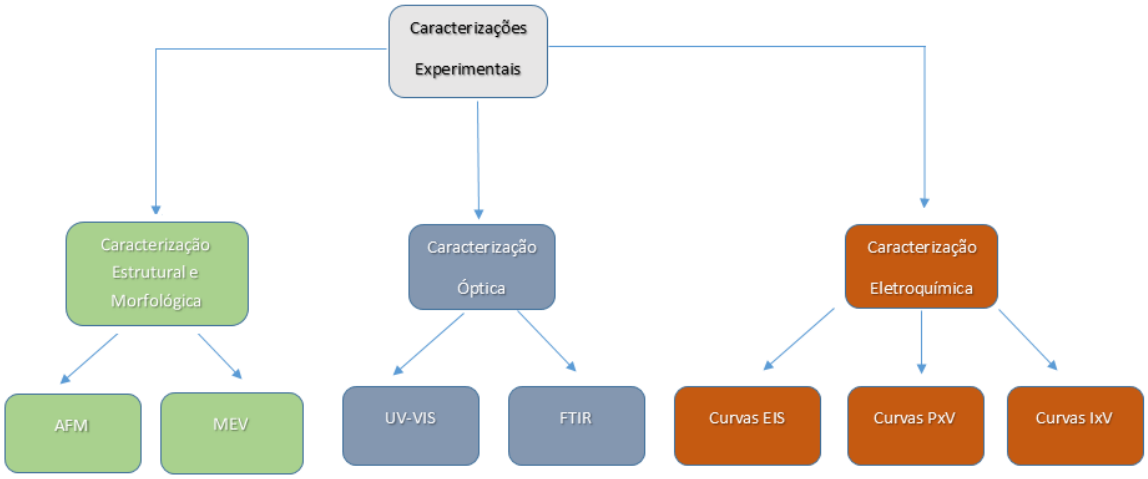



**Figura 3.1** Fluxograma sobre as caracterizações experimentais realizadas neste trabalho.

## 3.1 – Análise Estrutural e Morfológica dos Eletrodos

As particularidades da estrutura e topografia da superfície dos filmes finos de fotoanodo multicamada e do catodo de platina puderam ser verificadas usando-se um Microscópio de Força Atômica (AFM), através do software *Nanosurf EasyScan 2,* como é mostrado na Figura 3.2. A morfologia da superfície dos fotoanodos de filme fino de $TiO_2$ revestidos por rotação com múltipla camada e Pt foi estudada por análise de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo JEOL®JSM-7100F em colaboração com o Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NANOFAB), localizado na UERJ. Essa análise possibilita a observação dos tamanhos dos grãos, espessura, uniformidade e porosidade do filme fino.

Através de ambas as caracterizações nanoestruturais pode-se se verificar a eficácia da deposição feita pela técnica *spin coating,* além de poder analisar a distribuição superficial de cada material depositado nos eletrodos, de maneira a averiguar sua homogeneidade através desses substratos.

### 3.1.1 – Microscópio de Força Atômica

O microscópio de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscope*) modelo NANOSURF EasyScan2 foi utilizado para gerar imagens 3D com resolução microscópica, proporcionando o estudo da morfologia de superfície dos filmes finos de $TiO_2$ e Platina.

Em contraste com os outros tipos de microscópios, o AFM varre a superfície da amostra com um *cantilever* com uma ponta afiada. Quando a ponta é aproximada de um ponto da superfície da amostra, as forças físicas entre a ponta e a amostra levam a uma deflexão do cantilever de acordo com a lei de Hooke [43]. Abaixo tem-se o microscópio de força atômica presente no Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA) no CEFET Maracanã, bloco D- sala 119 A.

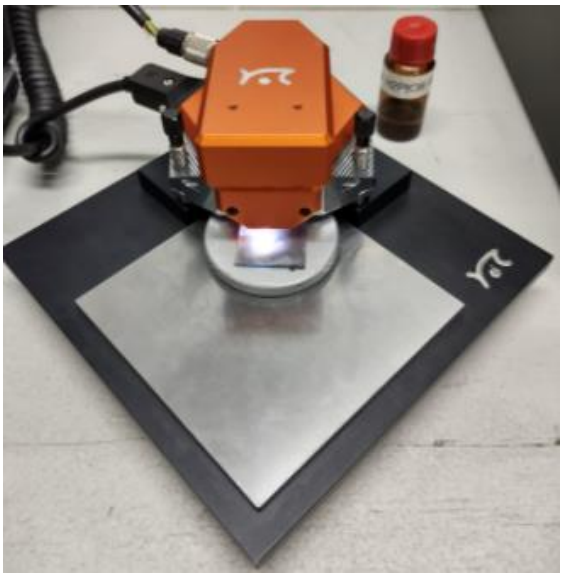


**Figura 3.2** Microscópio de Força Atômica usado no LaFEA.

Assim, se uma ponta de AFM passa sobre uma característica de superfície elevada, a deflexão resultante (e a mudança subsequente na direção do feixe refletido) é registrada pelo PSPD, conforme visto na Figura 3.3.

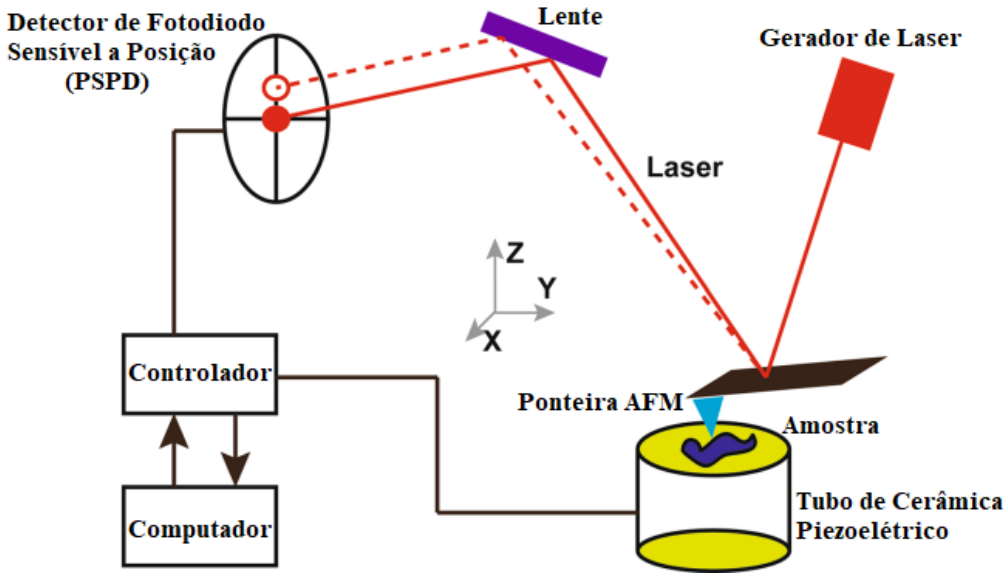



**Figura 3.3** Funcionamento do Microscópio de Força Atômica [48].

Este trabalho fez uso da rugosidade quadrada média (RMS) para duas camadas, pois conforme visto na literatura, há um melhor desempenho fotocatalítico [37]. As imagens tridimensionais de AFM, analisadas no modo convencional sem contato, antes do carregamento dos co-sensibilizadores para o filme fino de $TiO_2$ nanoestruturado recozido a 450°C são mostradas nas Figuras 3.5-a e 3.5-b.

A verificação da superfície dos eletrodos é substancial para a caracterização de substratos à base de filme fino de $TiO_2$, tendo em vista que os parâmetros ligados a célula serão diretamente afetados, como o desempenho funcional do filme do semicondutor e contraeletrodos por meio da rugosidade superficial. Um bom revestimento é caracterizado por ter uma boa adsorção da camada ativa (ou corante), para tal, é necessário que se tenha a existência de cavidades ou poros na nanoestrutura do filme fino, de maneira que exista revestimentos homogêneos e mesoporosos em todo o substrato, sem elevações ou exorbitantes crateras no filme anódico [44], formando nanoclusters, que são úteis para aplicações em DSSCs [45, 46]. Em teoria, o cenário ideal seria que as imagens geradas fossem perfeitamentes uniformes, uma vez que essa homogeneidade perfeita vai contra possíveis processos recombinatórios ao longo do substrato de anodo. Contudo, uma gama de processos acarreta uma boa uniformidade do filme, como o método de deposição (spincoater neste caso), similitude (alguns grãos tendem a resistir durante o método de preparo da solução de $TiO_2$, causando deformações na superfície), além da contaminação da amostra durante o manuseio [47]. Da mesma maneira, os catodos de platina foram avaliados com o AFM, conforme representado na Figura 3.5-b. As nanopartículas de platina foram arranjadas uniformemente na superfície do eletrodo FTO formando um filme densamente

distribuido. Com isso, estar cada vez mais próximo do ideal em cada um dos passos de construção, otimizando cada tarefa, é essencial para que se atinja a máxima eficiência.

Abaixo na Figura 3.4 tem-se resultados da literatura de trabalhos anteriores do LaFEA mostrando o que se espera de estruturas depostas com o mesmo óxido semicondutor e com a mesma solução de ácido platínico.

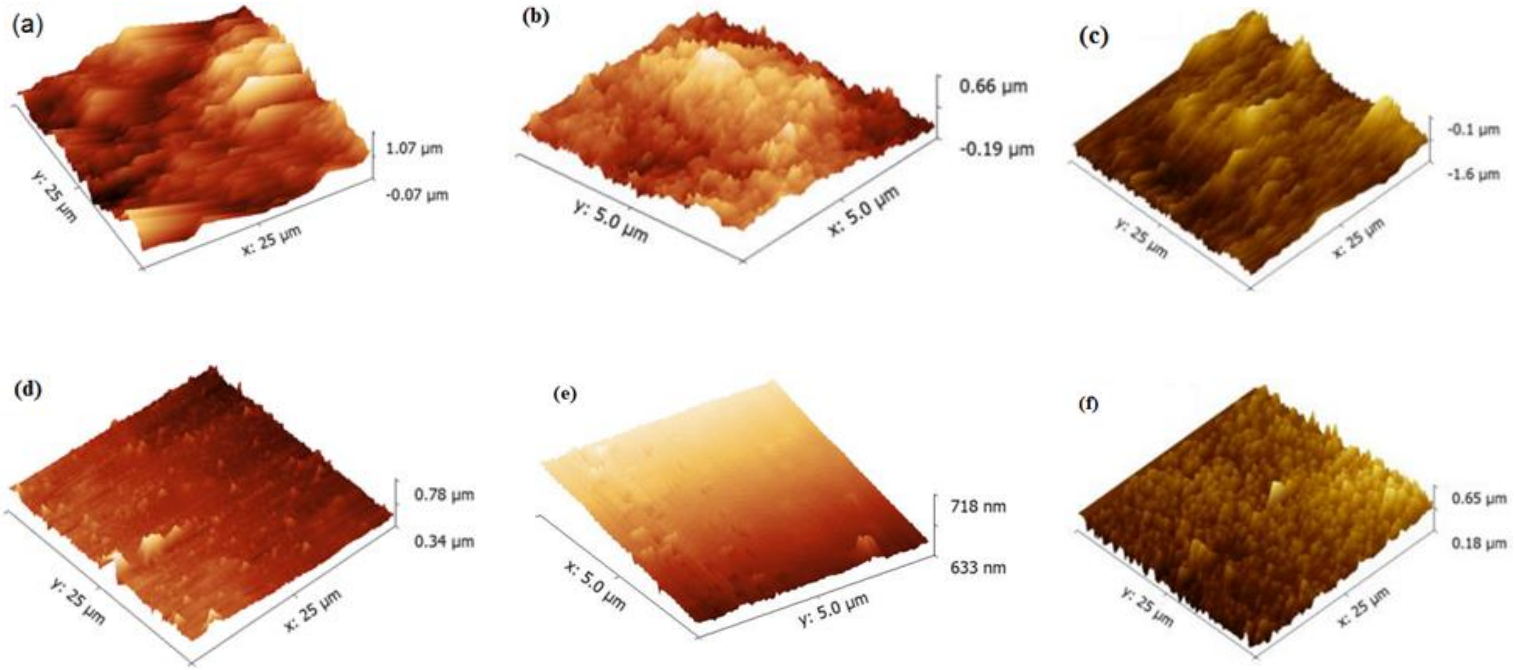



**Figura 3.4** Análises AFM feitas em trabalhos anteriores no LaFEA [36] [37] [74].

Pela Figura 3.4 pode-se notar os resultados obtidos em trabalhos anteriores do laboratório utilizando-se as mesmas soluções para a fabricação dos eletrodos. Os índices (a), (b) e (c) fazem refência aos substratos de anodo e os índices (d), (e) e (f) dizem respeito aos catodos. Nos três trabalhos é observável similaridade na superfície anódica, superfície essa contendo topografia com leves irregularidades, que farão com que haja a formação de uma superfície mesoporosa, ideal para um bom alocamento do eletrólito no material. Já a superfície catódica deste estudo se assemelha com a Figura 3.4-(f), onde há a deposição manual da solução, porém a adsorção ocorre de maneira homogênea na superfície do eletrodo.

Abaixo é mostrado os resultados da análise AFM para este estudo. Através da Figura 3.5 (a) é possível notar a imagem topográfica de um filme fino composto por $TiO_2$ em escala micrométrica de 25 µm que demonstrou um resultado satisfatório, pois sua superfície mostra

uniformidade e simultaneamente, mesoporosidade, contribuindo para uma boa absorção do corante e bom fluxo de elétrons no semicondutor, como visto nos trabalhos [36], [37] e [74].

Na Figura 3.5 (b) a imagem topográfica do filme fino de platina se apresenta mais uniforme quando comparada aos trabalhos [36] e [37] onde não há um aparecimento uniforme da platina na superfície dos eletrodos. Já neste trabalho, é possível notar a adsorção da platina após o processo de recozimento, sendo apropriado para o fluxo dos elétrons de difusão [49].

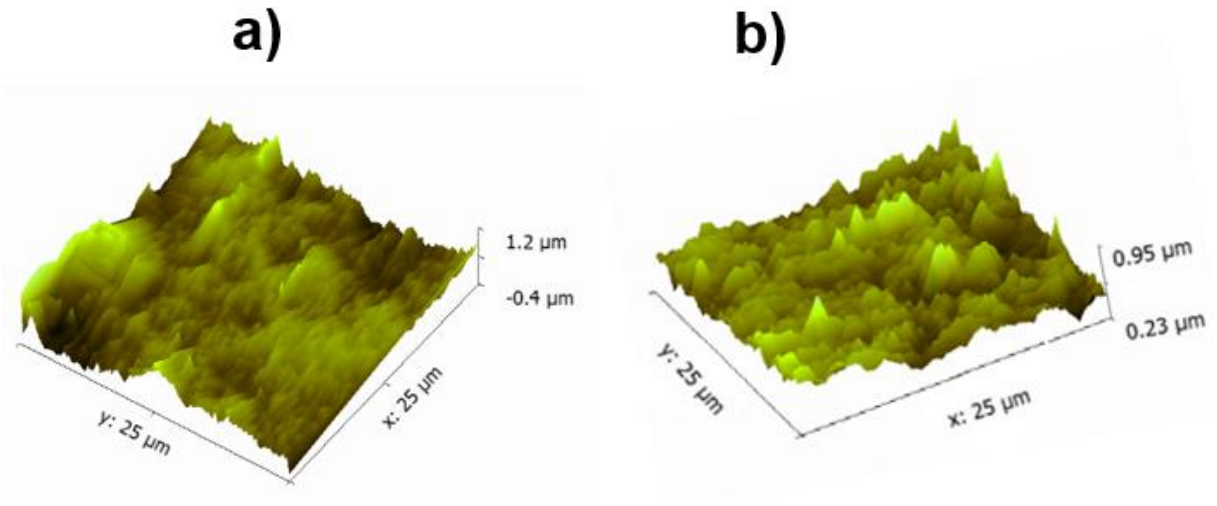



**Figura 3.5** Resultado das análises do AFM de (a) $TiO_2$ e (b) Platina.

### 3.1.2 – Microscópio Eletrônico de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura fornece imagens da composição topográfica das amostras e é utilizado na caracterização estrutural das células, por possuir uma alta resolução nas análises nanoestruturais feitas sobre os filmes finos de $TiO_2$ e Platina.

Basicamente, o equipamento (MEV-FEG), modelo JEOL R JSM-7100F funciona fazendo-se uso de um feixe focalizado de elétrons com uma quantidade elevada de energia, a fim de gerar uma gama de variações de sinais na superfície dessas amostras. Depois da coleta de dados, é fornecida uma imagem bidimensional que irá exibir as formas espaciais presentes nas amostras. Abaixo tem-se o equipamento presente no Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NANOFAB), localizado na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

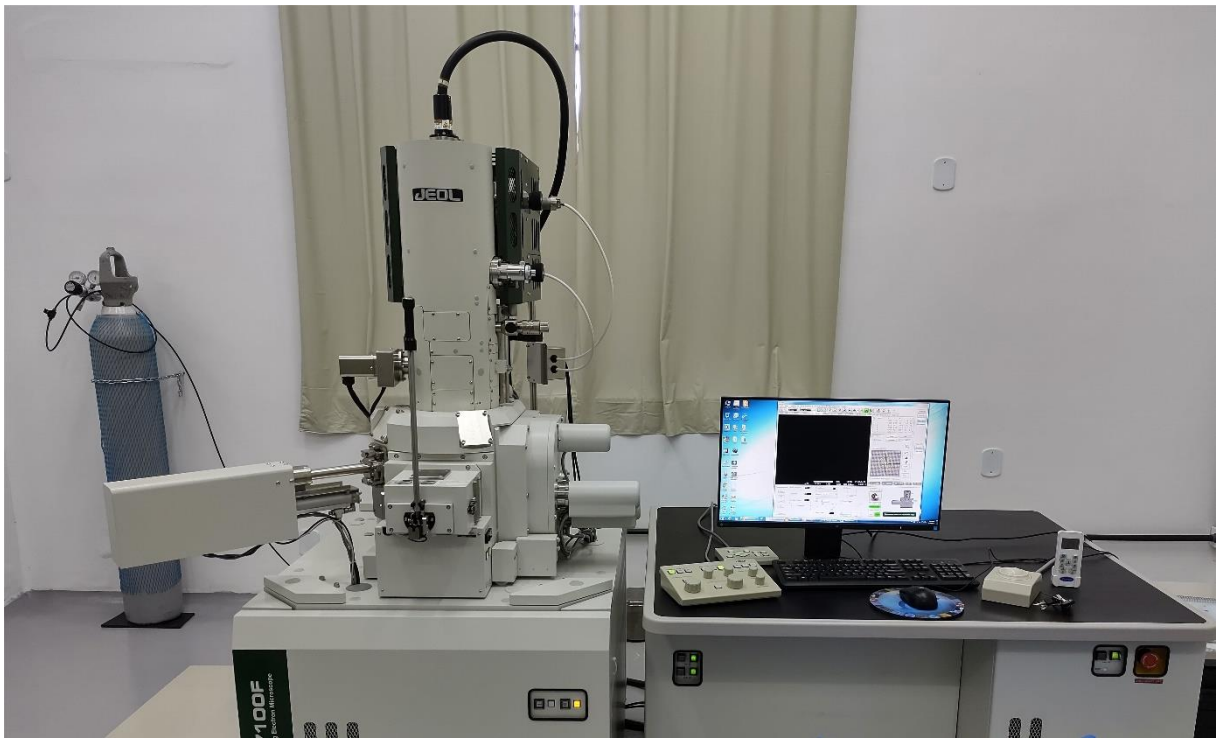



**Figura 3.6** Fotografia do Microscópio de Varredura Eletrônica utilizado na UERJ.

A Figura 3.7 descreve como ocorre o processo de funcionamento interno do equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura, onde pode se observar que ele faz uso de um feixe de elétrons com alta energia, formando um canhão de elétrons, além de observar-se a constituição de lentes magnéticas, que farão a varredura da superfície do espécime. Em oposição às caracterizações feitas pelo microscópio óptico, em nenhuma circunstância é possível a geração de uma imagem real da amostra a partir de elétrons [50]. Esse fenômeno se dá através de um efeito no feixe ao iluminar a amostra, ponto a ponto, de maneira a se criar um padrão retangular de varredura, de modo que a intensidade do sinal formado oriundo de cada ponto, forma um reflexo das diferenças da amostra.

É necessário um sistema de conferência para a geração de qualquer determinada imagem, pois esse sistema fará a construção linha a linha e ponto a ponto. No sistema de varredura, tem-se dois pares de lentes condensadoras e bobinas de deflexão eletromagnéticas, que conseguem deslocar o feixe ao longo de uma linha, posteriormente, movem a posição da linha para outra, formando a varredura retangular na amostra [51]. A bobina de verificação é responsável por dobrar o feixe fora do eixo óptico do microscópio, já o segundo par retorna o feixe novamente para o eixo, de maneira a se conseguir o ponto do exame. Com isso, se faz preciso a medição ponto a ponto na superfície da amostra, para que

seja possível elaborar o contraste na imagem, mediante a intensidade do sinal a partir da interação do feixe na amostra. Após a elaboração desses sinais, os dados gerados são coletados por um detector de elétrons, convertendo-os para fótons por meio de um cintilador, após isso, há a amplificação em um fotomultiplicador e, por fim, são convertidos em sinais elétricos que serão utilizados com a finalidade de modular a intensidade da imagem gerada no monitor [39].

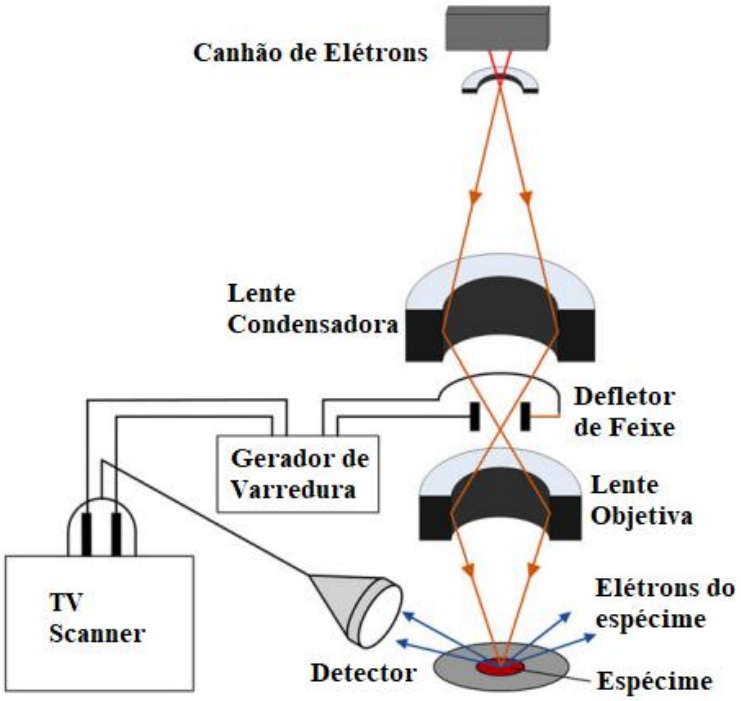



**Figura 3.7** Funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura [52].

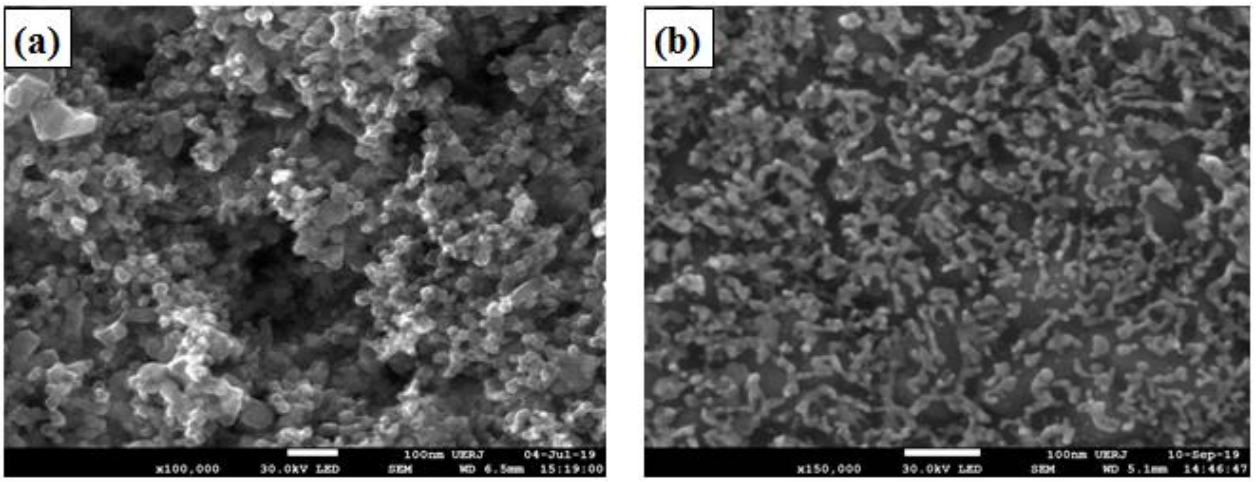



**Figura 3.8** Análises AFM da literatura (a) Anodo (b) Catodo [74].

Pela Figura 3.8 é possível notar o que se espera da estrutura morfológica de um substrato deposto com a solução de dióxido de $TiO_2$ 3.8-(a) e Pt 3.8-(b). É perceptível em (a) a formação de uma estrutura com rugosidade pertinente para a adsorção da camada ativa na superfície do substrato, além de que é possível notar como há a formação de nanoclusters, que são descritos como essa estrutura aglomerada, formando vales ou buracos, onde será feita a alocação do par redox e do corante. Também é possível ver em (b) uma estrutura bem distribuída, com pequenos espaçamentos entre as moléculas de Pt.

A Figura 3.9 mostra imagens MEV obtidas a partir de fotoanodos de filme fino de $TiO_2$ nanoestruturados deste estudo, de maneira que pode se ver que aparentam boas conexões entre si, com mesoporidade pertinente para conceder a formação de uma interface eletrodo-eletrólito estendida, assim como o anodo descrito em [74]. Outro importante ponto na morfologia, é a rugosidade presente no material, o que acarreta um benefício na adsorção do corante devido à sua alta rugosidade superficial e, também, elevada área superficial [39].

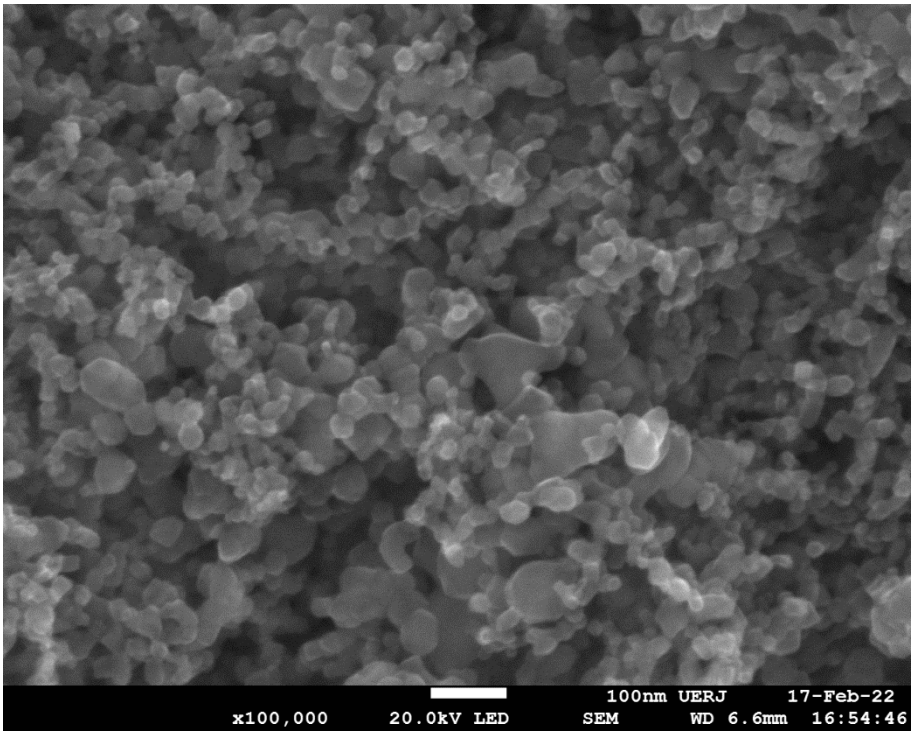



**Figura 3.9** Imagem gerada no MEV de um filme de $TiO_2$.

Igualmente, a topografia do vidro de FTO revestido com Pt foi caracterizada com MEV. O catodo demonstrou morfologia hierárquica após sintetizado em 350°C, já que possui poros em diferentes dimensões, como é mostrado na Figura 3.10. A imagem retrata que o revestimento de Pt ocorreu de maneira homogênea na face externa do eletrodo em forma nanoestruturada, com pequenos espaços entre as moléculas, que fazem referência à camada de FTO no qual não houve a adsorção na superfície, assim como a distribuição vista em [74].

Essa classe de nanoestruturas hierárquicas aumenta a atividade eletrocatalítica ou PCA e a condutividade da transferência de elétrons no desempenho JxV na DSSC. [39]. As partes mais escuras entre a rede uniforme nanoestruturada formada podem ser atribuídas à uma menor deposição de partículas, neste trecho, pode ter ocorrido um processo de falha no anneling, tendo em vista que não houve mudança na estrutura do substrato nessas regiões, conforme relatado abaixo pela Figura 3.10.

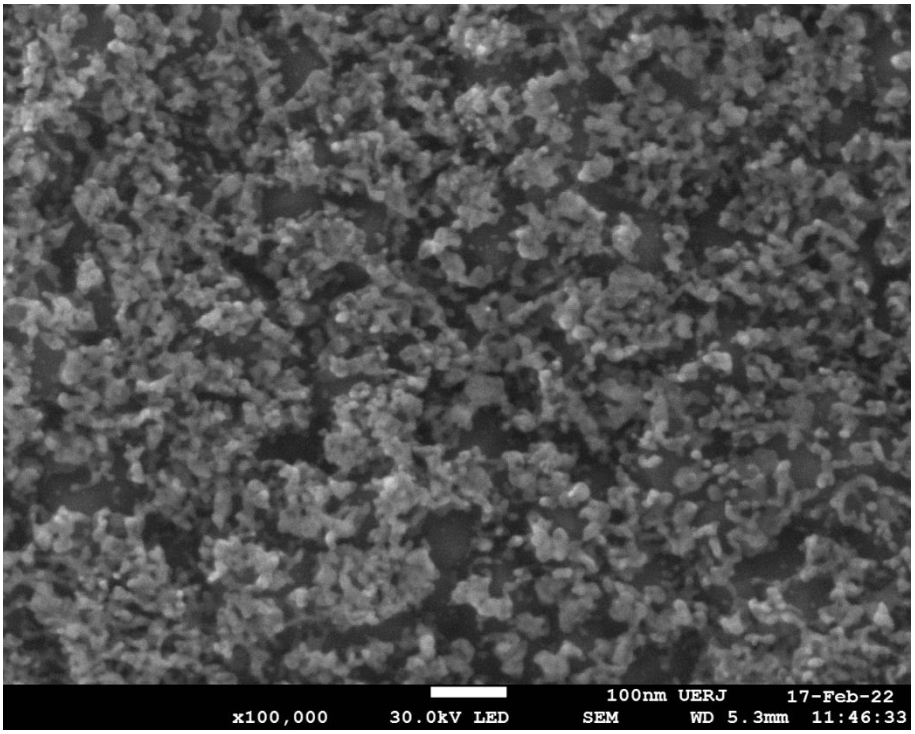



**Figura 3.10** Imagem obtida nas medidas realizadas pelo MEV de um filme de platina.

## 3.2 – Caracterização Óptica

As análises das propriedades ópticas presentes nos espectros dos corantes extraídos dos frutos de *Annona squamosa, Malus domestica e Musa* foram feitas usando-se o espectrômetro Agilent Cary 630 FTIR. As análises dos espectros de absorção dos corantes extraídos para o presente trabalho foram feitas por espectrofotômetro Perkin (λ 650) UV-VIS. Através destas caracterizações ópticas foi possível constatar se os testes de solubilidade e o preparo das amostras foram feitos de forma adequada para melhor verificação da substância antocianina.

### 3.2.1 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para obter os grupos funcionais presentes nas moléculas dos corantes existentes nesta laboração [53], consiste em um método de caracterização óptica que identifica os elementos químicos da amostra. Abaixo é mostrado o Espectrômetro modelo AGILENT CARY 630 presente no LaFEA usado para se fazer as medições de transmitância dos corantes usados nesse estudo.




**Figura 3.11** Fotografia do FTIR presente no LaFEA.

Com os resultados obtidos do FTIR, mostrados na Figura 3.13, é possível verificar uma banda forte obtida na região entre 3100 e 3500 $cm^{-1}$ devido à existência de vibração de alongamento do grupo hidroxila (O-H) por conta da ligação de hidrogênio. A antocianina (Figura 3.12) se mostra presente através da observação de um pico em torno de 3283 $cm^{-1}$ presente nas amostras dos co-sensibilizadores. O pico distinto na faixa entre 2925 e 2850 $cm^{-1}$ é

relacionado ao modo de vibração de alongamento simétrico e assimétrico do grupo -CH [54]. Como se pode perceber, a área espectral entre 1600 e 1700 $cm^{-1}$ permite absorção infravermelha de C = C, e pode estar relacionado ao modo vibracional de alongamento do aromático C = C na molécula de antocianina. Os picos de alongamento acentuado em torno de 1070 $cm^{-1}$ indicam a presença do modo vibracional de alongamento do CO. Tal comportamento indica que a molécula de antocianina no corante tem uma forma de base quinonoidal parcial [55].

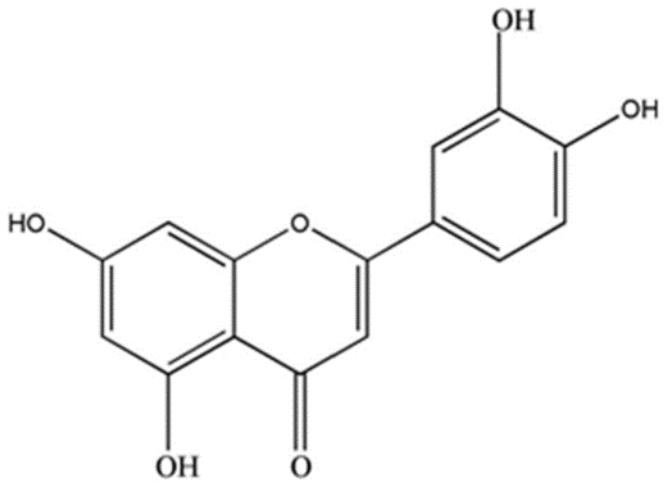



**Figura 3.12** Estrutura molecular da antocianina base [39].

Na Figura 3.13-a, é possível notar as curvas de transmitância com relação aos corantes simples, já na Figura 3.13-b, é possível perceber a comparação entre os corantes mistos na proporção 1:3, comparando-as com o corante simles de Fruta do Conde. Com a análise FTIR, é possível observar diversos grupos funcionais dos extratos das cascas dos frutos que comprovam a existência da molécula de antocianina, que podem demonstrar uma eficiência melhor enquanto corante [56], devendo ser conduzido para a sensibilização dos filmes finos de fotoanodo. Estes pigmentos são notáveis por possuirem rápida absorção em óxidos semicondutores, especialmente no óxido $TiO_2$ usado neste estudo, devido à sua alta atividade fotocatalítica (PCA) e estabilidade química [57].

Nesse contexto foi utilizado o FTIR para identificar ligações que podem ser atribuídas aos núcleos de corantes (flavonoides) contidos no extrato de Fruta do Conde, maçã e banana. As antocianinas que pertencem ao grupo dos flavonoides, referem-se à composição principal de alguns corantes naturais e são frequentemente encontradas em frutas, flores e folhas de plantas [58, 59].

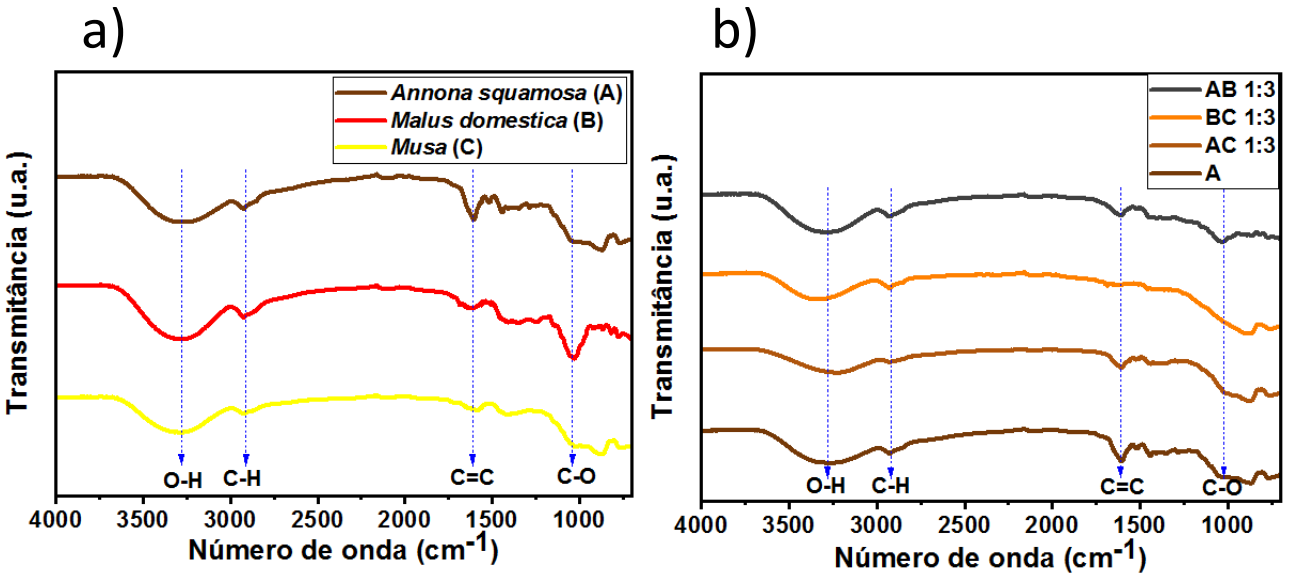



**Figura 3.13** Espectros de FTIR para diferentes corantes: (a) Fruta do Conde (*Annona squamosa*); Maçã (*Malus domestica*) e Banana (*Musa*) (b) AB 1:3; BC 1:3; AC 1:3 e Fruta do conde (A).

### 3.2.2 – Espectrofotometria de absorção no Ultravioleta/Visível (UV/VIS)

Os espectros de absorção UV-Vis oferecem as informações essenciais sobre a transição de absorção entre o estado fundamental da molécula do corante, o estado excitado e a faixa de energia solar absorvida pela molécula do corante, o que é de suma importância tendo em vista que o foco do estudo é a co-sensibilização. Normalmente, antocianinas e seus derivados mostram uma ampla banda de absorção na faixa de luz visível atribuída às transições de transferência de carga do LUMO para o HOMO, que significa dizer da transferência de carga do orbital molecular mais baixo não ocupado para o orbiral molecular mais ocupado [60].

Usualmente, são as antocianinas as responsáveis pelas cores intensas e atraentes de frutos com graus de absorção em torno de 320 nm [61]. Antocianinas de variadas plantas oferecem diferentes desempenhos de fotossensibilização [62], sendo as antocianinas mais comuns as cianidinas (laranja), pelargonidinas (laranja), petunidinas (vermelho azulado), delfinidinas (vermelho-azulado) e malvidinas (vermelho-azulado) [63].

A Figura 3.14 mostra o espectofotômetro modelo UV-2600I usado no LaFEA nas análises de absorção no Ultravioleta/Visível.




**Figura 3.14** Fotografia do espectrofotômetro para análises de absorção no Ultravioleta/Visível do LaFEA.

A espectrofotometria de absorção é definida de acordo com o montante de particularidades da estrutura molecular da substância em análise, assim, de maneira que a técnica acontece, significa dizer do equipamento e até a frequência de energia eletromagnética utilizada no ensaio, compreenderá nas regiões de ultravioleta, visível ou infravermelho. [64]

Outrossim, devido à ocorrência de grupos funcionais carbonila e hidroxila na molécula do corante, ele pode ser facilmente anexado na superfície do semicondutor fotoanodo $TiO_2$, que é promissor para sua aplicação como fotossensibilizador.

O tipo da espectrometria realizada é definido conforme a frequência da radiação eletromagnética que irá se propagar em uma determinada faixa de comprimento de onda. Tais comprimentos são descritos na Tabela 2.

**Tabela 2** Tipos de espectrofotometrias e relativos comprimentos de onda

| Faixa de Comprimento de Onda | Classe da Espectrofotometria |
|---|---|
| 100 – 200 nm | Ultravioleta Distante |
| 200 – 380 nm | Ultravioleta Próximo |
| 380 – 780 nm | Visível |
| 780 – 3000 nm | Infravermelho (próximo) |

Colimadores são usuais para orientar e amortecer os feixes de radiação na constituição dos espectrofotômetros visíveis, de maneira a se ter um prisma a fim de diminuir um determinado intervalo de comprimento de onda, o que faz com que o feixe de luz específico seja transpassado em uma amostra de solução confinada em cubeta, sendo parte transmitida

e parte da luz, absorvida [39].

A medição da redução da intensidade luminosa é feita por um detector, tendo em vista que dependendo da intensidade da luz incidente, haverá variação do sinal elétrico de saída. A substância presente na cubeta fará a transmissão de um sinal elétrico em forma de uma absorbância. A Figura 3.15 ilustra a estrutura básica dos espectrofotômetros.

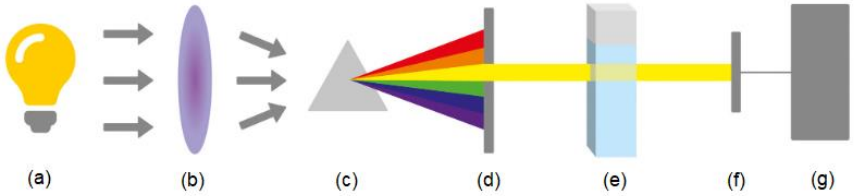



**Figura 3.15** Funcionamento do espectrofotômetro: (a) Fonte de luz; (b) Colimador; c) Prisma; d) Fenda seletora; (e) Cubeta contendo solução; (f) Detector; (g) Leitor [65].

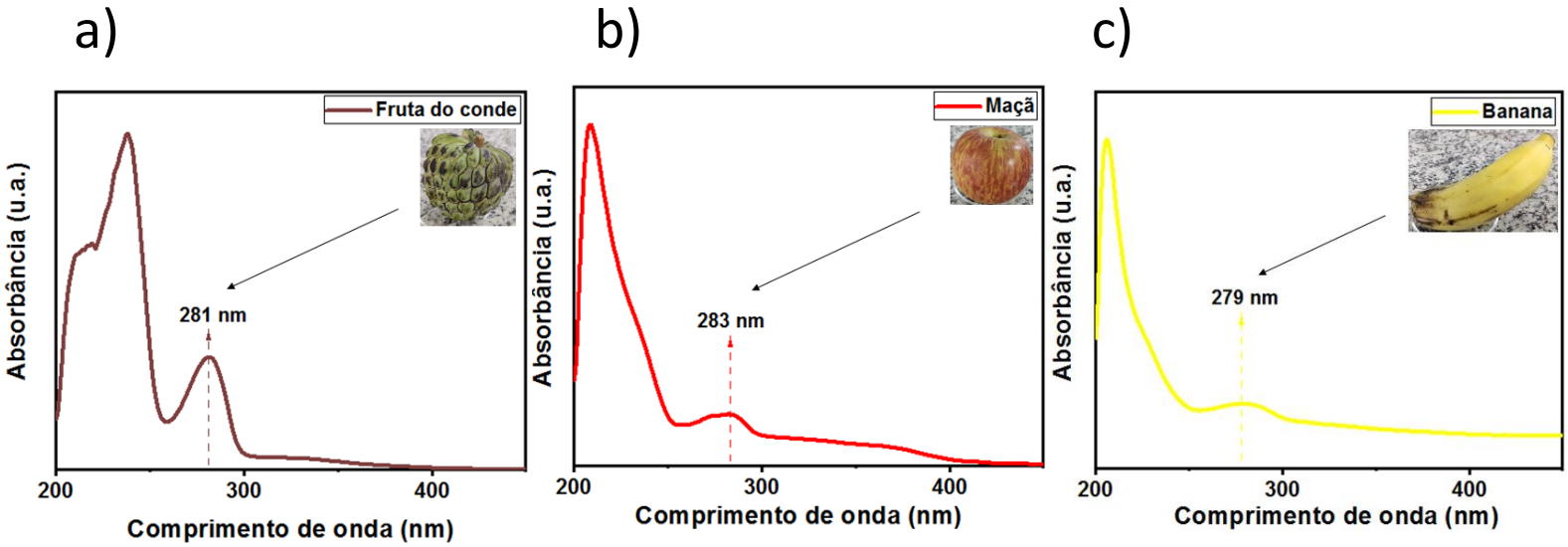



**Figura 3.16** Análise UV dos pigmentos presentes nos frutos desse estudo.

A Figura 3.16 mostra os espectros de absorção UV-VIS da extração dos corantes das cascas dos frutos de Fruta do Conde a), Maçã b) e Banana c). Além da extração desses corantes analisados como corantes simples, também foi feita uma análise da mixagem entre esses corantes em diferentes concentrações percentuais de volume, como mostrado na Figura 3.17.

Através das vibrações dessas amostras em seus respectivos comprimentos de onda em escala nanométrica, foi constatado a presença dos radicais cianidina e pelargonidina nos frutos [66], o que comprova a presença da molécula de antocianina.

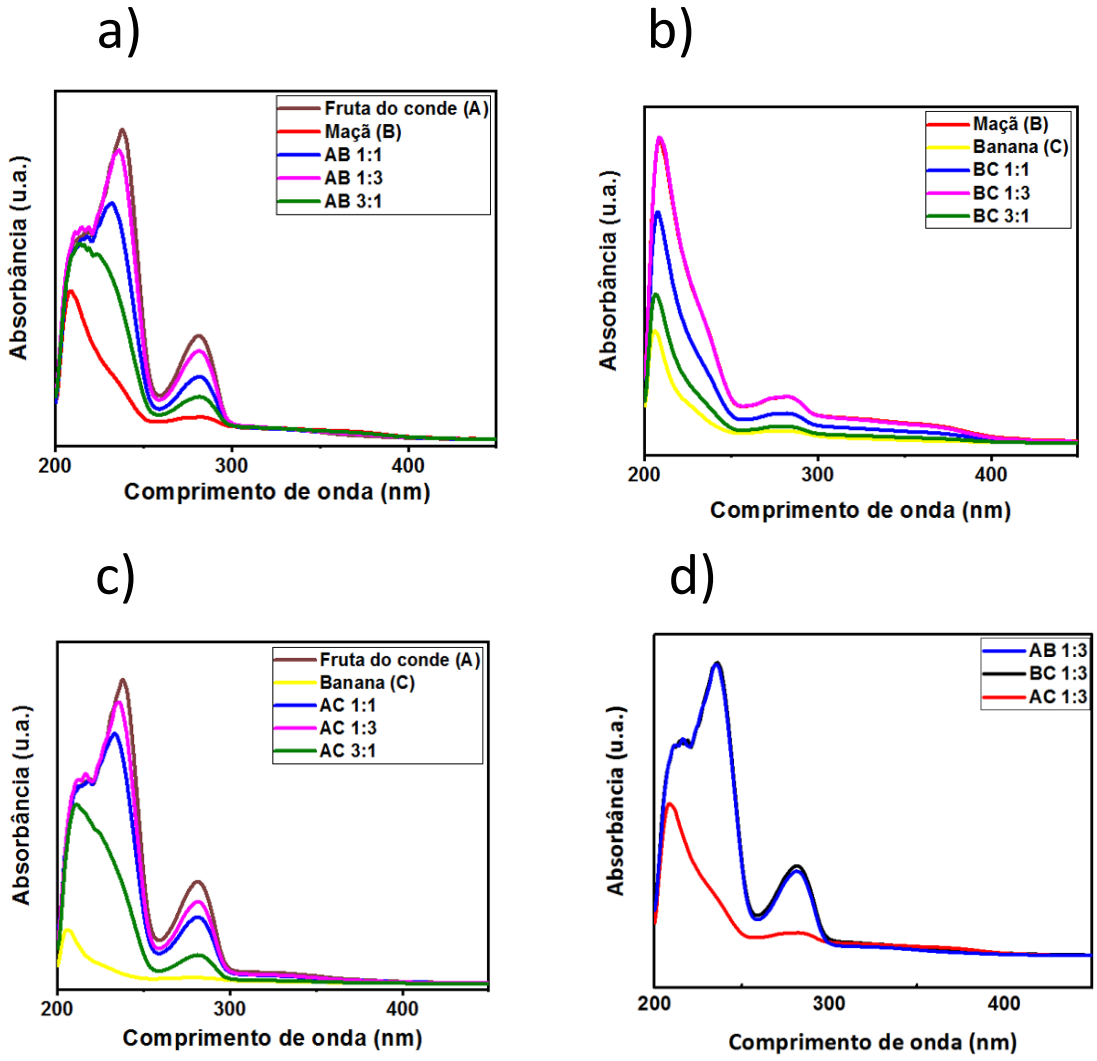



**Figura 3.17** Absorção UV dos corantes de: a) AB simples e mistos, b) BC simples e mistos, c) AC simples e mistos e d) melhores absorbâncias dos co-sensibilizadores.

É possível notar uma maior faixa de absorção em todas as mixagens feitas na proporção percentual de volume 1:3 ou 25%:75%. Assim, em todos os casos, a maior faixa de absorção de todos os espectros se deu na região ultravioleta próximo, compreendendo de 200 a 380 nm, sendo atribuído, pela literatura, a picos provenientes da molécula de antocianina, como visto pela presença dos radicais na Figura 3.16 [66]. Contudo, nas amostras analizadas, os três frutos presentes no estudo têm como característica a região ultravioleta de vibração, o que pode ser modificado no futuro com a adição de um fruto cuja absorção seja conhecida e na região visível. Desta maneira, ao se fazer a análise UV, seria possível notar uma maior região de absorção no espectro, o que influencia diretamente na eficiência da energia gerada pela célula construída a partir deste corante.

## 3.3 – Caracterização Eletroquímica

Em suma, o processo de produção de corrente elétrica nas DSSCs depende basicamente da quantidade de corante adsorvido na superfície de $TiO_2$, a estrutura da camada ativa, a efetividade de coleta de luz e a capacidade de injeção de elétrons do fotossensibilizador [65, 66].

A fim de analisar as características fotovoltaicas e eletroquímicas das células solares sensibilizadas por corantes orgânicos contruídas, foram feitos ensaios para determinar específicos fatores, tais como: densidade de corrente de curto-circuito (Jsc), voltagem de circuito aberto (Voc), fator de preenchimento (FF), densidade de corrente máxima (Jmax), tensão máxima (Vmax), Força máxima (Pmax), Impedância (EIS) e Rendimento (η) [67].

A corrente de curto-circuito e a tensão de circuito aberto são os dois principais fatores que correspondem à eficiência do DSSC. A tensão de circuito aberto é a diferença entre o nível de Fermi do fotoanodo de $TiO_2$ e o potencial de um eletrólito redox, que depende principalmente da taxa de recombinação e tipo de adsorção do fotossensibilizador [68].

O desempenho dos parâmetros eletroquímicos foi feito utilizando-se um multi-potenciostato (IVIUM Compactstat) atrelado com um simulador solar (Ivisun® IVIUM Technologies), com potência de incidência de 100 mW/cm$^2$ conforme abaixo:




**Figura 3.18** Fotografia do Multipotenciostato e simulador solar presentes no LaFEA.

O multi-potenciostato é responsável por estabelecer a varredura eletroquímica da célula finalizada, paralelamente, efetua a leitura da corrente proveniente da reação (Figura

3.18). Pode ser usado em outras aplicações, como em testes de bateria, medições de corrosão e pesquisas eletroquímicas. Possui uma larga faixa de análise de corrente que varia de ± 1A até 1pA em escala total.

Atrelado ao potenciostato, foi usado um equipamento chamado simulador solar para se produzir uma luz artificial a fim de excitar as células. A área irradiada foi de 6,25 $cm^2$ e os dados foram tratados pelo software Labview®. O ensaio eletroquímico feito nas células finalizadas é como descrito abaixo, na Figura 3.19.



**Figura 3.19** Ensaio em uma DSSC utilizando multi-potenciostato em conjunto com o simulador solar.

Com essas caracterizações foi possível aferir a resposta dos circuitos equivalentes de cada célula, verificando se estão de acordo com todo o procedimento experimental. Atado a essa medição de circuito equivalente, tem-se sua margem de erro. Com essa mesma técnica, as curvas J-V e P-V foram obtidas.

### **3.3.1** – **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

Medições EIS foram realizadas a fim de investigar melhor as características elétricas e eletroquímicas das células construídas com fotoanodos de interface multicamada de $TiO_2$ com base em *Annona squamosa, Malus domestica e Musa*. Por relatórios anteriores, geralmente em DSSCs existem dois ou três semicírculos nos gráficos de Nyquist [69, 70].

A resposta de alta frequência é devida à resistência de transferência de carga na interface do eletrodo / eletrólito do contator de Pt, enquanto nas regiões de frequência média

corresponde ao transporte e transferência de elétrons na interface $TiO_2$ / corante / eletrodo. A região de baixa frequência reflete a difusão e Warburg processo de $I^-$/ $I_3^-$ no eletrólito [70]. A análise mostra que AB – 25:75, AC – 25:75 e BC – 25:75 geram cargas com menor resistência à passagem de corrente, o que consequentemente melhora os parâmetros fotoeletroquímicos. Os resultados obtidos pela análise de espectroscopia de Impedância eletroquímica são mostrados na Figura 3.20.

Para analisar a resposta em frequência de um sistema foram geradas duas curvas de impedância, uma fazendo a representação do comportamento da célula definido como "*Fitted*", e outra trata-se da resposta em frequência gerada como resultado experimental na saída da célula definida como "*Experimental*".

O resultado obtido após a caracterização da espectroscopia de impedância eletroquímica foi de acordo com o conjecturado. Era esperado que a célula de corante simples oferecesse uma resistência maior à passagem de corrente, tendo em vista seu espectro de absorção. Já os corantes co-sensibilizados tiveram um melhor desempenho do ponto de vista de eficiência em comparção com o corante simples.

A Figura 3.20 mostra o comportamento das curvas de Impedância das DSSC's montadas que foram sensibilizadas com os corantes *Annona squamosa* (simples e mixado), *Malus domestica* (mixado) e *Musa* (mixado).

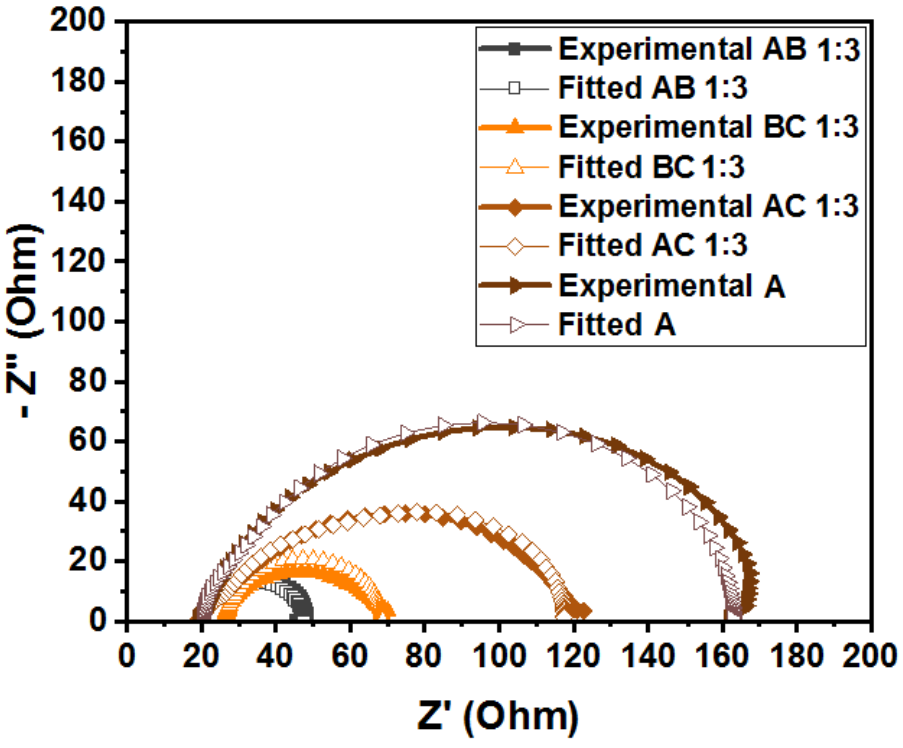



**Figura 3.20** Curvas de Impedância dos corantes de: AB 1:3; BC 1:3 e AC 1:3 e *Annona squamosa.*

Podemos observar de acordo com a Figura 3.21, o circuito equivalente das impedâncias internas associadas às células fabricadas. Foi feita a modelagem de cada célula no *software* do simulador solar IVIUM para que apresentasse o menor erro possível entre o *Experimental* e o *Fitted*.

Três circuitos de Nyquist foram gerados a fim de modelar o comportamento do circuito equivalente ideal à resistência de carga entre o contra-eletrodo e o eletrólito, que representa o valor ($R_1$) do circuito. O transporte de elétrons na interface óxido semicondutor / corante / eletrólito corresponde às regiões de média frequência, representando a resistência ($R_2$) no circuito. O processo de difusão $I^-$ / $I_3$ no eletrólito corresponde à região de baixa frequência, sendo constituida pela componente de Warburg. Ao ($R_3$) é atribuído à difusão nerstiana no eletrólito, já a resistência seria ôhmica (Rs) está correlacionada com o eletrólito e ao eletrodo FTO.

As células AB 1:3 e BC 1:3 demonstraram discrepâncias que permitiram que o circuito com três malhas fosse modelado, já as células AC 1:3 e *Annona squamosa* não se comportaram da forma desejada com o circuito de três malhas, assim cada uma foi modelada com o circuito que melhor se adequou para ambas. Os valores obtidos no software do simulador solar IVIUM são mostrados na Tabela 3, com seus respectivos erros apresentados.

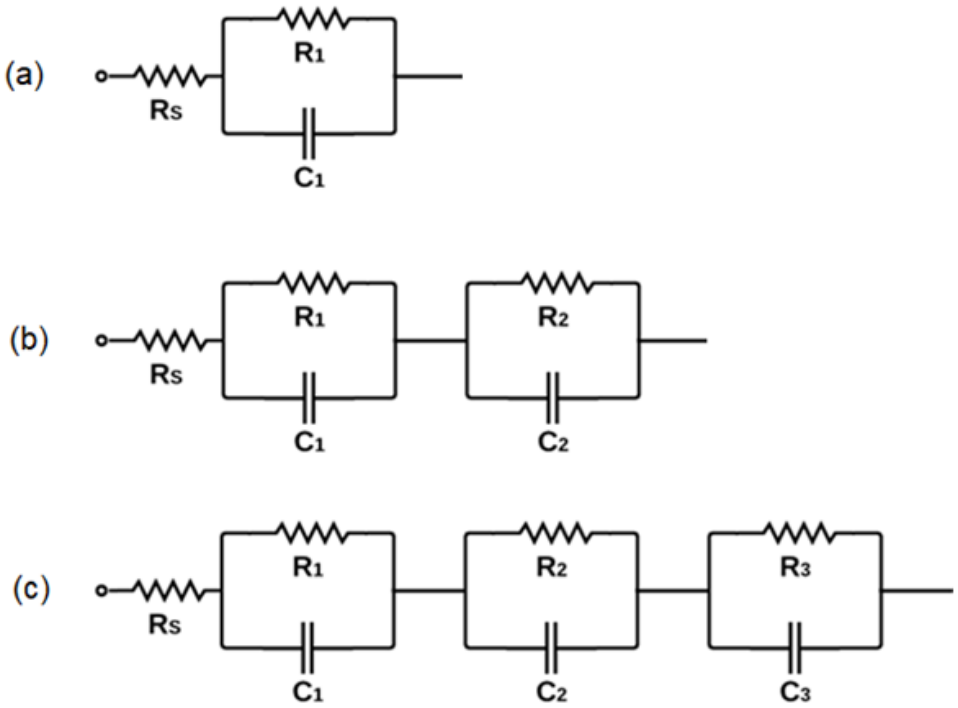



**Figura 3.21** Circuito equivalente correspondente às DSSC's: (a) AB 1:3 e BC 1:3 (b) Fruta do Conde e (c) AC 1:3.

**Tabela 3** Valores encontrados para os parâmetros obtidos na análise EIS

| Concentração | RS (Ω) | R1 (Ω) | R2 (Ω) | R3 (Ω) | C1 (µF) | C2 (µF) | C3 (µF) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 19,90 ± 0,52 | 27,34 ± 0,73 | - | - | 28,32 ± 1,68 | - | - |
| AB 1:3 | 26,82 ± 1,21 | 41,83 ± 1,87 | - | - | 36,46 ± 3,86 | - | - |
| BC 1:3 | 19,72 ± 0,64 | 58,82 ± 4,92 | 31,21 ± 8,93 | 7,85 ± 5,81 | 468,2 ± 10,17 | 186,0 ± 4,43 | 55,46 ± 5,57 |
| AC 1:3 | 20,0 ± 0,99 | 130,2 ± 1,32 | 12,49 ± 11,07 | - | 60,34 ± 3,46 | 62,35 ± 6,85 | - |

### 3.3.2 – Curvas Características - Corrente x Voltagem (I x V)

Informações essenciais são extraídas a partir da caracterização eletroquímica, dentre esses parâmetros, alguns são unânimes no que diz respeito às celulas solares sensibilizadas por corante, por conseguirem descrever o comportamento elétrico da amostra em análise, como por exemplo, a tensão de circuito aberto ($V_{oc}$), sendo essa a tensão medida quando a corente no circuito é nula, outro importante parâmetro é a corrente de curto-circuito ($I_{sc}$), sendo essa a corrente medida quando a tensão no circuito é nula, além de outras variáveis como tensão máxima ($V_{max}$), corrente máxima ($I_{max}$), que são de suma importância para se descrever o ponto de máxima potência que a DSSC pode oferecer [71].

Diante dos parâmetros citados anteriormente, pode-se calcular o fator de preenchimento (FF), que é a variável que mostra o quanto a potência máxima (resultado do produto entre $I_{max}$ e $V_{max}$) se aproxima do produto entre $I_{sc}$ e $V_{oc}$, de maneira a se gerar um paralelogramo de ângulos retos, significa dizer o quanto o retângulo menor se aproxima do maior [72]. Quanto mais a razão é próxima de 1, mais tende a ser eficiente a célula fotovoltaica, pois a eficiência da célula está atrelada ao FF como descrito na Equação 5. O comportamento de uma curva I x V ideal é descrita pela Figura 3.22.

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{oc} I_{sc}} \tag{5}$$

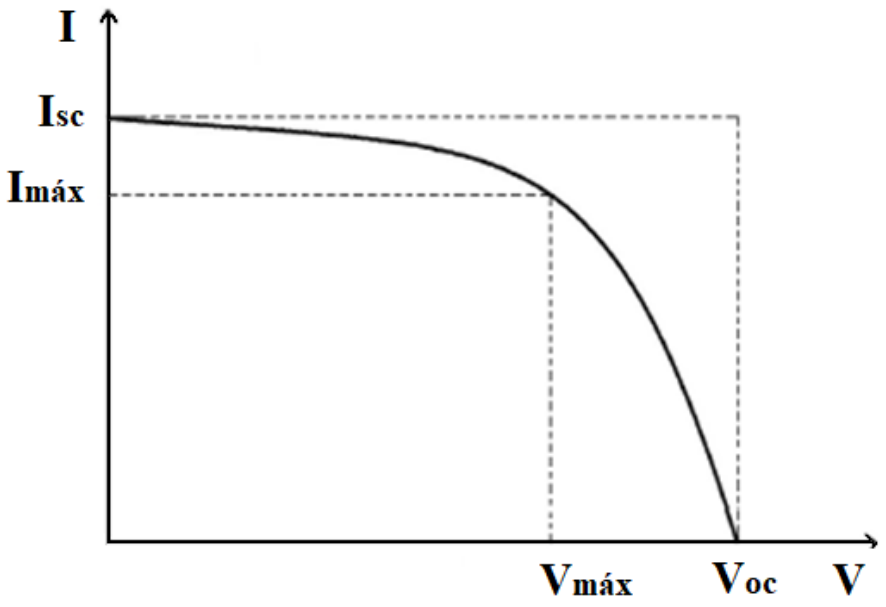



**Figura 3.22** Representação de um curva I-V ideal.

A Eq. 6 representa a taxa de conversão de energia solar em energia elétrica que um dispositivo pode entregar, a esse fenômeno é dado o nome de rendimento, que é calculado através da razão entre a potência máxima e a potência de luz monocromática que incide na célua em mW/cm$^2$ e *A* equivale a área ativa da célula solar, sendo 6,25 cm$^2$.

$$\eta = \frac{J_{SC}\ V_{OC}\ FF}{P_{in}}\ \ x\ \ 100 \qquad (6)$$

Para a realização dos ensaios J x V e obtenção da curva característica da mesma, foram utilizados o multipotenciostato e o solarímetro a fim de excitar o fotoanodo para o acontecimento do efeito fotoelétrico sobre as células de extrato de casca de *Annona squamosa, Malus domestica* e *Musa*. Podemos ver pela Figura 3.23 o melhor comportamento das células cujas construções foram à base de extratos co-sensibilizados, sendo a DSSC AB 1:3 a célula com o melhor resultado, se aproximando do gráfico ideal, o que denota que a potência máxima obtida se apresenta maior que as demais. Em seguida, observa-se a célula BC 1:3, seguida por AC 1:3 e, por último, a célula cuja sensibilização foi feita por um corante simples, mostrando a vantagem ao se mixar corantes para sensibilização, incrementando a absorção espectral da camada ativa.

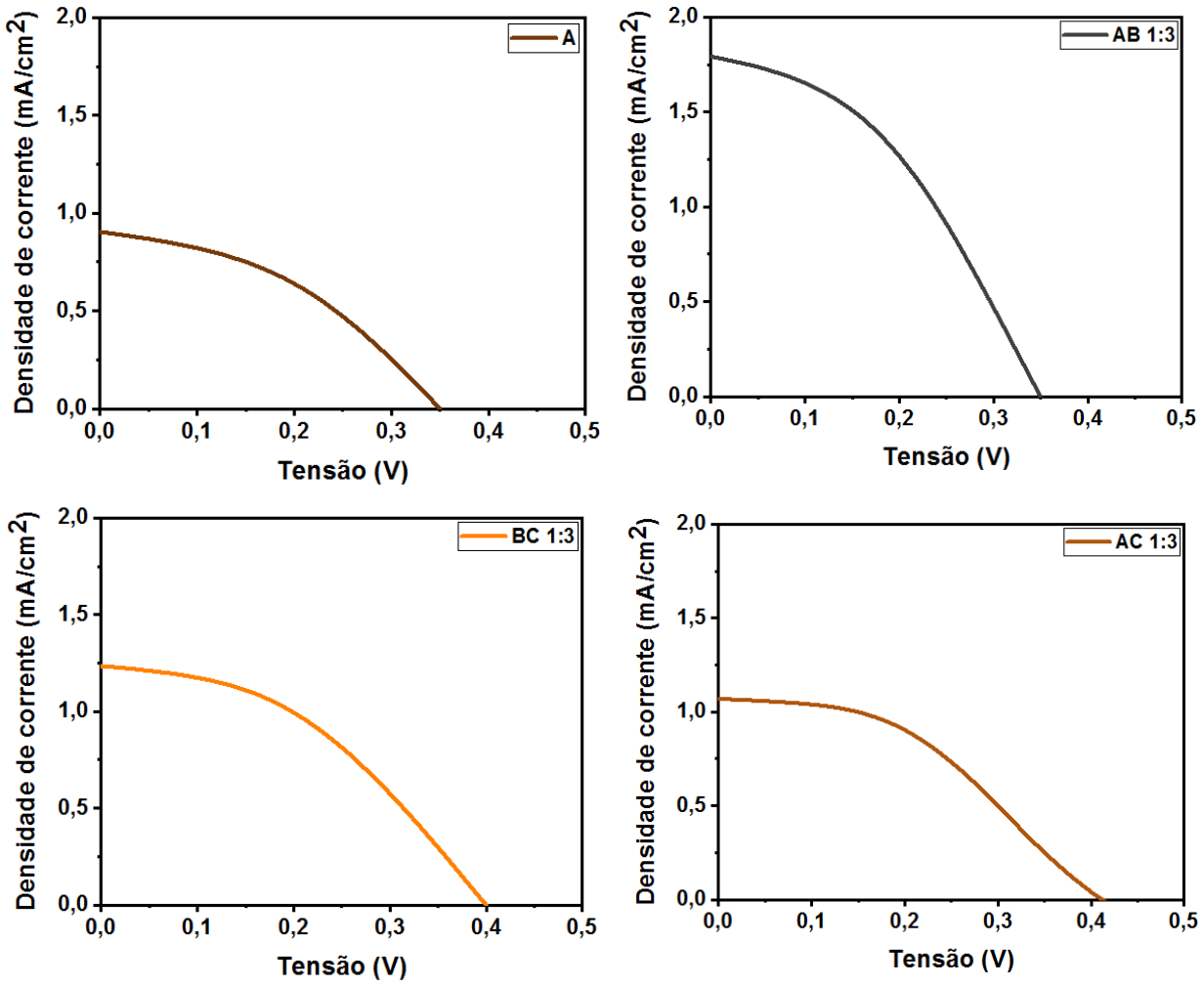



**Figura 3.23** Curvas I x V dos corantes de: *Annona squamosa* (A); AB 1:3; BC 1:3 e AC 1:3.

### 3.3.3 – Curva de Potência

A potência máxima de saída (Pmax) é adquirida escolhendo um ponto determinado experimentalmente da curva (J – V) correspondente à qual o produto da corrente (Jmax) e potencial (Vmax) fornece o valor máximo. E este ponto de operação depende da impedância do circuito externo que está conectado à célula [39, 73], visto na Figura 3.24.

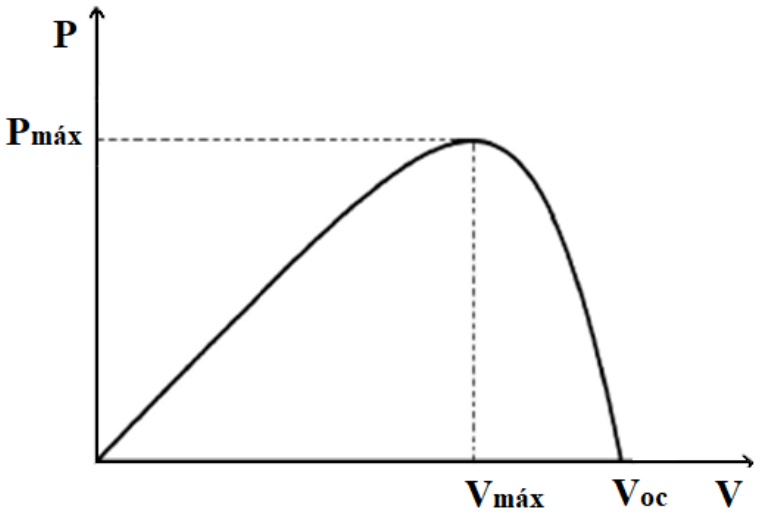



**Figura 3.24** Representação da potência máxima ideal gerada na célula em função de sua tensão [36] [69].

Células provenientes dos corantes de Fruta do Conde, Maçã e Banana foram clasificadas de acordo com suas curvas experimentais P x V. Similarmente ao gráfico de I x V, os gráficos do potencial elétrico se encontram nas respectivas ordens de visualização. Pode-se observar que as curvas geradas através da co-sensibilização no percentual de concentração de volume de 25%:75% foram as que obtiveram os melhores parâmetros para desenvolvimento de energa elétrica por meio destas DSSCs. O comportamento da curva potencial das células construídas neste trabalho é descrito abaixo, na Figura 3.25.

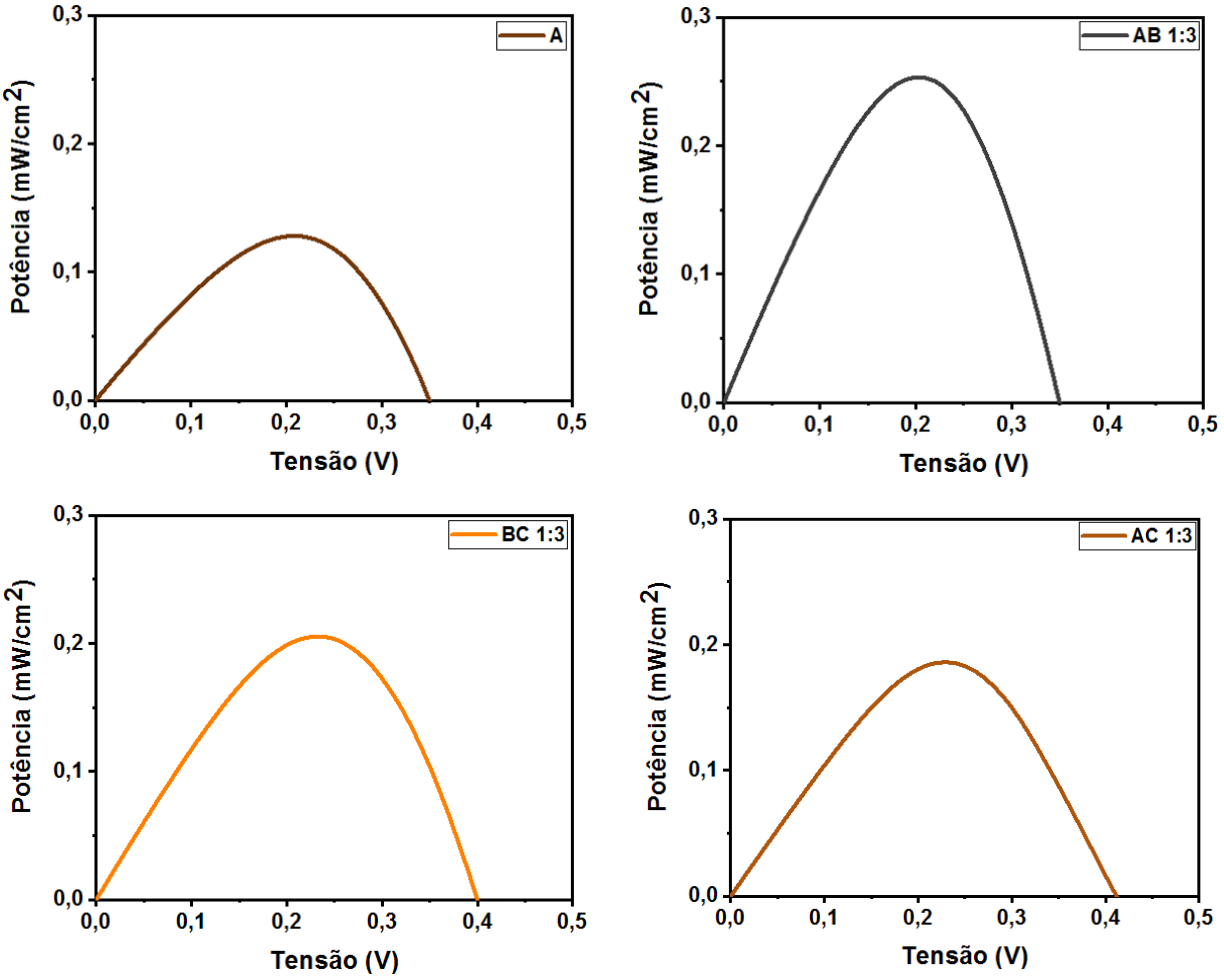



**Figura 3.25** Curvas P x V dos corantes de: *Annona squamosa* (A); AB 1:3; BC 1:3 e AC 1:3.

A Figura 3.26 mostra a confrontação dos parâmetros de desempenho fotovoltaico entre as diferentes co-sensibilizações realizadas e, também, comparando-as com os corantes simples anteriormente feitos. A análise UV denotou um melhor comportamento das células na concentração percentual de volume 25%:75% ou 1:3. É possível observar que as DSSCs fabricadas pelo método de co-sensibilização obtiveram resultados melhores do que as fabricadas com um corante simples. As eficiências para as variações híbridas feitas na concentração percentual de volume 1:3, além da análise de outros parâmetros como FF, $V_{oc}$, $J_{sc}$, $P_{max}$ e eficiência das células construídas pelo método de sensibilização de um corante simples também são mostradas abaixo.

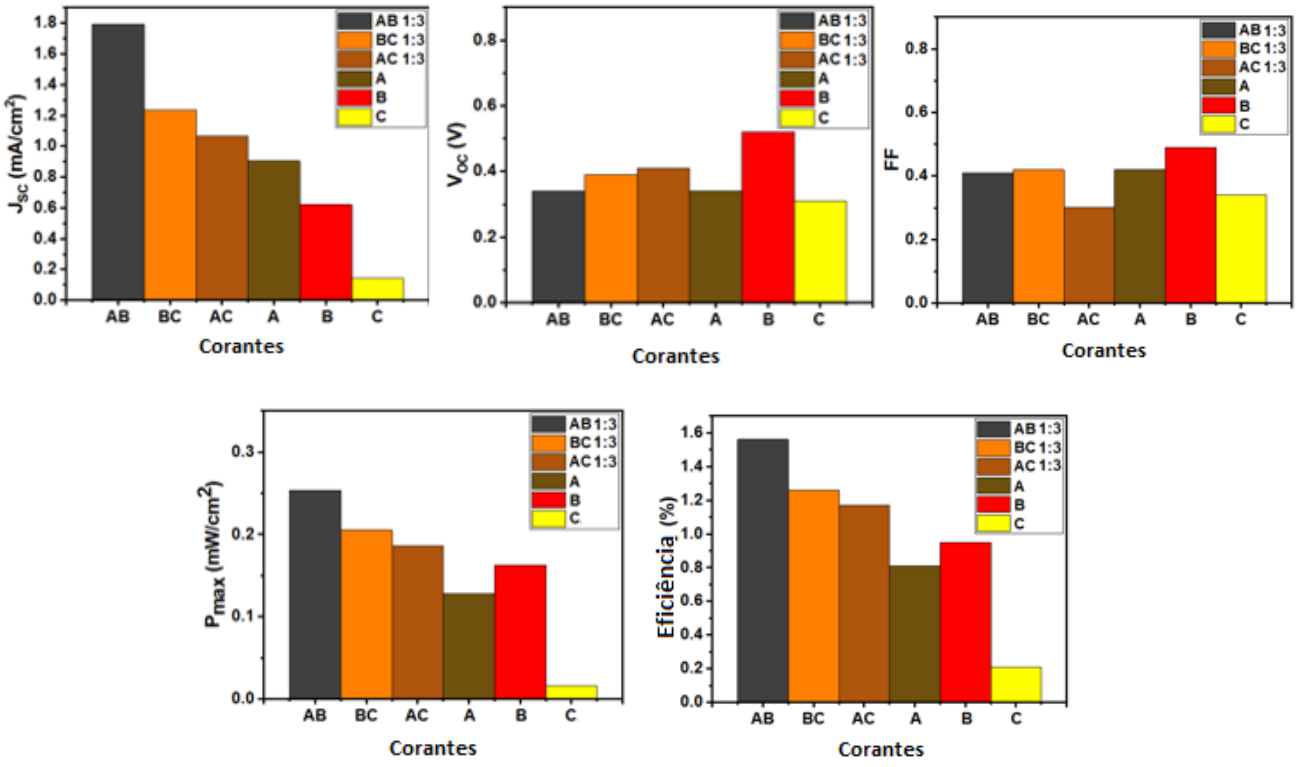



**Figura 3.26** Parâmetros Fotovoltaicos Jsc; Voc; FF; Pmax e Rendimento.

A Tabela 4 elucida as características fotovoltaicas assimiladas para as DSSCs fabricadas nesse estudo utilizando-se corantes naturais extraídos de três frutos distintos como coletores de radiação solar, são eles: *Annona squamosa, Malus domestica e Musa*. É notável a superioridade de eficiência dos sensibilizadores mistos em comparação com a Fruta do Conde feita de maneira singular.

**Tabela 4** Resultados encontrados para os parâmetros fotoeletroquímicos das DSSC's realizadas neste trabalho

| Concentração | $J_{sc}$ (mA/cm2) | $V_{oc}$ (V) | FF | η(%) |
|---|---|---|---|---|
| A | 0,904 | 0,34 | 0,42 | 0,81 |
| AB 1:3 | 1,792 | 0,34 | 0,41 | 1,56 |
| BC 1:3 | 1,234 | 0,39 | 0,42 | 1,26 |
| AC 1:3 | 1,065 | 0,41 | 0,43 | 1,17 |

A Tabela 5 exibe as eficiências de conversão e o desempenho fotovoltaico de uma gama de corantes naturais presentes na literatura. A maior eficiência de conversão de energia nesse estudo foi alcançada com AB–1:3 *ou Annona squamosa:Malus domestica* 25%:75% sendo 1.56% de PCE. Os corantes naturais estudados, adsorvidos na superfície do $TiO_2$, absorvem a luz visível e promovem a transferência de elétrons através da interface corante/semicondutor. Tais resultados mostram que os co-sensibilizadores são de fato promissores na atuação em DSSCs.

**Tabela 5** Comparação dos parâmetros fotoeletroquímicos encontrados nas DSSC's realizadas neste trabalho (indicado com *) com a literatura

| Corantes | Concentração | Jsc (mA/cm$^2$) | $V_{oc}$ (V) | FF | η (%) | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ***Annona squamosa*** | A | 0,904 | 0,34 | 0,42 | 0,81 | [*] |
| ***Malus domestica*** | B | 0,62 | 0,52 | 0,49 | 0,95 | [74] |
| ***Musa*** | C | 0,14 | 0,31 | 0,34 | 0,10 | [74] |
| **Musa** | - | 0,28 | 0,61 | 0,43 | 0,21 | [75] |
| **Malus** | - | 0,13 | 0,64 | 0,41 | 0,42 | [76] |
| **Black cherry:Carica papaya** | BP 1:3 | 1,83 | 0,44 | 0,58 | 0,46 | [77] |
| **Wormwood:Purple-Cabbage** | W-PC 1:3 | 2,01 | 0,58 | 0,52 | 0,61 | [78] |
| ***Annona squamosa:Malus domestica*** | AB 1:3 | 1,792 | 0,34 | 0,41 | 1,56 | [*] |
| ***Malus domestica:Musa*** | BC 1:3 | 1,234 | 0,39 | 0,42 | 1,26 | [*] |
| ***Annona squamosa:Musa*** | AC 1:3 | 1,065 | 0,41 | 0,43 | 1,17 | [*] |

Nota-se na Tabela 5, que resultado obtidos para o corante de *Annona Squamosa* alcançou um patamar de eficiência maior que alguns dos corantes simples presentes na literatura, como *Musa* em [74] e [75] e *Malus domestica* em [76], porém o rendimento da célula de maçã feita em [74] é superior ao resultado alcançado nesta pesquisa.

Verifica-se dos resultados obtidos na Tabela 5 que os PCE dos sensibilizadores feitos de modo híbrido, com co-sensibilização alcançaram maiores patamares de eficiência alcançados pelas células fabricadas no LaFEA. As células construídas através da mixagem de corantes alcançaram um patamar de eficiência maior em relação à algumas células previamente feitas na literatura através de co-sensibilização, como em [77] e [78].

# Capítulo 4 – Conclusão e Trabalhos Futuros

Este trabalho alcançou bons resultados através da co-sensibilização para a coleta da radiação solar feita nas DSSCs. As caracterizações e análises estruturais e morfológicas realizadas constataram nanopartículas de $TiO_2$ e Pt bem distribuidas. As análises estruturais mostraram que o método de deposição *spin coating* foi bem aplicado nos fotoanodos, resultando em filmes homogêneos e com boa rugosidade, como puderam ser avaliados através das imagens geradas pelo Microscópio de Força Atômica (AFM) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Outros fatores acarretaram um desenvolvimento notável na eficiência do presente estudo, tais como: a) a deposição da solução anódica através da técnica de *spin coating,* que melhora de maneira considerável o espalhamento da solução de $TiO_2$ na superfície do eletrodo; b) um controle rigoroso nos processos de aquecimento e resfriamento, pois a temperatura correta nas etapas de recozimento é fundamental para uma boa formação superficial dos substratos; c) o uso da técnica de co-sensibilização, aumentando o espectro de absorção com a mixagem de corantes naturais;

Os resultados indicam que o aumento do espectro de absorção influencia diretamente em uma melhora na adsorção da camada ativa, tal como a geração de elétrons fotoexitados. Espera-se também que a eficiência das células seja ainda mais incrementada mediante a alteração de outros processos na construção, como a adição de outros compósitos no elétrólito, além de modificações pertinentes na morfologia dos eletrodos. Sendo assim, célulares solares sensibilizadas por corantes orgânicos ou DSSCs são um caminho futuroso para a produção de energia elétrica para os próximos anos. Vale ressaltar que as análises estruturais não denotaram altos índices de irregularidades superficiais, o que atesta uma boa deposição dos materiais.

A presença de moléculas de antocianina nos extratos foi investigada opticamente e confirmada por FTIR e UV-Vis. Resultados de UV-próximo mostraram que a absorção é maior para AB 1:3, em comparação com outras amostras, o mesmo se nota na caracterização eletroquímica.

Em patamares de igualdade, houve o confrontamento entre densidade de curto-circuito, tensão de circuito aberto, fator de preenchimento e eficiência das células solares construídas com outras previamente realizadas na bibliografia. O corante de *Annona squamosa* (A) foi usado pela primeira vez na literatura e alcançou resultados satisfatórios nesse estudo, com valores de Tensão de Circuito Aberto ($V_{OC}$), Corrente de Curto-circuito ($I_{SC}$), Fator de Preenchimento (FF) e rendimento ($\eta$) de 0,34 V, 0,9 mA, 0,42 e 0.81%, respectivamente. Em todos os testes feitos usando-se a combinação dos sensibilizadores,

houve uma melhora significativa do PCE, os melhores resultados nesse estudo foram alcançados com a co-sensibilização feita entre Fruta do conde e Maçã (AB), na proporção percentual de volume 25:75, obtendo como resultados de Tensão de Circuito Aberto ($V_{OC}$), Corrente de Curto-circuito ($I_{SC}$), Fator de Preenchimento (FF) e rendimento ($\eta$) os valores de 0,34 V, 1,79 mA, 0,41, e 1,56%, respectivamente. Tivemos como rendimento nas outras células co-sensibilizadas um PCE em BC 1:3 = 1.26% e AC 1:3 = 1.17%, enquanto nos corantes individuais Maçã (B) e Banana (C), 0.95% e 0.10% respectivamente, o que denota a vantagem ao se utilizar a mixagem de corantes naturais.

Além disso, para os corantes co-sensibilizados como fotossensibilizadores encontramos resultados superiores à trabalhos como [77] e [78].

Como trabalhos futuros, pretendemos: (i) estudar corantes com absorções na faixa visível já conhecidas, melhorando as eficiências obtidas; (ii) aperfeiçoar ensaios das impedâncias das células fotovoltaicas; (iii) fabricar células solares sensibilizadas por corante através de novos métodos de deposição de filmes finos, como o sistema de deposição HHV e a técnica de deposição do tipo *sputtering;* (iv) estudar os efeitos da temperatura na estrutura morfológica e superficial das células, com o objetido de otimizar sua produção.

# Referências

[1] WEISS, Manuel; HORN, Jonas; RICHTER, Christoph; SCHLETTWEIN, Derck. *Preparation and characterization of methylammonium tin iodine layers as photovoltaic absorbers. Phys. Status Solid A* 213 (2016), p. 975-981, https://doi.org/10.1002/pssa.201532594

[2] EZIKE, S.C. *Optical properties of copper aluminium diselenide thin films under the influence of ammonium solution as pH adjuster. J. Thin Films Res. 1* (2017), p. 14-16.

[3] EZIKE, S.C; OKOLI, D.N. *Deposition Temperature Effects on $CuAlSe_2$ Compound Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Technique. IOSR J. Appl. Phys.1 (*2012), p. 23-26, https://doi.org/10.9790/4861-0132326

[4] OWUSU, P.A; ASUMADU-SARKODIE, S. *A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. Cogent Eng. 3 (*2016), 1167990, https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1167990

[5] YUN, S; WANG, I; GUO, W; MA, T. *Non-Pt counter electrode catalysts using tantalum oxide for low-cost dye-sensitized solar cells. Solar cells, Electrochem. Commun.* 24 (2012), p. 193-197. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.08.008

[6] GRATZEL, Michael. *Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells.* A*cc. Chem. Res. 42* (2009), p. 1788-1798. https://doi.org/10.1021/ar900141y

[7] AMBATI, R.R; PHANG, S.-M; RAVI, Sarada; ASWATHANARAYANA, R.G. *Astaxanthin: Sources, Extraction, Stability, Biological Activities and Its Commercial Applications-A Review. Mar. Drugs 12* (2014), p. 128-152, https://doi.org/10.3390/md12010128

[8] PLACZEK-POPKO, Top PV market solar cells 2016. Opto-Electronics Review, v. 25 (2017), p. 55-64. https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.03.002

[9] MAGARIL, E.; BREBBIA, C.; KHODOROVSKY, Y. Energy Production and Management in the 21st Century: The Quest for Sustainable Energy. WIT Press, (2014). ISBN 9781845648169. Disponível em: http://books.google.com.br/books?id=2nj4AgAAQBAJ

[10] LUCEÑO-SÁNCHEZ JA; DÍEZ-PASCUAL AM; PEÑA CAPILLA R. Materials for Photovoltaics: State of Art and Recent Developments. International Journal of Molecular Sciences. (2019), p. 20, n. 4. https://doi.org/10.3390/ijms20040976

[11] SAWIN, J. L.; MARTINOF, E; SONNATAG-O'BRIEN, V; MCCRONE, A; ROUSSEL, J; BARNES, D; WELKER, B. Renewables 2010-Global status report, (2014) v. 46, n. 38 p. 164. Disponível em: http://hdl.handle.net/20.500.11822/32291

[12] JAYAWARDENA, KDG Imalka et al. 'Inorganics-in-Organics': recent developments and outlook for 4G polymer solar cells. Nanoscale, (2013), v. 5, n. 18, p. 8411-8427. https://doi.org/10.1039/C3NR02733C

[13] Segunda geração de células. Disponível em https://eletronicadepotencia.com/celula-fotovoltaica. Acessado em janeiro de 2022.

[14] DANEL, Q; PÉRILHON, C; LACOUR, S; PUNOV, P; DANLOS, A. Waste Heat Recovery Applied to a Tractor Engine. Energy Procedia, (2015), v. 74, p. 331-343. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.622

[15] FERNANDES, Silvia Leticia. Desenvolvimento de células solares de perovskita baseadas em filmes de óxidos nanoestruturados. (2016), Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). UNESP. São Paulo, p. 133. Disponível em: http://hdl.handle.net/11449/138929

[16] O'REGAN, Brian; GRÄTZEL, Michael*. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal $TiO_2$ films. Nature*, v. 353, n. 6346 (1991), p. 737.

[17] RYAN, M. PGM HIGHLIGHTS: *Progress in Ruthenium Complexes for Dye Sensitized Solar Cells. Platinum Metals Review*, v. 53, n. 4 (2010), p. 216-218. https://doi.org/10.1595/147106709X475315

[18] HAGFELDT, Anders et al. *Dye-sensitized solar cells. Chemical Reviews*, v. 110, n. 11 (2010), p. 6595-6663. https://doi.org/10.1021/cr900356p

[19] COST, A. Low. *High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal $TiO_2$ Film, Brian O'Reagan and Michael Gräetzel. Nature*, v. 353 (1991), p. 737-746.

[20] 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 (2008), p. 4613-4619. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.090

[21] National renewable energy laboratory. Disponível em www.nrel.gov. Acessado em dezembro de 2021.

[22] 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 (2010), p. 254-267. https://doi.org/10.3390/ijms11010254

[23] 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 (2015), p. 1357-1365. https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150148

[24] TRIHUTOMO, P et al. *Performance Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell- (DSSC-) Based Natural Dyes by Clathrin Protein*. *International journal of photoenergy*. (2019). https://doi.org/10.1155/2019/4384728

[25] PARK, Kyung-Hee; KIM, Tae-Young; PARK, Ju-Young; JIN, En-Mei; YIM, Soon-Ho; CHOI, Do-Young; LEE, Jae-Wook. *Adsorption characteristics of gardenia yellow as natural photosensitizer for dye-sensitized solar cells. Dyes Pigm. 96* (2013), p. 595-601 https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.10.005

[26] OZUOMBA, J.O; OKOLI, L.U; EKPUNOBI, A.J. *The performance and stability of anthocyanin local dye as a photosensitizer for DSSCs. Adv. Appl. Sci. Res.* (2013), p. 60-69

[27] ARADA, R.S; IDHYAVATHI, R.V; SHA, D.U; AVISHANKAR, G.A.R. *An Efficient Method for Extraction of Astaxanthin From Green Alga Haematococcus pluvialis.* (2006), p. 7585—7588

[28] PRABAVATHY, N; SHALINI, S; BALASUNDARAPRABHU, R; VELAUTHAPILLAI, Dhayalan; PRASANNA, S; BALAJI, G; MUTHUKUMARASAMY, N. *Algal buffer layers for enhancing the efficiency ofanthocyanins extracted from rose petals for natural dye-sensitized solar cell (DSSC). Int. J. Energy Res. 2* (2018), p. 790-801

[29] DAI, Shuxi; WU, Yanqiang; SAKAI, Toshio; DU, Zuliang; SAKAI, Hideki; ABE, Masahiko. *Nanostructures by Acid-assisted Hydrothermal Treatment of Hexagonal-structured Nanocrystalline Titania/Cetyltrimethyammonium Bromide Nanoskeleton. Nanoscale Res. Lett. 5* (2010), p. 1829-1835, https://doi.org/10.1007/S11671-010-9720-0

[30] CHIBA, Yasuo; ISLAM, Ashraful; WATANABE, Yuki; KOMIYA, Ryoichi; KOIDE, Naoki; HAN, Liyuan. *Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%. Jpn. J. Appl. Phy. 45* (2006), p. 638-640, https://doi.org/10.1143/JJAP.45.L638

[31] BUSCAINO, Roberto; BAIOCCHI, Claudio; BAROLO, Claudia; MEDANA, Claudio; GRATZEL, Michael; NAZEERUDDIN, Md.K; VISCARDI, Guido. *A mass spectrometric analysis of sensitizer solution used for dye-sensitized solar cell. Inorg. Chim. Acta 361* (2008), p. 798-805, https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.07.016

[32] ISAH, Kasim U; AHMADU, Umar; IDRIS, Adamu; KIMPA, M. Isah; UNO, Uno E; NDAMITSO, M.M; ALU, Noble. *Betalain pigments as natural photosensitizers for dye-*

*sensitized solar cells: the effect of dye pH on the photoelectric parameters. Int. Lett. Chem. Phys. Astron.3* (2014), p. 1-5. https://doi.org/10.1007/s40243-014-0039-0

[33] GUERIN, Martin; HUNTLEY, Mark E; OLAIZOLA, Miguel. *Haematococcus astaxanthin: applications for human health and nutrition. Trends Biotechnol. 21* (2003), p. 210-216, https://doi.org/10.1016/S0167-7799(03)00078-7

[34] HARAYADI, Asful; SWASONO, M. Aby; AUGUSTY, A. Cornelia. *Combination of Dragon Fruit, Hibiscus and Bitterleaf as Dye Sensitizer to Increase Efficiency of DSSC. Int. J. Adv. Sci. Eng. Inform. Tech.7* (2017), p. 936-942, https://doi.org/10.18517/ijaseit.7.3.2445

[35] ROSLAN, N. et al. *Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) greenhouse shading: New insights for solar radiation manipulation. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 92 (2018), p. 171-186. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.095

[36] FERREIRA, F.C. et al. *Photoelectric performance evaluation of DSSCs using the dye extracted from different color petals of Leucanthemum vulgare flowers as novel sensitizers. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 233 (2020), p. 118198. https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118198

[37] SAMPAIO, D. M., THIRUMAL E. and DE BARROS, A. L. F., *The effect of photo-anode surface morphology and gel-polymer electrolyte on dye-sensitized solar cells with natural dyes, Journal of Materials Science, Materials in Electronics*, v. 1 (2016), p. 1-9. https://doi.org/10.1007/s10854-016-5066-4

[38] EZIKE, S.C. *Effect of Concentration Variation on Optical and Structural Properties of $TiO_2$ Thin Films. J. Mod. Mater. 7* (2020), p. 1-6, https://doi.org/10.21467/jmm.7.1.1-6

[39] FERREIRA, B. C. et al. *Influence of nanostructured $TiO_2$ film thickness in dye-sensitized solar cells using naturally extracted dye from Thunbergia erecta flowers as a photosensitizer. Optical Materials,* v. 86 (2018), p. 239-246. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.10.016

[40] YILDIZ, Z. K. et al. *Enhancement of efficiency of natural and organic dye sensitized solar cells using thin film $TiO_2$ photoanodes fabricated by spin-coating. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 368 (2019), p. 23-29. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.09.018

[41] MAHMOUD, A.M.A-A. et al. *Natural dye extracted from Pandannus amaryllifolius leaves as sensitizer in fabrication of dye-sensitized solar cells. Int. J. Electrochem. Sci. 12* (2017), p. 747-761. https://doi.org/10.20964/2017.01.56

[42] GU, P; YANG, D; ZHU, X; SUN, H; WANGYANG, P; TIAN, J.Li. *Influence of electrolyte proportion on the performance of dye-sensitized solar cells. AIP Adv. 7* (2017), p. 105219. https://doi.org/10.1063/1.5000564

[43] MEYER, Gerhard; AMER, Nabil M. *Novel optical approach to atomic force microscopy Applied physics letters, v. 53, n.* 12 (1988), p. 1045-1047. https://doi.org/10.1063/1.100061

[44] DONG, Wan; YANG, Lizhen; MENG, Tao; CHEN, Qiang. *Dye adsorption on atomic layer deposited aluminum oxides for tin-oxide-based dye sensitized solar cells. Surf. Coat. Technol. 276* (2015), p.116–120. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.057

[45] SHANMUGAM, Vinoth et al. *Performance of dye-sensitized solar cells fabricated with extracts from fruits of ivy gourd and flowers of red frangipani as sensitizers. Spectrochim. Acta A 104* (2013), p. 35–40. https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.11.098

[46] GOMEZ-ORTIZ, N.M. et al. *Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94* (2010), p. 40–44. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.05.013

[47] KREBS, Frederik C. *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93* (2009), p. 394–412. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004

[48] DENG, X; XIONG F; LI, X. *et al. Application of atomic force microscopy in cancer research. J Nanobiotechnol*, v.16**,** p**.**102 (2018). https://doi.org/10.1186/s12951-018-0428-0

[49] MUDULI, Subas et al. *$TiO_2$–Au plasmonic nanocomposite for enhanced dye-sensitized solar cell (DSSC) performance. Solar Energy*, v. 86, n. 5 (2012), p. 1428-1434. https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.02.002

[50] KUMAR, K. Deva Arun et al. *Evaluation of the physical, optical, and electrical properties of SnO2: F thin films prepared by nebulized spray pyrolysis for optoelectronics. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 5 (2018), p. 3648-3656. https://doi.org/10.1007/s10854-017-8295-2

[51] 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 (2019), p. 2893-2902. https://doi.org/10.1007/s11581-018-2753-6

[52] Fu-Yun Zhu *et al*. *3D nanostructure reconstruction based on the SEM imaging principle, and applications. Nanotechnology,* (2014) v.25, n.18. http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/25/18/185705

[53] AL-ALWANI, MAM; LUDIN, N.A; MOHAMAD, A.B; KADHUM, A.A.H; BAABBAD, M.M; SOPIAN, K. *Optimization of dye extraction from Cordyline fruticosa via response surface methodology to produce a natural sensitizer for dye-sensitized solar cells. Results Phys 6* (2016), p. 520-529. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.08.013

[54] POLO, André Sarto. et al. *Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells. Coord. Chem. Rev. 248* (2004), p. 1343–1361. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.04.013

[55] WELCH, C.R; WUB, Q; SIMON, J.E. *Recent Advances in Anthocyanin Analysis and Characterization. Curr Anal Chem 4* (2008), p. 75-101. https://doi.org/10.2174/157341108784587795

[56] NAN, H; SHEN, H-P; WANG, G; XIE, S-D; YANG, G-J; LIN, H. *Studies on the optical and photoelectric properties of anthocyanin and chlorophyll as natural co-sensitizers in dye sensitized solar cell. Opt Mater 73* (2017), p. 172-178. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.036

[57] SUWANNARUANG, T; RIVERA, K.K.P; NERAMITTAGAPONG, A; WANTALA, K. *Effects of hydrothermal temperature and time on uncalcined TiO2 synthesis for reactive red 120 photocatalytic degradation. Surf Coat Technol. 271* (2015), p. 192–200. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.041

[58] LIMA, Michelle. *Caracterização parcial dos produtos de eletrooxidação do dipiridamol em acetonitrila e em meio aquoso ácido*. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. https://doi.org/10.11606/D.75.2008.tde-20062008-144537

[59] MAURYA, Ishwar Chandra; SRIVASTAVA, Pankaj; BAHADUR, Lal. *Dye-sensitized solar cell using extract from petals of male flowers Luffa cylindrica L. as a natural sensitizer. Optical Materials*, v. 52 (2016), p. 150-156. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.12.016

[60] HAO, S; WU, J; HUANG, Y; LIN, J. *Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. Sol Energy Mater Sol Cells 80* (2006), p. 209–214. https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.05.009

[61] BYAMUKAMA, R et al. *Anthocyanins from ornamental flowers of red frangipani, Plumeria rubra. Sci. Hortic. 129* (2011), p. 840–843. https://doi.org/10.1016/j.scienta.2011.03.053

[62] MOZAFFARI, S.A; SAEIDI, M; RAHMANIAN, R. *Photoelectric characterization of fabricated dye-sensitized solar cell using dye extracted from red Siahkooti fruit as natural sensitizer. Spectrochim Acta Part A 142* (2015), p. 226–231. https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.003

[63] FERNANDO, J.M.R.C; SENADERA, G.K.R. *Natural anthocyanins as photosensitizers for dye-sensitized solar devices. Curr. Sci. 95* (2008), p. 663–666. https://www.jstor.org/stable/24102808

[64] LI, Lin et al. *Double-layered NiO photocathodes for p-type DSSCs with record IPCE. Advanced Materials*, v. 22, n. 15 (2010), p. 1759-1762. https://doi.org/10.1002/adma.200903151

[65] MÖBUS, Günter; INKSON, Beverley J. *Nanoscale tomography in materials science. Materials Today*, v. 10, n. 12 (2007), p. 18-25. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70304-8

[66] YEHEZKIEL, S. K. et al*. Isolation and Optical Properties of Natural Pigments from Purple Mangosteen Peels.* IOP Conf. (2020), Ser.: Mater. Sci. Eng. 833012018. http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/833/1/012018

[67] JOSE, R; THAVASI, V; RAMAKRISHNA, S. *Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells. J Am Ceram Soc 92* (2009), p. 289–301. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02870.x

[68] ANGELIS, F.D; FANTACCI, S; SELLONI, A; GRATZEL, M; NAZEERUDDIN, M.K. *Influence of the Sensitizer Adsorption Mode on the Open-Circuit Potential of Dye-Sensitized Solar Cells. Nano Lett 7* (2007), p. 3189–3195. https://doi.org/10.1021/nl071835b

[69] LANGEMAAT, J. Van; PARK, N.G; FRANK, A.J. *Influence of Electrical Potential Distribution, Charge Transport, and Recombination on the Photopotential and Photocurrent Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Nanocrystalline $TiO_2$ Solar Cells: A Study by Electrical Impedance and Optical Modulation Techniques. J. Phys. Chem. B 104 (2000*), p. *2044–2052*. https://doi.org/10.1021/jp993172v

[70] FABREGAT-SANTIAGO, F; BISQUERT, J; PALOMARES, E; OTERO, I; KUANG, D; ZAKEERUDDIN, S.M; GRATZEL, M. *Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids. J. Phys. Chem. C 111* (2007), p. 6550–6560. https://doi.org/10.1021/jp066178a

[71] SARKER, Subrata; SEO, HYUN Woo; KIM, Dong Min. *Electrochemical impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells with thermally degraded N719 loaded TiO2. Chemical Physics Letters*, v. 585 (2013), p. 193-197. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.101

[72] WANG, Q. et al. *Electrochemical Impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 31, p. 14945–14953, 2005. PMID: 6852893.

[73] PARTHASARATHY, Arvind et al. The platinum microelectrode/Nafion interface: an electrochemical impedance spectroscopic analysis of oxygen reduction kinetics and Nafion characteristics. Journal of the Electrochemical Society, v. 139, n. 6 (1992), p. 1634-1641.

[74] CONCEIÇÃO, L. R. B; BARROS, A.L.F. de; BABU, Rajendran S; FERREIRA, B. C; F. M. M. dos Santos, F. C. Ferreira. *Manufacturing solar cells sensitized by organic dyes: Malus Domestica.* (2019) International symposium on innovation and technology held at Bahia, Brazil.

[75] EKA, C. P; YULIARTO, B; SUYATMAN, S. *Performance of natural carotenoids from Musa aromatica and Citrus medica var Lemon as photosensitizers for dye-sensitized solar cells with TiO2 nanoparticle. In Advanced Materials Research* (2013) Vol. 789, p. 167-170. Trans Tech Publications. DOI: 10.4028 / www.scientific.net / AMR.789.167

[76] EL-REFI, Kamal S. Dye-Sensitized Solar Cells Using $TiO_2$ as a Semiconducting Layer, 2013. Tese de Doutorado. Universidade Islâmica de Gaza. http://hdl.handle.net/20.500.12358/21480

[77] AMARACHUKWU N. Ossai; et al. *Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells-based Carica papaya leaf and black cherry fruit co-sensitizers. Chemical Physics Impact*, 2021. https://doi.org/10.1016/j.chphi.2021.100024

[78] Ho Chang; et al. Characterization of Natural Dye Extracted from Wormwood and Purple Cabbage for Dye-Sensitized Solar Cells. International Journal of Photoenergy, 2013. http://dx.doi.org/10.1155/2013/159502