



Universidade Federal  
de São João del-Rei

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI  
Departamento de Química, Biotecnologia e  
Engenharia de Bioprocessos (DQBIO)  
Campus Alto Paraopeba, Rodovia MG 443,  
KM 7 Ouro Branco- MG CEP 36420-000  
Tel: (31) 3749-7300  
e-mail: [ppgmq@ufsj.edu.br](mailto:ppgmq@ufsj.edu.br)



**PROGRAMA  
DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MULTICÊNTRICO  
EM QUÍMICA  
DE MINAS GERAIS**

---

## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

BRUNO LEUZINGER DA SILVA

### **DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES FLEXÍVEIS SENSIBILIZADAS POR CORANTES NATURAIS, A BASE DE $V_2O_5$ , VIA SOL-GEL, E POLIANILINA.**

OURO BRANCO – MG

2018



Universidade Federal  
de São João del-Rei

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI  
Departamento de Química, Biotecnologia e  
Engenharia de Bioprocessos (DQBIO)  
Campus Alto Paraopeba, Rodovia MG 443,  
KM 7 Ouro Branco- MG CEP 36420-000  
Tel: (31) 3749-7300  
e-mail: [ppgmq@ufsj.edu.br](mailto:ppgmq@ufsj.edu.br)



**PROGRAMA  
DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MULTICÊNTRICO  
EM QUÍMICA  
DE MINAS GERAIS**

BRUNO LEUZINGER DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES FLEXÍVEIS  
SENSIBILIZADAS POR CORANTES NATURAIS, A BASE DE  $V_2O_5$ ,  
VIA SOL-GEL, E POLIANILINA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade Federal de São João del-Rei, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Elidia Maria Guerra

OURO BRANCO-MG

2018

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)  
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586d Silva, Bruno Leuzinger da.  
DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES FLEXÍVEIS  
SENSIBILIZADAS POR CORANTES NATURAIS, A BASE DE  
V2O5, VIA SOL-GEL, E POLIANILINA. / Bruno Leuzinger  
da Silva ; orientadora Elídia Maria Guerra. -- Ouro  
Branco, 2018.  
67 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação  
Multicêntrico em Química de Minas Gerais) --  
Universidade Federal de São João del-Rei, 2018.

1. DSSC. 2. pentóxido de vanádio. 3. polianilina.  
4. sol-gel. I. Guerra, Elídia Maria, orient. II.  
Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI  
Departamento de Ciências Naturais  
Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74 –  
Fábricas, São João del-Rei – MG CEP 36301-160  
Secretaria: Sala A-2.17 Tel.: (32) 3379-5143  
E-mail: ppgmq@ufs.edu.br



PROGRAMA  
DE PÓS-GRADUAÇÃO  
MULTICÊNTRICO  
EM QUÍMICA  
DE MINAS GERAIS

Ouro Branco, 30 de julho de 2018.

A dissertação “**Desenvolvimento de células solares flexíveis sensibilizadas por corantes naturais, a base de  $V_2O_5$ , via sol-gel, e polianilina**”, elaborada por **Bruno Leuzinger da Silva** e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora, foi aceita pelo Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, da Universidade Federal de São João del-Rei como requisito parcial à obtenção do título de

### MESTRE EM QUÍMICA

#### BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Elidia Maria Guerra  
(Orientadora)

Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon – UFSJ

Prof. Dra. Hellen Daniel Rezende Calado - UFMG

*A minha mãe Amália, pelo apoio incondicional, amor,  
conselhos e por sempre me colocar em primeiro lugar.*

*Ao meu pai Cláudio, pelo amor e carinho.*

*Ao meu irmão Rafael, pelo amor e amizade.*

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre estar à frente de tudo, guiando meus passos e iluminando meu caminho.

A Profa. Elidia Maria Guerra, pela orientação, confiança, amizade e incentivo a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dane Tadeu Dane Tadeu Cestarolli, pela ajuda, motivação e por todo apoio.

Ao Prof. Rodrigo Fernando Bianchi e ao seu grupo de pesquisa, por abrir as portas de seu laboratório e por toda ajuda na realização das análises.

Ao Prof. Marco Antônio Schiavon e ao seu grupo de pesquisa, pelos ensinamentos e por permitir o uso de seu laboratório.

Ao Prof. Vagner Fernandes Knupp pela ajuda na realização dos espectros de UV-Vis.

Ao Prof. Marcelo Siqueira Valle e a Joana d'Arc Longatti Silva por toda ajuda e suporte.

A Universidade Federal de São João del-Rei e a todos os funcionários, pela oportunidade de realizar o trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais pela oportunidade e pelo suporte.

As técnicas Giceli e Francislaine e o funcionário Miguel, por toda ajuda e apoio.

Aos companheiros de laboratório (Guilherme, Samira, Mariana, Flávia, Elísio, Vinícius, Aline, Rafaela, Renata e Lorayne) por toda ajuda e amizade.

Aos meus pais, Amália e Cláudio, ao meu irmão Rafael e ao Carlos, pela amizade, amor, confiança, incentivo e apoio.

Aos meus primos e tias que sempre estiveram do meu lado e me apoiaram.

Aos meus amigos que sempre fazem meus dias mais felizes.

## Resumo

A energia solar fotovoltaica é uma forma direta de produção de energia elétrica a partir da radiação solar. Apesar desse tipo de energia se encontrar em crescimento, ainda são necessários diversos esforços para que se torne mais competitiva no mercado. A terceira geração de células solares, principalmente as células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs), surge com intuito de baratear essa tecnologia, apresentando um menor custo de fabricação, a possibilidade de aplicações flexíveis e uma grande variedade de *designs*. Diante disso, o trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de células solares flexíveis sensibilizadas por corantes naturais, empregando um novo tipo de fotoânodo, baseado em pentóxido de vanádio e utilizando a polianilina como contraeletrodo. Para isso, o pentóxido de vanádio foi sintetizado pela via sol-gel, a polianilina foi sintetizada por processo eletroquímico e os corantes foram extraídos das frutas: amora, ameixa, beterraba e morango. As análises de difração de raios X evidenciaram a estrutura lamelar do  $V_2O_5$  e a cristalinidade da polianilina, que ajuda no mecanismo de transporte de elétrons na célula solar. Os espectros de infravermelho confirmaram principalmente a presença de água estrutural entre as lamelas do  $V_2O_5$ . Por meio da espectroscopia na região do ultravioleta-visível foi possível calcular o *bandgap* de cada material e observar a faixa de absorção deles. Os níveis de energia dos orbitais de fronteira, HOMO e LUMO foram calculados por meio da voltametria cíclica. Com base nesse cálculo, foi possível observar que os corantes obtidos possuem os níveis de energia de seu LUMO maiores que o nível de energia da banda de condução do  $V_2O_5$ , tornando a injeção de elétrons dos corantes para o  $V_2O_5$ , termodinamicamente favorável. Por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura, foi possível verificar que o  $V_2O_5$  apresentou uma superfície rugosa e ausente de poros. A maior eficiência de conversão energética foi observada na célula solar fabricada com o corante de amora ( $\eta = 1,026\%$ ). Já a menor eficiência foi observada na célula desenvolvida com corante de ameixa ( $\eta = 0,013\%$ ), por apresentar maior *bandgap* e menor absorção no espectro visível. Com base no trabalho realizado, foi possível observar que o  $V_2O_5$  pode ser utilizado no fotoânodo, para aplicações em células solares.

**Palavras-chave:** DSSC; pentóxido de vanádio; polianilina; Sol-gel.

## Abstract

Photovoltaic solar energy is a direct way of producing electricity from solar radiation. Although this type of energy is growing, several efforts are still needed to make it more competitive in the market. The third generation of solar cells, mainly dye-sensitized solar cells (DSSCs), are designed to make this technology cheaper, offering a lower manufacturing cost, flexible applications and a wide variety of designs. The objective of this work was to develop flexible solar cells sensitized by natural dyes using a new type of photoanode based on vanadium pentoxide and using polyaniline as counter electrode. Thus, the vanadium pentoxide was synthesized via sol-gel method, the polyaniline was synthesized by electrochemical process and the dyes were extracted from fruits: blackberry, plum, beet and strawberry. The X-ray diffraction analyzes showed the lamellar structure of  $V_2O_5$  and the crystallinity of polyaniline, which helps in the electronic transport mechanism in the solar cell. Infrared spectra confirmed structural water presence between the  $V_2O_5$  planes. Through the ultraviolet-visible spectroscopy, was possible to calculate the material bandgap energy and verify their absorption range. The frontier orbitals energy levels, HOMO and LUMO were calculated through cyclic voltammetry. It was possible to confirm that the dyes had the LUMO energy levels greater than the energy level of  $V_2O_5$  conduction band, making the electron injection of dyes into  $V_2O_5$  thermodynamically favorable. Through scanning electron microscopy, was possible to verify that  $V_2O_5$  presented rough surface and no pores. The higher energy conversion efficiency was observed in the solar cell made with blackberry dye ( $\eta = 1,026\%$ ). The lower efficiency was observed in the cell developed with plum dye ( $\eta = 0,013\%$ ), because it presented higher bandgap and lower absorption in the visible spectrum. Based on this work can be concluded that  $V_2O_5$  can be used in the photoanode, for applications in solar cells.

Keywords: DSSC; vanadium pentoxide; polyaniline; Sol-gel.



## LISTA DE ABREVIACOES E SMBOLOS

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\eta$  – Eficincia

$\Omega$  - Ohm

$h$  - Constante de Planck

$\nu$  – Frequncia

**AM** – *Air mass*: massa de ar

**CE** – Contraeletrodo

**CdTe** - Telureto de cádmio

**DRX** – Difraco de raios X

**DSSC** - *Dye-sensitized solar cell*: Célula solar sensibilizada por corante

$E_{gap}$  – Energia do *bandgap*

eV – Elétron-Volt

**FF** – Fator de preenchimento

**FTIR** - *Fourier-transform infrared spectroscopy*: Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier

**FTO** - *Fluorine doped Tin Oxide*: Oxido de estanho dopado com flúor

**HOMO** - *Highest occupied molecular orbital*: Orbital molecular ocupado de maior energia

**HVO<sub>3</sub>** – cido vandico

I<sup>-</sup> - Iodeto

I<sub>2</sub> – Iodo

I<sub>3</sub><sup>-</sup> - Triiodeto

**ITO** – *Indium Tin Oxide*: xido de ndo e estanho

**J<sub>sc</sub>** – Densidade de corrente de curto circuito

**LUMO** - *Lowest unoccupied molecular orbital*: Orbital molecular desocupado de menor energia

**MEV** - Microscopia eletrônica de varredura

**N3** - cis-bis(isothiocyanato)bis(2,20-bipyridyl-4,40-dicarboxylato)-ruthenium(II)

**NHE** – *Normal hydrogen electrode*: Eletrodo normal de hidrogênio

**NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>** – Metavanadato de amônio

**Os** – Ósmio

**PAni** – Polianilina

**PET** - Polietileno tereftalato

**Ru** – Rutênio

**SCE** - *saturated calomel electrode*: eletrodo de calomelano saturado

**TBAI** - Iodeto de tetrabutilamonio

**TCO** - *Transparent conducting oxide*: Óxido transparente condutor

**TiO<sub>2</sub>** – Dióxido de titânio

**TW** – Terawatt

**UV-Vis** – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

**V<sub>oc</sub>** – Potencial de circuito aberto

**VC** – Voltametria cíclica

**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** – Pentóxido de vanádio

**Wp** – Watt-pico

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Número de publicações por tópico ao longo dos anos com a pesquisa “dye sensitized solar cell”, na base de dados da Web of Science.....	19
<b>Figura 2.</b> Esquema da DSSC montada no presente estudo.....	20
<b>Figura 3.</b> Resistividade de substratos de ITO e FTO após tratamento térmico em diferentes temperaturas.....	21
<b>Figura 4.</b> Curva JxV sob iluminação e parâmetros importantes para as células solares.....	24
<b>Figura 5.</b> Espectro da radiação de um corpo negro a 6000K, AM0 e AM1.5.....	26
<b>Figura 6.</b> Estrutura em lamelas do pentóxido de vanádio.....	28
<b>Figura 7.</b> Número de publicações por tópico ao longo dos anos com a pesquisa “dye sensitized solar cell” e “vanadium pentoxide”, na base de dados da Web of Science.....	28
<b>Figura 8.</b> Estrutura química da PAni.....	29
<b>Figura 9.</b> Condutividade da PAni na base esmeraldina em função do pH da solução de HCl.....	30
<b>Figura 10.</b> Mecanismo de condução polarônica da polianilina.....	30
<b>Figura 11.</b> Custo por Watt-pico das DSSCs sensibilizadas com Ru, D35, clorofila, antocianinas e betalaína.....	33
<b>Figura 12.</b> Estrutura da clorofila, betalaína e antocianina.....	34
<b>Figura 13.</b> Eletrodo de PET/ITO e polianilina.....	37
<b>Figura 14.</b> Contraeletrodo de PET/ITO/Polianilina.....	38
<b>Figura 15.</b> Síntese do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pelo método da troca iônica.....	38
<b>Figura 16.</b> Eletrodo de PET/ITO e V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	39
<b>Figura 17.</b> Corantes obtidos a partir da ameixa, morango, amora e beterraba.....	40

<b>Figura 18.</b> Esquema das células solares montadas.....	42
<b>Figura 19.</b> Célula solar V1.....	42
<b>Figura 20.</b> Difratoograma do pentóxido de vanádio xerogel.....	43
<b>Figura 21.</b> Difratoograma da polianilina (esmeraldina).....	44
<b>Figura 22.</b> Espectro de IV-TF do pentóxido de vanádio xerogel.....	46
<b>Figura 23.</b> Espectro de IV-TF da polianilina (esmeraldina).....	46
<b>Figura 24.</b> Espectro de UV-Vis do (A) pentóxido de vanádio xerogel e (B) da polianilina.....	47
<b>Figura 25.</b> Espectro UV-Vis dos corantes de ameixa, amora, beterraba e morango.....	48
<b>Figura 26.</b> Valores de bandgap para o pentóxido de vanádio (A) e polianilina (B).....	50
<b>Figura 27.</b> Valores de bandgap para os corantes de ameixa (A), amora (B), beterraba (C) e morango (D).....	51
<b>Figura 28.</b> Voltamogramas cíclicos do pentóxido de vanádio (A) e polianilina (B).....	51
<b>Figura 29.</b> Voltamogramas cíclicos dos corantes de ameixa (A), amora (B), beterraba (C) e morango (D).....	52
<b>Figura 30.</b> Diagrama de bandas do $V_2O_5$ , da polianilina e dos corantes usados na montagem das células solares.....	53
<b>Figura 31.</b> Microscopia eletrônica de varredura do pentóxido de vanádio xerogel com os aumentos de 5 K X (A), 10 K X (B), 50 K X (C) e 100 K X (D).....	54
<b>Figura 32.</b> Curva JxV para a célula V1.....	55
<b>Figura 33.</b> Curva JxV para as células V2, V3, V4 e V5.....	56

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Sensibilizantes naturais usados em DSSCs e os parâmetros fotovoltaicos relevantes.....	ANEXO
<b>Tabela 2.</b> Valores de distância interplanar associados a cada plano do $V_2O_5$ .....	44
<b>Tabela 3.</b> Vibrações das ligações da polianilina em seu estado esmeraldina.....	47
<b>Tabela 4.</b> Energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO).....	53
<b>Tabela 5.</b> Parametros envolvidos na caracterização das células solares.....	56

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>15</b>
2.1 Células solares fotovoltaicas.....	15
2.1.1 Histórico.....	15
2.1.2 As três gerações de células solares.....	17
2.1.3 Limite de eficiência Shockley-Queisser.....	18
2.1.4 Células solares sensibilizadas por corante (DSSCs).....	19
2.1.5 Parâmetros envolvidos na caracterização das células solares.....	24
2.2 Espectro solar.....	25
2.3 Pentóxido de vanádio.....	26
2.4 Polianilina.....	29
2.5 Sensibilizadores.....	31
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>36</b>
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>37</b>
4.1 Síntese da polianilina.....	37
4.2 Síntese do pentóxido de vanádio pela rota sol-gel.....	38
4.3 Síntese do eletrólito.....	39
4.4 Obtenção dos corantes.....	39
4.5 Caracterização dos materiais.....	40
4.5.1 Difração de Raios X.....	40
4.5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	40
4.5.3 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	41
4.5.4 Voltametria cíclica.....	41
4.5.5 Microscopia Eletrônica de varredura.....	41
4.6 Montagem das células solares.....	41
4.7 Caracterização das células solares.....	42

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>43</b>
5.1 Difração de Raios-X.....	43
5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	45
5.3 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	47
5.4 Voltametria Cíclica.....	51
5.5 Microscopia Eletrônica de varredura.....	54
5.6 Desempenho das células solares.....	55
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>58</b>
<b>7 REFERENCIAS.....</b>	<b>59</b>
<b>8 ANEXOS.....</b>	<b>64</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O sistema energético atual é responsável por severos impactos ambientais, como a perda de biodiversidade, a chuva ácida e a poluição urbana. Além disso, a dependência de recursos como combustíveis fósseis é um grande problema, visto que eles são recursos finitos. Para solucionar tais problemas, as energias renováveis são excelentes alternativas, pois são duráveis e sustentáveis [1].

Dentre as energias renováveis, a energia solar se destaca pela enorme disponibilidade. A quantidade de luz solar que atinge a atmosfera da Terra continuamente é de  $1,75 \times 10^5$  TW. Considerando que 60% é transmitida através da atmosfera,  $1,05 \times 10^5$  TW alcançam a superfície da Terra continuamente. Se a irradiância em apenas 1% da superfície da Terra puder ser convertida em energia elétrica com uma eficiência de 10%, serão convertidos 105 TW, enquanto que a necessidade global de energia para 2050 é projetada para ser cerca de 25-30 TW [2].

De acordo com o relatório “*World Energy Outlook 2017*” publicado pela Agência Internacional de Energia (IEA) em novembro de 2017, as energias renováveis vão capturar cerca de dois terços do investimento global em usinas de energia até 2040, sendo para muitos países a fonte de energia de menor custo. A rápida implantação da tecnologia solar fotovoltaica, liderada principalmente pela China e pela Índia, auxilia esse tipo de energia a ser a maior fonte de energia de baixo carbono em capacidade até 2040, quando a participação de todas as energias renováveis na geração total de energia é prevista para 40%. [3]

O potencial brasileiro para energia solar é enorme, a irradiação média anual varia entre 1200 e 2400 kWh/m<sup>2</sup>/ano, bem acima da média europeia. Além disso, as maiores irradiações solares no Brasil estão em áreas de baixo desenvolvimento econômico, em que o uso da terra e os impostos arrecadados podem contribuir para o desenvolvimento local [4].

Uma das formas de se converter energia solar em energia elétrica é por meio de células solares fotovoltaicas, que podem ser divididas em três gerações. A primeira geração, que compreende a grande maioria das células solares que se encontram no mercado, são de junções simples de silício cristalino. Em 2015, cerca de 93% do mercado fotovoltaico pertencia ao silício cristalino (24% ao silício monocristalino e 69% ao silício policristalino) [5].



As células de segunda geração compreendem as células de filmes finos e junções múltiplas. Dentre as células de filmes finos, destacam-se as células de CdTe (telureto de cádmio) e de CIGS ( $\text{CuInGaSe}_2$ ). Em 2015, elas foram responsáveis por 10% das vendas mundiais [5].

As células de terceira geração buscam associar eficiência e baixo custo. Nesse cenário, destacam-se as células orgânicas, as células sensibilizadas por corante, também conhecidas por seu nome inglês “*dye-sensitized solar cell*” (DSSC), as células solares baseadas em pontos quânticos (*quantum dots*) e as células solares baseadas em perovskita. Elas ainda estão em desenvolvimento e não desempenham um papel importante no mercado fotovoltaico. Contudo, o objetivo dessa tecnologia é distribuir eletricidade em grande escala em um preço competitivo, isto é, menor que US\$0,5/Wp [5,6].

As DSSCs são compostas por um fotoânodo, feito de um semicondutor mesoporoso, (geralmente o  $\text{TiO}_2$ , depositado em um substrato de vidro condutor transparente); uma camada de corante adsorvida quimicamente na superfície desse semicondutor; um eletrólito (tipicamente o par redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) e um contraeletrodo (geralmente a platina depositada em um substrato de vidro condutor transparente) [6].

Seu funcionamento é baseado na capacidade do corante excitado pela radiação solar, transferir elétrons para a banda de condução do óxido semicondutor, levando a geração de uma corrente [6].

Para que ela ganhe espaço no mercado ainda são necessárias diversas melhorias. Assim, o presente trabalho, busca contribuir com esse tipo de tecnologia, por meio da elaboração de células solares flexíveis sensibilizadas por corantes naturais, de baixo custo, fácil processamento e boa eficiência.

Para isso, o pentóxido de vanádio obtido pela rota sol-gel será utilizado no fotoânodo, os corantes obtidos da ameixa, amora, beterraba e morango atuarão como sensibilizadores naturais, o eletrólito será composto pelo par  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ , e a polianilina atuará como catalisador no contraeletrodo.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Células solares fotovoltaicas

#### 2.1.1 Histórico

Após a descoberta do efeito fotovoltaico por Edmond Becquerel, em 1839, dois norte-americanos, W.G. Adams e R. E. Day, em 1877, desenvolveram o primeiro dispositivo sólido de produção de eletricidade por exposição à luz, a partir das propriedades fotocondutoras do selênio. Esse dispositivo consistia de um filme de selênio depositado em um substrato de ferro e com um segundo filme de ouro, semitransparente, que servia como contato frontal. Apesar da baixa eficiência, em torno de 0,5%, nos finais do século XIX, o engenheiro alemão Werner Siemens (criador de um grande império industrial com o seu nome) comercializou células de selênio como fotômetros para máquinas fotográficas [7].

O nascimento da primeira célula solar moderna ocorreu somente após o grande desenvolvimento científico da primeira metade do século XX, principalmente pela explicação do efeito fotoelétrico por Albert Einstein em 1905. Em 1953, Pearson criou a primeira célula solar de silício, seguindo instruções de Calvin Fuller, um químico dos *Bell Laboratories*. Essa célula foi criada introduzindo uma pequena concentração de gálio a uma barra de silício (chamado de silício do “tipo p”, por apresentar cargas móveis positivas) e mergulhando-a em um banho quente de lítio, criando na superfície da barra uma zona com excesso de elétrons livres (por isso chamado de silício do “tipo n”) e promovendo um campo elétrico permanente na região onde o silício do “tipo n” permanece em contato com o “tipo p” [7].

Diante de algumas modificações nessas células, como por exemplo a substituição do gálio por arsênio e do lítio pelo boro, elas atingiram uma eficiência de 6%. Com esse resultado, a primeira célula solar foi apresentada na reunião anual da *National Academy of Sciences* e anunciada em uma conferência de imprensa em 1954 [7].

O funcionamento dessas células baseia-se no efeito fotovoltaico, que ocorre em materiais semicondutores. Um semicondutor é caracterizado pela presença de elétrons com energias diferentes na banda de valência e na banda de condução. Entre essas duas bandas existe uma banda de energia proibida, chamada, do inglês, de *bandgap* [8]. Quando a junção é iluminada por uma radiação de energia  $h\nu$ , elétrons da banda de valência podem ser

excitados para banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Ao retirar a iluminação, ocorre a recombinação do par elétron-buraco, com os elétrons excitados retornando para banda de valência. Para que tal processo ocorra, é necessário que a radiação incidente possua energia maior que a energia do gap ( $h\nu > E_{\text{gap}}$ ), pois radiações com menores energias que a do gap não conseguem excitar os elétrons de forma que eles saltem da banda de valência para a banda de condução [9].

Já em 1958, a eficiência de conversão para uma célula solar de silício monocristalino atingia 15%. Contudo, devido ao seu elevado custo, sua utilização só podia ser economicamente viável em aplicações muito especiais, como por exemplo, para produzir eletricidade no espaço, onde era necessário a utilização de uma fonte energética confiável e de longa duração [10].

No entanto, o pânico criado pela crise petrolífera em 1973 provocou um surpreendente investimento em programas de investigação para diminuir o custo de produção das células solares. Assim, surgiram-se várias tecnologias promissoras, como a utilização de novos materiais, novos métodos de produção de silício e de deposição de contatos. O resultado de todos esses avanços foi a diminuição dos custos da eletricidade solar de 80 \$/Wp para cerca de 12 \$/Wp em menos de uma década [7].

Aliado à crise e motivado pela consciência crescente da ameaça das alterações climáticas, ligada à queima de combustíveis fósseis, o investimento nesse setor continuou crescendo nas décadas de oitenta e noventa. Com o estímulo ao mercado fotovoltaico, foi observado um crescimento exponencial do mercado da eletricidade solar no final dos anos noventa e começo deste século. [7]

Em 1980, foi apresentada a primeira célula solar de filme fino baseada em uma junção de sulfeto de cobre e sulfeto de cádmio com uma eficiência de conversão acima de 10%, na Universidade de Delaware. Já em 1985, as células solares de silício alcançavam eficiências acima de 20% [11].

Em 1991 foi publicado por Michael Grätzel e colaboradores, o primeiro trabalho referente as células solares sensibilizadas por corantes. Já em 1994, o *Laboratório Nacional de Energia Renováveis* dos Estados Unidos apresentou uma célula baseada em fosfeto de índio-gálio e arsenieto de gálio que excedeu o limite de conversão de 30% [11].

Ainda hoje, percebe-se o grande desenvolvimento do setor solar fotovoltaico. Vários tipos de tecnologias estão sendo estudadas, como células baseadas em corantes, compostos orgânicos, inorgânicos, poliméricos, nanocompósitos e híbridas [12,13,14].

### 2.1.2 As três gerações de células solares

As principais tecnologias exploradas no campo das células solares podem ser divididas em três gerações. A primeira geração compreende as células baseadas no silício monocristalino e policristalino. Em 2015, cerca de 93% do mercado de energia solar pertencia ao silício cristalino (24% ao silício monocristalino e 69% ao silício policristalino). A participação dessa tecnologia ainda cresce devido ao desenvolvimento dos fabricantes chineses. As células de silício possuem a vantagem de utilizar um material não tóxico, estável, abundante e bem conhecido. Além disso, ele possui um *bandgap* de 1,12 eV, próximo do valor ótimo de uma célula solar, que é de 1,34 eV. O recorde de eficiência para essas células era de 25% em 1999, alcançado pela Universidade de New South Wales (UNSW), na Austrália e foi quebrado em 2014 quando a Panasonic anunciou uma eficiência de 25,6% [5].

As células de segunda geração compreendem as células de filmes finos e junções múltiplas. Dentre as células de filmes finos, destacam-se as células de CdTe (telureto de cádmio) e de CIGS ( $\text{CuInGaSe}_2$ ). Em 2015, elas foram responsáveis por 10% das vendas mundiais. O *Centro Alemão de Energia Solar e Pesquisa em Hidrogênio Baden-Württemberg* (ZSW) anunciou em junho de 2016 o recorde de eficiência de 22,6% baseada na tecnologia CIGS. Já para as células de CdTe, o recorde de eficiência de 22,1% foi alcançado em fevereiro de 2016 pela *First Solar*. No laboratório, as células solares de junções múltiplas atingem hoje uma eficiência de até 46,0%. No entanto, devido ao alto custo de sua produção, o seu mercado é restrito a aplicações espaciais [5].

As células de terceira geração, buscam combinar o melhor da primeira e da segunda geração, associando eficiência e baixo custo. Assim, elas devem apresentar maiores eficiências que aquelas compostas por uma única junção; empregar métodos de deposição em filmes finos e usar materiais abundantes e não tóxicos. Dentre elas, destacam-se as células orgânicas, as células sensibilizadas por corante (DSSC), as células solares baseadas em pontos quânticos e as células solares baseadas em perovskita [16]. Elas ainda estão em desenvolvimento e não desempenham um papel importante no mercado fotovoltaico.

Contudo, o objetivo dessa tecnologia é distribuir eletricidade em grande escala em um preço competitivo, isto é, menor que \$0,5/Wp [5].

### 2.1.3 Limite de eficiência Shockley-Queisser

O limite teórico de eficiência de uma célula solar composta por uma única junção foi investigado por Shockley e Queisser em 1961. Segundo os autores, a eficiência termodinâmica de uma célula ideal composta por uma junção  $p-n$  é de aproximadamente 31% para um material com *bandgap* de 1.3 eV e sob iluminação de 1 sol ( $1\text{kW}/\text{m}^2$ ) e 41% para um material com *bandgap* de 1.1 eV sob concentração máxima de luz. Essa eficiência é limitada por perdas de transmissão de fótons com energias inferiores a energia de *bandgap* e pelo relaxamento térmico dos transportadores de cargas, criados pelos fótons com energia acima do *bandgap* [16,17].

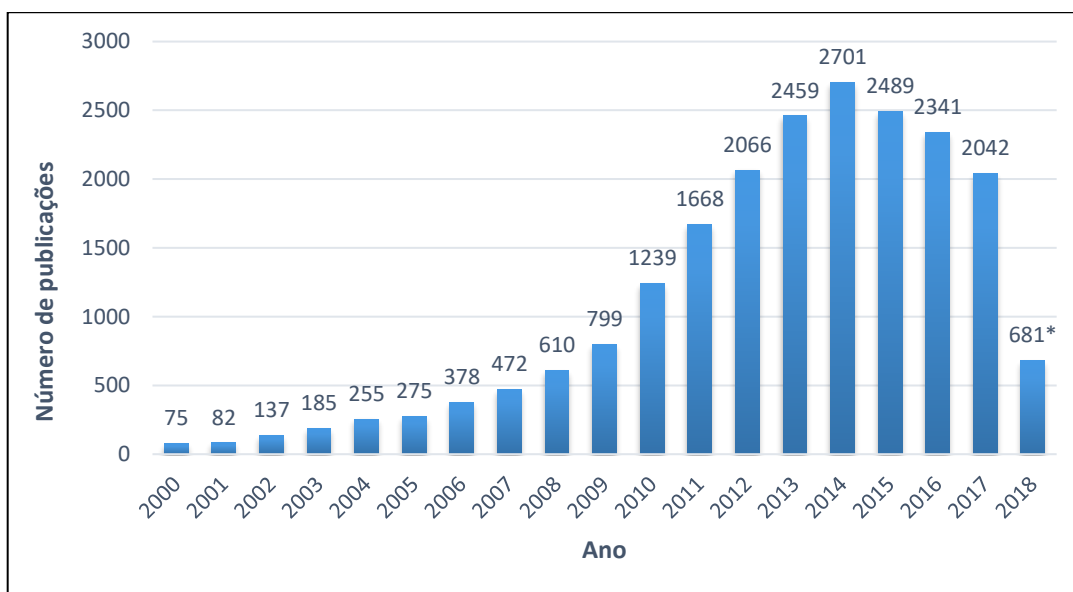
No entanto, Shockley e Queisser consideraram somente uma junção  $p-n$ , mas a eficiência é aumentada se são utilizados vários materiais, em uma multijunção. Assim, as perdas térmicas são reduzidas por meio do uso de materiais de maior *bandgap* no topo da junção  $p-n$  e as perdas por transmissão de fótons de baixa energia são reduzidas utilizando materiais de baixo *bandgap* na base da junção  $p-n$  [17]. A eficiência das células que utilizam dessa multijunção pode chegar em até 68,5%, principalmente, devido à maior porção do espectro solar capturada [16].

Os autores também consideraram que cada fóton absorvido em uma célula solar produzia no máximo um par de elétron-vacância. Contudo, posteriormente, estudos realizados por Kodolinski *et al.* (1993), mostraram eficiências quânticas superiores a 1 em um intervalo de comprimento de onda curto de uma célula solar de silício amorfo. Isso pode ser explicado pelo mecanismo de Auger induzido opticamente, onde a energia em excesso de um dos transportadores de cargas, recebido de um fóton de alta energia, é usado na geração de um segundo par de elétron-vacância. Esse resultado levou à revisão do modelo de Shockley-Queisser para células solares ideais, amplamente aceito como o limite físico da conversão fotovoltaica [16].

### 2.1.4 Células solares sensibilizadas por corante (DSSCs)

As células solares sensibilizadas por corante, foram inicialmente desenvolvidas em 1991 por Michael Grätzel e Brian O'Regan e são também conhecidas como células solares de Grätzel [18].

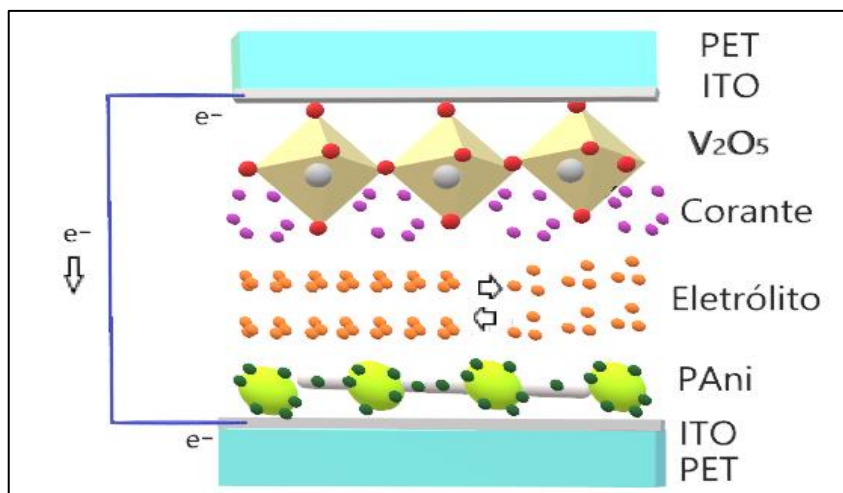
A pesquisa envolvendo as DSSCs têm crescido bastante ao longo dos anos, mostrando que elas são bem promissoras. A Figura 1 apresenta o número de publicações ao longo dos anos, com o tópico “*dye sensitized solar cell*”, na base de dados da *Web of Science* [19].



**Figura 1.** Número de publicações por tópico ao longo dos anos com a pesquisa “*dye sensitized solar cell*”, na base de dados da *Web of Science* realizada em 08/05/2018 [19].

\*Os dados de 2018 são somente até o dia 08 de maio de 2018.

Elas são compostas por quatro componentes principais: (1) fotoânodo; (2) sensibilizador baseado em corante; (3) eletrólito e (4) contraeletrodo. Sua estrutura está apresentada na Figura 2. Para que elas funcionem bem, todos os seus componentes precisam desempenhar seus papéis de maneira efetiva [20]. A performance da DSSC depende dos níveis energéticos do HOMO e do LUMO do corante, do nível de Fermi do semicondutor e do potencial redox do eletrólito [11].



**Figura 2.** Esquema da DSSC montada no presente estudo

Uma técnica bastante utilizada para determinação dos níveis de energia do HOMO e do LUMO é a voltametria cíclica, onde os potenciais de oxidação e redução são estimados pelo potencial inicial, conhecido como “*onset*”, definido como o potencial no qual a injeção inicial de buracos ou elétrons ao HOMO e ao LUMO, respectivamente, se torna evidente pelo surgimento de corrente anódica ou catódica [21].

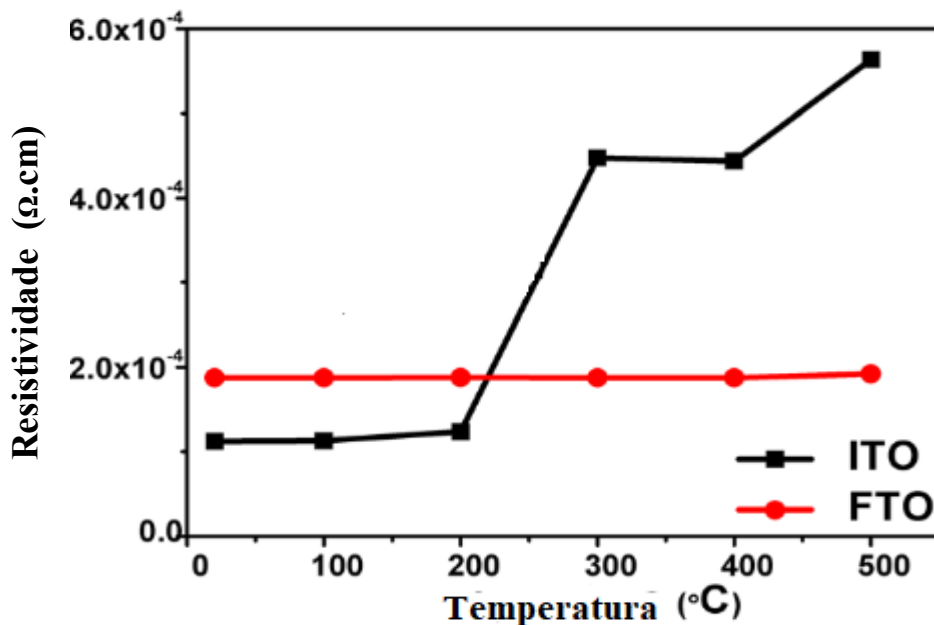
Estudos evidenciam uma correlação entre a energia necessária para adicionar um elétron a molécula, o potencial de redução padrão e a energia do LUMO. A energia do LUMO pode ser aproximada pela afinidade eletrônica, que corresponde a energia necessária para se adicionar um elétron a um átomo ou molécula no estado gasoso. Correlações similares são realizadas para o potencial de oxidação padrão e a energia de ionização. Essa energia de ionização é relacionada com o HOMO, uma vez que ele é relacionado com a mínima energia necessária para se remover um elétron de um átomo ou molécula no estado gasoso. Baseado nessas observações, são realizadas algumas aproximações, uma vez que as energias dos orbitais HOMO/LUMO são medidos no vácuo, enquanto que os potenciais de redução/oxidação são medidos em solução [21].

Existem diversas escalas que correlacionam os valores de energia de Fermi aos potenciais formais dos eletrodos de referência, como o NHE. Para avaliar a energia dos orbitais de fronteira dos materiais, essas correlações são aplicadas em conjunto com os potenciais formais eletroquímicos. A precisão dessas correlações ainda não é totalmente entendida, principalmente, devido à dificuldade de incorporação das correções para o potencial de ionização na forma gasosa [21].

Como apresentado na Figura 2, a DSSC possui uma estrutura em sanduíche, envolvendo dois substratos contendo um óxido transparente condutor (TCO). Para melhor desempenho, é desejável que eles possuam baixa resistência de folha (tipicamente de 5 a  $15\Omega/\text{square}$ ) e uma alta transparência à radiação solar na região do visível e do infravermelho. Os custos dos TCOs sobem acentuadamente com menores resistências e melhores transmitâncias de luz. São empregados tipicamente o óxido de estanho dopado com índio (ITO,  $\text{In}:\text{SnO}_2$ ) e o óxido de estanho dopado com flúor (FTO,  $\text{F}:\text{SnO}_2$ ). Uma fina camada desses óxidos é depositada no substrato [22]

Estudos mostram que o FTO é mais resistente a altas temperaturas que o ITO, pelo fato de sua resistividade variar menos, conforme observado na Figura 3. Grande parte das DSSCs utilizam tratamentos térmicos a temperaturas de até  $450\text{ }^\circ\text{C}$  e por isso, a maioria delas são fabricadas utilizando o vidro com FTO como substrato [23].

O uso de substratos de vidro confere uma boa proteção contra a penetração de oxigênio ou água, mas o peso do vidro faz com que a DSSC não seja portátil, restringindo seu uso para aplicações terrestres e não flexíveis. Já substratos como o PET, tornam essas aplicações possíveis, uma vez que ele confere baixo peso, grande flexibilidade e protocolos de preparação que são passíveis de métodos industriais estabelecidos, como a impressão *roll-to-roll* [22].



**Figura 3.** Resistividade de substratos de ITO e FTO após tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Adaptado de [23].



Como no presente estudo, não é aplicado nenhum tratamento térmico, foi escolhido o substrato PET/ITO para a montagem da DSSC. O PET por apresentar maior flexibilidade e o ITO por apresentar menor resistividade em temperaturas menores que 200 °C.

O fotoânodo é composto por um óxido semicondutor depositado em um substrato recoberto pelo óxido transparente condutor. O óxido semicondutor deve apresentar um *bandgap* grande para que ele possa ser transparente a luz visível. Geralmente é empregado o TiO<sub>2</sub>. Como ele não absorve grande parte do espectro solar, o corante, que é o elemento ativo da célula pode desempenhar o seu papel, que é absorver os fótons e gerar elétrons por meio de sua oxidação [24].

Os sensibilizadores mais utilizados são aqueles baseados em complexos de rutênio, como o cis-bis(isothiocyanato)bis(2,20-bipyridyl-4,40-dicarboxylato)-ruthenium(II) também conhecido como N3. O sensibilizador, além de precisar adsorver sobre a superfície do óxido semicondutor, ele precisa que o nível energético do seu LUMO esteja devidamente alinhado com a banda de condução desse óxido, e o nível de seu HOMO abaixo do nível redox do eletrólito. Além disso, ele deve contar com um espectro de absorção que possa sobrepor bem o espectro de irradiação solar [24].

O eletrólito além de ser um meio eletricamente condutor também tem a função de regenerar o corante. Ele deve apresentar alta condutividade, boa penetração no fotoânodo, mínima absorção na região visível do espectro, estabelecer contato entre os dois eletrodos e ser termicamente estável acima de aproximadamente 80 °C. Ele não deve causar a dessorção do corante e nem degradar ou reagir com o selante. Além disso, ele não deve sofrer alterações químicas ao longo do tempo. Depois de quase 20 anos de pesquisas, o eletrólito contendo o par redox I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> em solventes orgânicos como acetonitrila é de longe o mais usado e o que exhibe as maiores eficiências, devido a rápida regeneração do corante, a menor taxa de recombinação, maior solubilidade e a rápida difusão [25]

O contraeletrodo deve coletar os elétrons provenientes do circuito externo e reduzir o eletrólito na interface contraeletrodo/eletrólito. Para alcançar esses objetivos, a superfície do contraeletrodo é ativada utilizando um catalisador adequado, que possua boa estabilidade química na presença do eletrólito. O catalisador mais usado é a platina, embora outros materiais como o carbono e polímeros condutores vem sendo pesquisados e empregados nas DSSCs [25].

A DSSC apresenta três etapas importantes para conversão de luz solar em eletricidade. Inicialmente, ela depende da foto-excitação das moléculas de corante e da transferência desses elétrons excitados para a banda de condução do semiconductor empregado. Em seguida, as moléculas oxidadas de corante são regeneradas pela doação de elétrons do par redox do eletrólito. Por último, os elétrons migram através da carga externa para completar o circuito [20].

Em condições de altas temperaturas e sob luz difusa, as DSSCs exibem melhores performances que outros tipos de células solares, como por exemplo, as células de silício cristalino. Isso pode ser explicado pelo fato das DSSCs apresentarem superfícies rugosas, que são mais adequadas à luz difusa e menos sensíveis aos movimentos do Sol que as células solares que possuem superfícies planas [6].

Além disso, elas apresentam inúmeras vantagens, como a simplicidade e o baixo custo de seu processo de produção, tornando-as uma das mais promissoras alternativas para os painéis de silício; a grande oportunidade de design, uma vez que elas estão disponíveis em várias cores ou até mesmo transparentes; a possibilidade de serem flexíveis, ou seja, podem ser instaladas em lugares que as células de silício não alcançam e a alta disponibilidade de matéria prima [6].

Em contrapartida, elas enfrentam alguns problemas como a estabilidade do eletrólito frente as condições climáticas: em temperaturas baixas o eletrólito pode congelar, parando o funcionamento do dispositivo e podendo acarretar em alguns danos físicos. Em temperaturas altas, pode ocorrer a expansão térmica do eletrólito, o que faz com que a encapsulação seja mais complicada. Assim, eletrólitos mais estáveis precisam ser desenvolvidos [11].

Outro desafio é o alto custo do eletrodo de platina, por isso, a substituição da platina por um material mais barato é um tópico de pesquisas recentes. Além disso, pesquisas estão sendo realizadas em busca de corantes que melhoram a utilização espectral e o *bandgap* das células solares, bem como diminuem o preço de sua fabricação, uma vez que os complexos de rutênio até então utilizados, são caros e envolvem um processo de produção mais complicado [11].

### 2.1.5 Parâmetros envolvidos na caracterização das células solares [11]

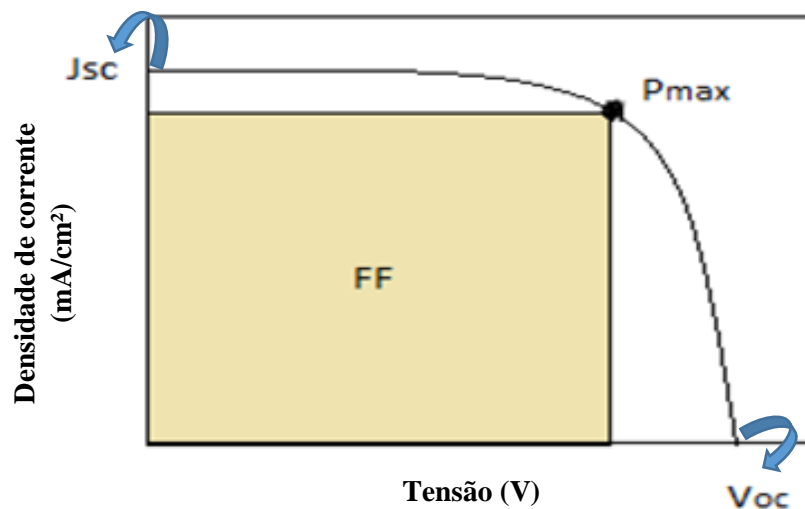
Os principais parâmetros que são utilizados para caracterizar a performance de uma célula solar são a densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), o potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e o fator de preenchimento (FF). Esses parâmetros são determinados mediante a curva J-V característica sob condições de iluminação. A eficiência de conversão ( $\eta$ ) pode ser determinada por meio desses parâmetros.

A densidade de corrente de curto circuito é quando toda corrente flui através do circuito externo. Ela depende do fluxo de fótons incidentes na célula solar, que pode ser determinado através do espectro da luz incidente e representa a corrente máxima que a célula pode atingir.

O potencial de circuito aberto é quando nenhuma corrente passa através do circuito externo. É o potencial máximo que uma célula pode atingir. Esse potencial representa a medida da quantidade de recombinações que acontecem no dispositivo.

O fator de preenchimento é a razão entre a potência máxima gerada pela célula e o produto entre o  $J_{sc}$  com o  $V_{oc}$ . Ele é representado pela área do retângulo da Figura 4.

Graficamente, esses pontos podem ser identificados conforme mostrado na Figura 4.



**Figura 4.** Curva JxV sob iluminação e os parâmetros importantes para as células solares

A eficiência é calculada pela razão entre a potência máxima gerada pela célula e a potência incidente. O valor da potência incidente de  $1000 \text{ W/m}^2$  para o espectro AM1.5 se tornou o padrão para as medidas de eficiências das células solares.

## 2.2 Espectro solar [11]

Conforme mencionado, somente os fótons que possuem energias maiores ou iguais a do *bandgap* dos materiais podem ser absorvidos por eles. Por isso, é muito importante conhecermos a distribuição espectral da radiação solar. Como a temperatura da superfície do Sol é de aproximadamente 6000K, se ele fosse um corpo negro perfeito seu espectro seria conforme o demonstrado na Figura 5.

Um corpo-negro apesar de não existir na natureza, é aquele que absorve toda radiação incidente, independente do comprimento de onda ou do ângulo de incidência. Sua refletividade é 0. Ele não precisa ser negro para os olhos do observador, uma vez que ele emite luz de acordo com sua temperatura de equilíbrio.

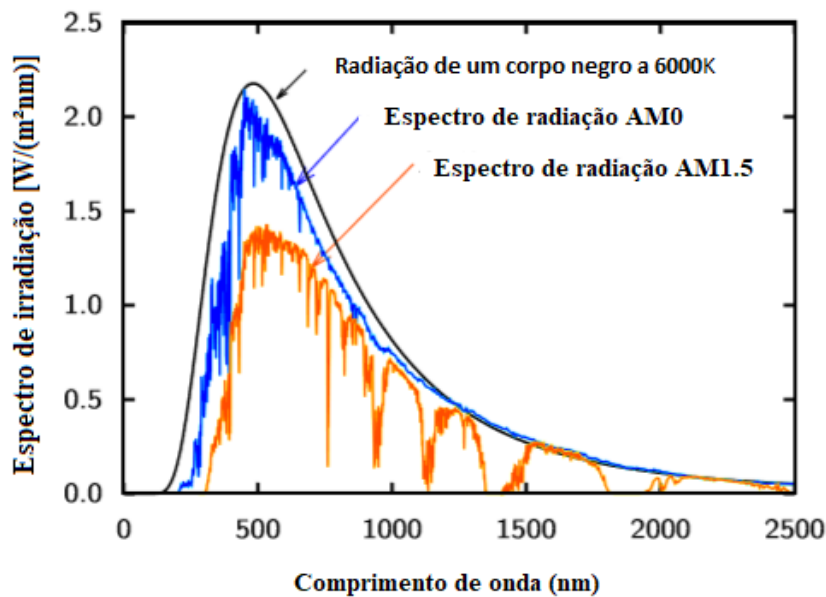
O espectro solar fora da atmosfera é chamado de AM0, pelo fato de nenhuma atmosfera ser atravessada. Um dos parâmetros mais importantes para determinar a irradiação solar sob condições de céu limpo é a distância que a luz solar precisa percorrer através da atmosfera. Essa distância é menor quando o Sol está no zênite, isto é, diretamente sob a cabeça do observador. A relação entre o comprimento do percurso da luz solar e essa distância mínima é conhecida como massa ótica de ar (AM). Quando o Sol está no zênite, a massa ótica de ar é a unidade e por isso o espectro é chamado de espectro de massa de ar 1 (AM1).

Quando o Sol está em um ângulo  $\theta$  com o zênite, a massa de ar é dada pela seguinte fórmula:

$$AM := \frac{1}{\cos \theta}$$

Assim, quando o Sol está a  $60^\circ$  do zênite, temos o espectro AM2. Dependendo da posição da Terra e do Sol, a radiação solar varia tanto em intensidade, quanto em distribuição espectral.

Quando a radiação solar passa pela atmosfera, ela é atenuada, devido ao espalhamento e a absorção pelas moléculas de ar, partículas de poeiras e aerossóis. Principalmente o vapor de água, oxigênio e o dióxido e de carbono causam essa absorção. Como essa absorção acontece somente em determinados comprimentos de onda, o resultado é a presença de buracos no espectro da distribuição da radiação solar.



**Figura 5.** Espectro da radiação de um corpo negro a 6000K, AM0 e AM1.5. Adaptado de [11]

Como as células solares e os painéis fotovoltaicos são produzidos por diferentes empresas e laboratórios é necessário a definição de um espectro solar de referência, que permita comparar a enorme variedade de células e módulos solares presentes no mercado e em fase de pesquisa. Esse espectro padrão é o espectro AM1.5, que corresponde a um ângulo de 48,2°. Enquanto o espectro AM1.5 real corresponde a irradiância de 827 W.m<sup>2</sup>, o espectro utilizado como referência corresponde a 1000 W.m<sup>2</sup>, que é perto da irradiação máxima recebida pela superfície da Terra. A potência gerada por um painel fotovoltaico sob essas condições é expressada em Watt-pico (W<sub>p</sub>).

Os espectros AM0 e AM1.5 também estão representados na Figura 5.

### 2.3 Pentóxido de vanádio

O pentóxido de vanádio apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica e é formado por octaedros com composição VO<sub>6</sub> dividindo arestas e vértices. Os octaedros na estrutura do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são irregulares e a distância entre cinco ligações de V-O estão entre 1,59 Å e 2,02 Å, enquanto que o sexto átomo de O está a uma distância de 2,79 Å do átomo de V. Como esta ligação é muito mais fraca que as demais, visto que possui um maior comprimento de ligação, a estrutura do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode ser considerada por pirâmides quadradas de VO<sub>5</sub> dividindo arestas e vértices, com as camadas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mantidas unidas pelas fracas interações entre V-O com comprimento de ligação de 2,79 Å [26].

Os géis de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ) são conhecidos a mais de um século. Eles podem ser sintetizados tanto pela rota inorgânica, quanto pelos seus precursores organometálicos, podendo permanecer estáveis por anos, quando mantidos em frascos devidamente vedados [21]. Uma das rotas de síntese mais utilizada é a rota sol-gel que consiste basicamente em três reações: (a) hidrólise, (b) condensação e (c) secagem. Experimentalmente, essas reações correspondem às etapas de (a) preparação de solução de partida (sol), (b) gelatinização (gel) e (c) tratamento térmico. [27]

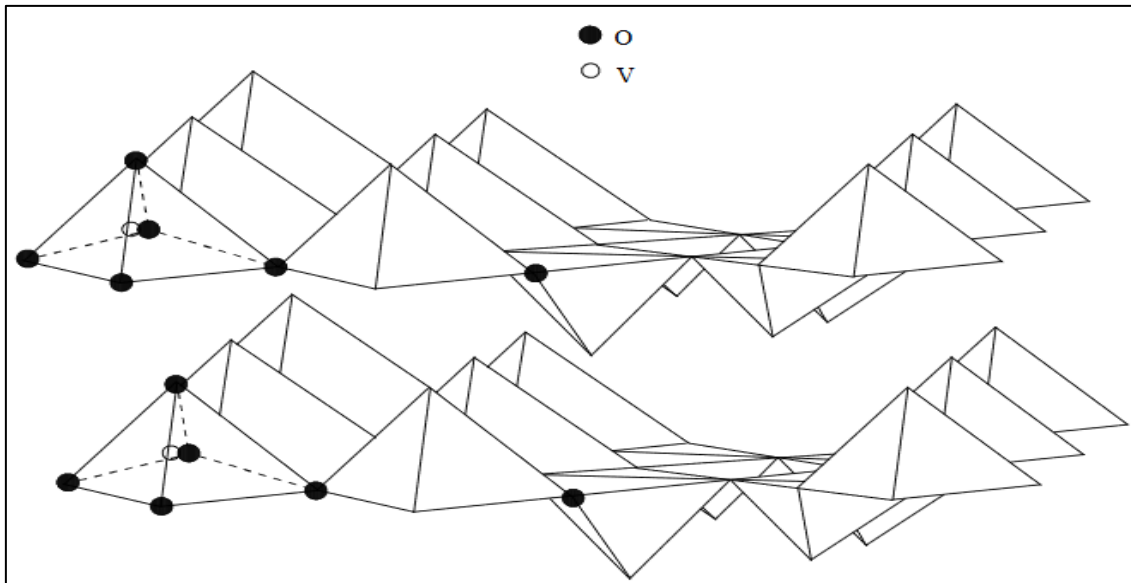
Estudos apontam que esses géis são constituídos por um emaranhado de fibras, com moléculas de água ligadas quimicamente e fisicamente a elas. Grande parte dessas moléculas de água podem ser removidas secando o gel na temperatura ambiente, levando a formação do xerogel. Esse processo é reversível e o gel pode ser obtido por meio da adição de água ao xerogel [28].

Eles apresentam propriedades semicondutoras decorrentes do salto de pequenos pólarons entre os íons  $V^{IV}$  e  $V^V$  e sua condutividade elétrica revela-se surpreendentemente maior que o pentóxido de vanádio cristalizado, por volta de 3 ordens de grandeza [28].

Sua alta condutividade, aliada ao fato de poder ser facilmente depositado em camadas finas, possibilita inúmeras aplicações no campo da ciência dos materiais, podendo ser utilizado em cátodos para baterias sólidas, células solares, dispositivos eletrocromáticos e em catálises [29].

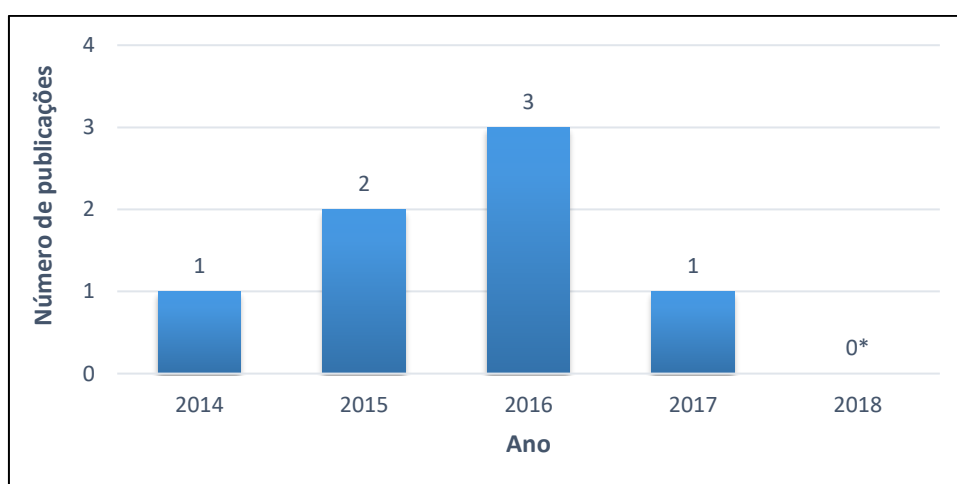
O gel de pentóxido de vanádio exibe estrutura lamelar, apresentada na Figura 6, que pode ser confirmada por difração de raios X. Essa estrutura possibilita a entrada de íons ou moléculas no espaço interlamelar, por meio da expansão perpendicular aos planos lamelares da matriz hospedeira, com variações que podem chegar a 50 Å sem destruição do arranjo lamelar, via reação de intercalação [27]. O espaço entre suas camadas difere de acordo com o número de moléculas de água que estão presentes em sua composição. Por exemplo, 1,15nm para n aproximadamente 1,6 e 0,87nm quando n é aproximadamente 0,5 [30].

Para sua aplicação em células solares, é de fundamental importância o conhecimento de seu *bandgap*. Diversos valores são encontrados na literatura, principalmente devido à diferença nos processos de obtenção dos filmes. Benmoussa *et al.* [29], encontraram o valor de 2,3 eV para os filmes obtidos pelo método de *spin-coating*. Já Watanabe *et al.*, [31] obtiveram valores de 2,15 eV e 2,20 eV pelo método de deposição por plasma MOCVD.



**Figura 6.** Estrutura em lamelas do pentóxido de vanádio [26].

Existe um número bem limitado de pesquisas envolvendo esse material no desenvolvimento de DSSCs. A Figura 7 apresenta o número de publicações na base de dados da *Web of Science* com os tópicos “*dye sensitized solar cell*” e “*vanadium pentoxide*” ao longo dos anos. Ainda assim, de acordo com essas pesquisas, somente em uma, há o estudo desse material no fotoânodo, juntamente com  $\text{TiO}_2$ . Ele é geralmente aplicado como catalisador no contraeletrodo [32].



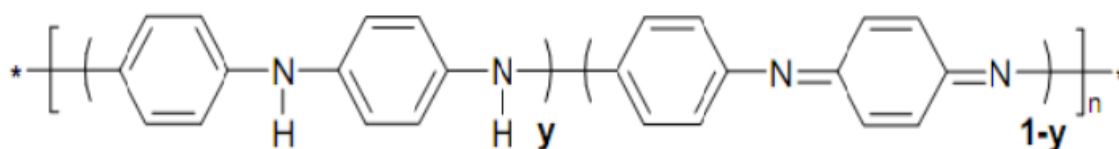
**Figura 7.** Número de publicações por tópico ao longo dos anos com a pesquisa “*dye sensitized solar cell*” e “*vanadium pentoxide*”, na base de dados da *Web of Science* realizada em 08/05/2018 [19].

\*Os dados de 2018 são somente até o dia 08 de maio de 2018.

## 2.4 Polianilina

Os polímeros intrinsecamente condutores possuem um grande potencial para várias aplicações tecnológicas, especialmente devido a suas propriedades elétricas e ópticas. Dentre esses polímeros condutores, a polianilina se destaca devido a sua estabilidade química no estado dopado em condições ambientais, por ser facilmente sintetizada quimicamente, baixo custo e possibilidade de variação e controle de sua condutividade elétrica de modo reversível, por meio de sua exposição a soluções ácidas ou básicas [33].

A estrutura química da PANi em sua forma base (não dopada) está apresentada na Figura 8, onde (y) e (1-y) representam suas unidades reduzidas e oxidadas, respectivamente.

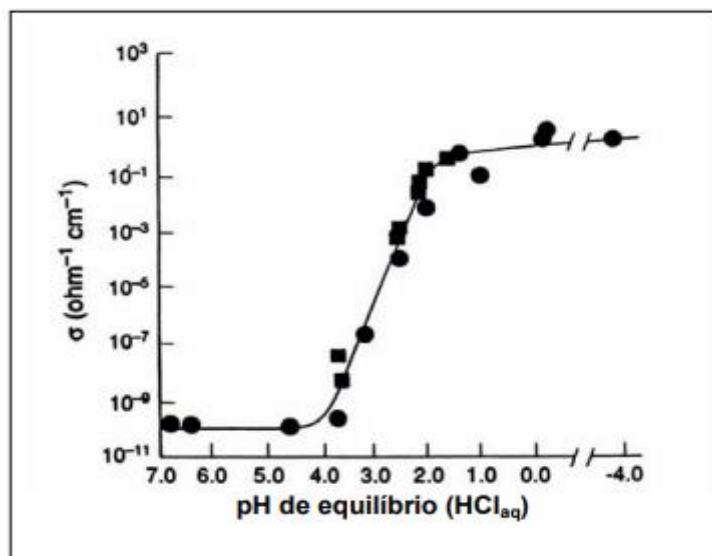


**Figura 8.** Estrutura química da PANi [34]

A presença dos átomos de nitrogênio entre os anéis de fenila da cadeia, conferem a essa molécula uma grande flexibilidade química, levando a existência de diferentes estados de oxidação. O valor de y pode variar entre 1 (polímero completamente reduzido) e 0 (polímero completamente oxidado). Os diferentes estados de oxidação são designados pelos termos leucoesmeraldina (y=1), protoesmeraldina (y=0,75), esmeraldina (y=0,5), nigranilina (y=0,25) e pernigranilina (y=0) [33].

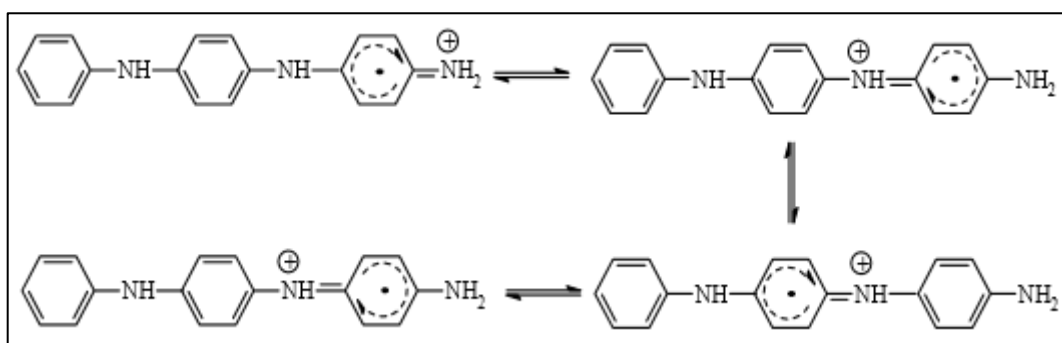
Apesar da polianilina existir em diversos estados de oxidação, o único eletricamente condutor é o sal de esmeraldina, que é a forma protonada da esmeraldina. A esmeraldina protonada pode ser obtida por meio do processo de dopagem química, que pode ser realizada em solução aquosa de ácidos fortes e promove um aumento na condutividade elétrica de cerca de 10 ordens de grandeza em relação a polianilina não dopada. O grau de protonação e sua condutividade dependem do pH da solução ácida, em que é possível observar que os maiores valores de condutividade estão associados aos menores valores de pH, como mostrado na Figura 9. O tipo de dopante influencia diretamente nas estruturas e propriedades da polianilina, como a solubilidade, resistência mecânica e condutividade. Sua desprotonação pode ocorrer de maneira reversível, por tratamento com solução alcalina [33,34,35].





**Figura 9.** Condutividade da PANi na base esmeraldina em função do pH da solução de HCl [35]

O mecanismo de condução da polianilina é baseado na formação de um estado eletrônico denominado pólaron (cátion radical), resultante da remoção inicial de um elétron de sua cadeia polimérica, que está associado à uma distorção da cadeia da forma aromática, para forma quinônica. Como a estrutura quinônica possui menor energia de formação e maior afinidade eletrônica que a forma aromática, a localização da carga na cadeia polimérica é energeticamente favorecida sob oxidação com distorção na cadeia. Esse mecanismo está apresentado na Figura 10 [36,37,38].



**Figura 10.** Mecanismo de condução polarônica da polianilina [38].

A remoção de um segundo elétron pode originar duas situações diferentes. A primeira, quando esse elétron é removido de segmentos diferentes da cadeia, originando um outro pólaron, e a segunda, quando esse elétron for removido de um pólaron já existente, originando um dication radical, chamado de bipólaron. Estudos teóricos apontam que o bipólaron é termodinamicamente mais estável que dois pólarons separados, devido à

repulsão coulômbica de duas cargas confinadas num mesmo sítio. Um bipólaron, assim como um pólaron, pode se mover pela cadeia polimérica por meio de rearranjos das ligações duplas e simples, que pode ocorrer em um sistema conjugado [36,37].

Nas DSSCs, os polímeros condutores como a PAni, estão sendo utilizados como catalisadores no contraeletrodo. A PAni possui uma menor resistência à transferência de carga e uma maior atividade eletrocatalítica para a reação redox  $I^-/I_3^-$  quando comparada a platina. Além disso, ela apresenta custos muito menores e também exibe um alto grau de reprodutibilidade [39]. Contudo, existe a probabilidade da PAni dispersar no eletrólito, ocasionando o descascamento do filme e afetando negativamente o desempenho da DSSC [40].

Qin e colaboradores, compararam os valores de eficiências para DSSCs montadas a partir da platina e da polianilina (sintetizada por meio da oxidação in situ em substratos de vidro condutor) como contraeletrodo. Eles observaram valores de 2,64% de eficiência de conversão para a DSSC montada a partir da polianilina, e 1,75% para a DSSC montada a partir da platina. O maior valor encontrado para a DSSC de polianilina foi atribuído principalmente a maior área de contato entre o filme poroso de polianilina e o eletrólito [41].

## 2.5 Sensibilizadores

Desde a descoberta da fotografia, a mais de 100 anos atrás, os cientistas têm sido atraídos pelas moléculas fotoelétricas. O primeiro filme pancromático (filme fotográfico tratado com uma emulsão pancromática), capaz de produzir uma imagem de uma cena realisticamente em preto e branco, foi motivado pelo trabalho de Vogel, depois de 1873, no qual ele associou moléculas sensibilizadoras com grãos de halogenetos de prata [42].

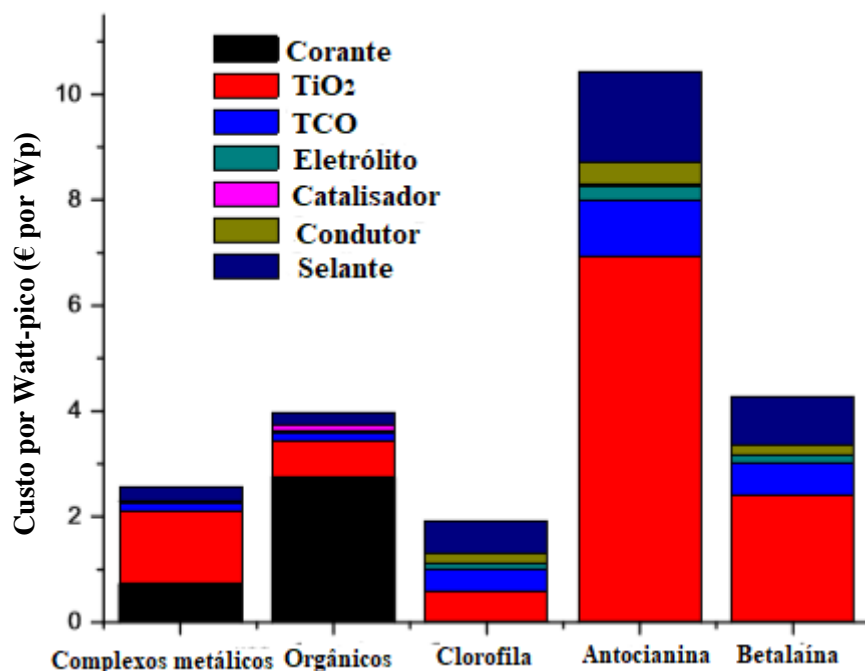
A primeira sensibilização de um fotoeletrodo foi reportada pouco depois, utilizando uma química similar. Contudo, o claro reconhecimento do paralelismo entre os dois procedimentos, a percepção de que os mesmos sensibilizadores podem funcionar em ambos, e a verificação de que o mecanismo operacional ocorre por meio da injeção de elétrons das moléculas de corantes fotoexcitados na banda de condução dos semicondutores, é datada da década de 1960 [42].

Já em 1991, O'Regan e Gratzel publicaram detalhes do primeiro dispositivo fotovoltaico nanocristalino sensibilizado por corante, utilizando um complexo de Rutênio como sensibilizador, que atingiu uma eficiência de 7,1% sob o espectro solar AM1.5 [42].

O sensibilizador ideal para ser utilizado em uma célula solar fotovoltaica de uma única junção, deve absorver toda luz abaixo de um comprimento de onda de cerca de 900nm. Além disso, ele deve adsorver firmemente na superfície do óxido do semicondutor e injetar elétrons na banda de condução com um rendimento quântico unitário. O nível de energia de seu estado excitado deve ser bem combinado com a banda de condução do óxido, para que se minimize as perdas energéticas durante as reações de transferência eletrônica. Assim, o LUMO do sensibilizador deve possuir potencial mais negativo que a banda de condução do óxido do semicondutor, o que torna a injeção eletrônica termodinamicamente favorável. Seu potencial de oxirredução deve ser suficientemente alto, para que ele possa ser regenerado rapidamente por meio da doação de elétrons feita pelo eletrólito ou pelo condutor do tipo p [43].

Por fim, ele deve ser estável o suficiente para manter ao menos  $10^8$  ciclos redox sob iluminação correspondente, a cerca de vinte anos de exposição a luz natural. Grande parte das pesquisas na química dos corantes é direcionada para identificação e síntese de compostos com esses atributos [43].

Eles possuem um papel fundamental na performance das DSSCs, principalmente, pelo fato deles determinarem a resposta do dispositivo a luz. Os sensibilizadores comuns incluem corantes sintéticos, como os complexos de rutênio, e os corantes naturais. Comparados aos corantes naturais, os corantes sintéticos exibem maiores eficiências de conversão fotoelétrica e maior estabilidade. Contudo, eles apresentam maiores custos de fabricação, como pode ser observado na Figura 9 e são mais agressivos ao meio ambiente. Os corantes naturais possuem as vantagens de serem facilmente preparados, possuírem custos baixíssimos e não poluírem o meio ambiente, o que faz dele um material muito interessante para aplicações em células solares [44].



**Figura 11.** Custo por Watt-pico das DSSCs sensibilizadas com Ru, D35, clorofila, antocianinas e betalaína.

Adaptado de [45]

Dentre os sensibilizadores empregados nas DSSCs, os mais eficientes são aqueles baseados em complexos de polipiridinas com Ru(II) ou Os(II). Contudo, esses metais apresentam custos elevados, além das sínteses serem complicadas, envolvendo catálises metálicas caras, liberando substâncias prejudiciais como subprodutos e consumindo esses metais raros. Isso faz com que a produção das DSSCs sejam dependentes desses recursos raros e não sustentáveis, além de tornar o processo de produção em larga escala bem caro. Por isso, esses metais não são recomendáveis para serem utilizados como sensibilizadores e novos tipos de sensibilizadores estão sendo investigados por muitos grupos de pesquisa [45].

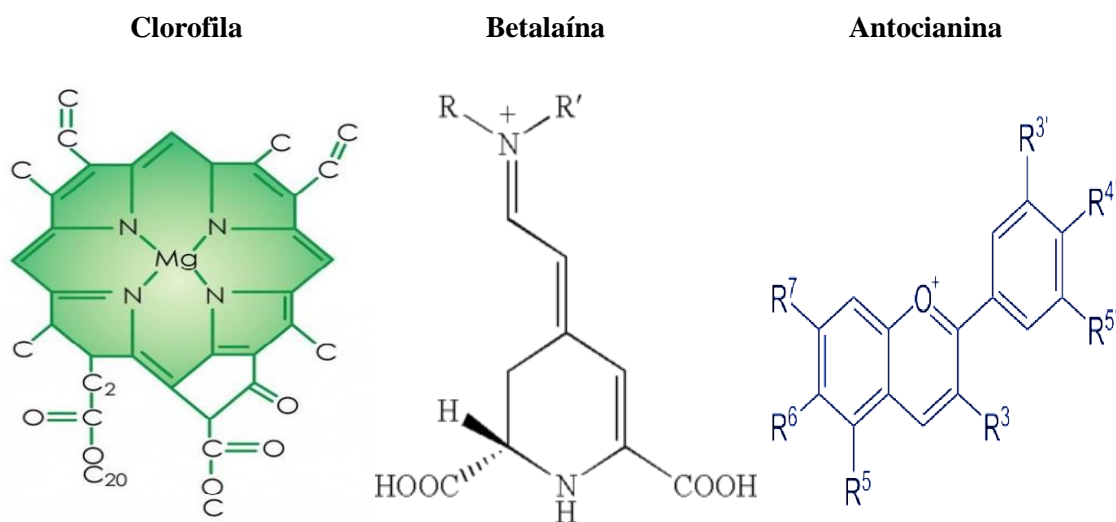
Os corantes naturais podem ser uma alternativa para esse problema, uma vez que eles apresentam baixo custo, facilidade de preparo, biodegradação completa, fácil acesso e alta disponibilidade. Por isso, muitos grupos de pesquisa têm focado em pigmentos naturais. Esses pigmentos são divididos em três grupos principais: clorofila, betalaínas e antocianinas. As estruturas dessas moléculas estão apresentadas na Figura 12 [45].

As clorofilas são complexos metálicos de íons de magnésio altamente simétricos. Elas absorvem a luz dos comprimentos de onda vermelho, azul e violeta com uma absorção máxima em 670nm, enquanto reflete o verde [45].

As antocianinas são o tipo de pigmento mais abundante e difundido do grupo dos flavonoides e o mais importante grupo de pigmentos solúveis em água presente nas plantas. Elas absorvem os comprimentos de onda mais longos e formam a base para a maioria das cores florais: vermelha, roxa, laranja, rosa, azul e azul-preto. A tonalidade e a estrutura das antocianinas dependem do pH e da presença de co-pigmentos [45].

Em uma solução em equilíbrio, as antocianinas podem ocorrer em quatro formas moleculares: como o cátion flavílio, a base quinoidal, a base calcona e a base hemiacetal. As quantidades relativas de cada uma dessas formas variam com o pH e com a estrutura das antocianinas [45].

Ao contrário das antocianinas, as betalaínas são mais raras na natureza e são restritas a uma única ordem de plantas, a *Caryophyllales* [46]. Elas possuem propriedades favoráveis a absorção de luz e propriedades antioxidantes. Além disso, elas existem na natureza em associação com vários copigmentos que modificam suas propriedades de absorção de luz. A betanina, um pigmento vermelho-roxo pode ser encontrado em beterrabas e pertence à classe das betalaínas [47].



**Figura 12.** Estrutura química dos corantes orgânicos de clorofila, betalaína e antocianina respectivamente.

Embora esses corantes naturais sejam adequados para as DSSCs, o fato dos pigmentos naturais serem desenvolvidos através da evolução natural, limitam grande parte das pesquisas até certo ponto, principalmente pela dificuldade de mudança nos seus arranjos estruturais *in vitro*. Para sanar esses problemas, algumas alternativas são identificadas para

maximizar a função desses corantes nas DSSCs, como mudanças na concentração ou no pH, modificação nas técnicas de extração, aplicação de diferentes métodos de sensibilização, otimização do tamanho das partículas do óxido semiconductor, bem como a espessura do filme desse óxido, otimização do tempo de imersão do óxido semiconductor na solução do pigmento e o ajuste da composição do eletrólito [45].

De acordo com a Tabela 1, que se encontra em anexo, as eficiências para as DSSCs sensibilizadas com pigmentos de antocianinas estão abaixo de 1%, exceto em alguns poucos casos. A maior eficiência foi observada com pigmentos modificados de clorofila/ $\beta$ -caroteno [45].

Além disso, percebe-se que as eficiências das células sensibilizadas com corantes naturais são inferiores a aquelas sensibilizadas com outros corantes. Um dos motivos, pode ser a baixa interação entre os corantes e a superfície do semiconductor, levando a menores valores de  $J_{sc}$  exibidos pelo dispositivo. Essa interação também pode ser afetada pelos diferentes tipos de solventes utilizados na extração desses pigmentos, dependendo de suas propriedades como polaridade, acidez, combinação com o corante e temperatura. Além disso, a estrutura do pigmento, a intensidade e o alcance da absorção da luz também interferem na eficiência exibida pelas células [45].

As barreiras que as DSSCs sensibilizadas por corantes naturais enfrentam são principalmente a baixa eficiência e estabilidade dos módulos. A eficiência do módulo fabricado com corantes naturais tem tipicamente 1% de eficiência, enquanto que os módulos feitos com corantes de Rutênio exibem normalmente 5% de eficiência [45].

### **3 OBJETIVOS:**

Construir células solares flexíveis sensibilizadas por corantes naturais, empregando o pentóxido de vanádio como fotoânodo e a polianilina como contraeletrodo e avaliar suas eficiências.

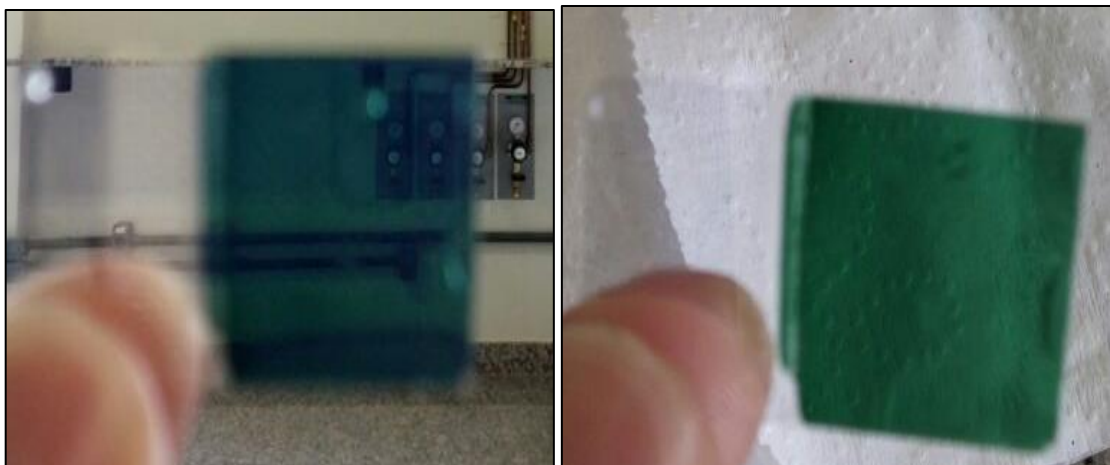
## 4 METODOLOGIA:

### 4.1 Síntese da polianilina

A síntese da polianilina foi realizada pela polimerização por oxidação eletroquímica in situ de seu monômero, em substratos de PET/ITO, baseado na literatura [48] e de acordo com o seguinte procedimento:

Inicialmente, o monômero foi purificado por meio de uma bidestilação à vácuo, para remoção de substâncias oxidadas, principalmente, devido à presença de luz. Em seguida, foi montada uma célula eletroquímica empregando o PET/ITO como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contraeletrodo, um eletrodo saturado de calomelano (SCE) como eletrodo de referência e uma solução eletrolítica contendo  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido sulfúrico e  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  de anilina em água destilada. Os filmes de polianilina foram eletrodepositados na superfície do PET/ITO por meio da técnica de cronoamperometria, utilizando um potencial de  $2,4\text{V}$  por 80 segundos em um potenciostato da IVIUM modelo CompactStat.

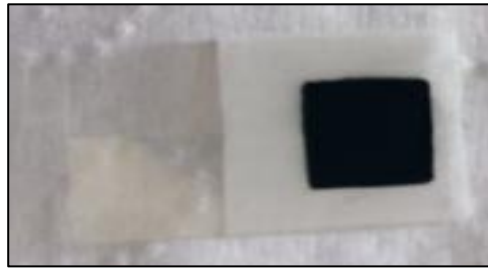
Por último, os eletrodos modificados de polianilina e PET/ITO foram imersos em uma solução de HCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  para remover os possíveis oligômeros originados na etapa de polimerização. O eletrodo de PET/ITO/Polianilina está apresentado na Figura 13.



**Figura 13.** Eletrodo de PET/ITO e polianilina preparados neste estudo

Para utilização como contraeletrodo nas DSSCs, a polianilina foi depositada em uma área de  $1 \text{ cm}^2$  sobre o PET/ITO. As outras áreas foram cobertas com parafilme, conforme apresentado na Figura 14.

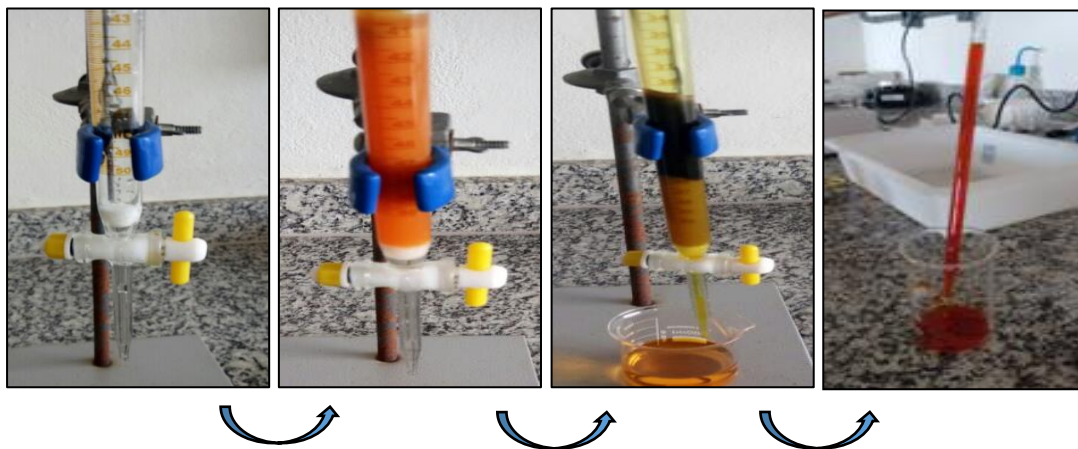




**Figura 14.** Contraeletrodo de PET/ITO/Polianilina preparado no presente estudo

#### 4.2 Síntese do pentóxido de vanádio pela rota sol-gel

A síntese do pentóxido de vanádio xerogel ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ) foi realizada de acordo com a metodologia utilizada em nosso grupo de pesquisa [49], pelo método da troca iônica. A coluna de troca iônica foi montada e então lavada com uma solução de HCl 6 mol.L<sup>-1</sup>. O ácido decavanádico foi obtido ao passar uma solução aquosa 0,10 mol.L<sup>-1</sup> de  $NH_4VO_3$  através da resina de troca iônica. O ácido ficou em repouso por duas semanas a temperatura ambiente (24°C), levando à polimerização do  $HVO_3$ , que por meio de reações autocatalíticas formou o gel viscoso de  $V_2O_5$ .



**Figura 15.** Preparação do  $V_2O_5$  pelo método da troca iônica

Para utilização como fotoânodo nas DSSCs, o pentóxido de vanádio sol-gel foi depositado em uma área de 1 cm<sup>2</sup> sobre o substrato PET/ITO e seco, até a formação do xerogel. As outras áreas foram cobertas com parafilme. O eletrodo de PET/ITO/ $V_2O_5$  está apresentado na Figura 16.



**Figura 16.** Eletrodo de PET/ITO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparado no presente estudo

### 4.3 Síntese do eletrólito

O eletrólito foi preparado de acordo com a literatura [50], por meio da adição de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de iodeto de tetrabutilamonio (TBAI) e 0,05 mol.L<sup>-1</sup> de iodo (I<sub>2</sub>) em acetonitrila.

### 4.4 Obtenção dos corantes

Para escolha dos corantes, foi levado em consideração a presença de compostos fenólicos, capazes de absorver radiação na região espectral do visível e aumentar o desempenho da célula solar. Por isso, foram escolhidos a ameixa (*Prunus Domestica*), amora (*Morus nigra*), beterraba (*Beta vulgaris*) e morango (*Fragaria sp*).

Os corantes foram obtidos de acordo com a literatura [51]. Para obtenção do corante de beterraba, inicialmente, foram aquecidos 100mL de água destilada, até sua ebulição. Em seguida, foram adicionados 55g de beterraba cortada em pedaços bem pequenos, que foram macerados e então dissolvidos por meio da agitação magnética. A solução homogênea resultante foi filtrada e armazenada na geladeira.

Para a obtenção do corante de morango, 3 morangos foram cortados em pedaços pequenos e então adicionados à 30mL de água destilada. A dissolução foi feita com auxílio de um agitador magnético. Em seguida, a solução foi filtrada e armazenada na geladeira. O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção do corante de ameixa.

Para a obtenção do corante de amora, foram maceradas 5 amoras maduras e posteriormente adicionadas à 30mL de etanol. A solução resultante foi filtrada e armazenada na geladeira.

É importante destacar que os corantes naturais foram utilizados sem nenhum tratamento, tendo seu uso justificado pela facilidade de preparação e baixo custo.

Os corantes obtidos estão apresentados na Figura 17.



**Figura 17.** Corantes obtidos a partir da ameixa, morango, amora e beterraba

## **4.5 Caracterização dos materiais**

### **4.5.1 Difração de Raios X**

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química IV da UFSJ (UFSJ - Campus Alto Paraopeba) empregando um difratômetro da marca Rigaku e modelo MiniFlex 600. O aparelho utiliza cátodo de cobre e monocromador de grafite para selecionar a região de emissão  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). O potencial na fonte foi ajustado para 30 kV e a corrente para 30 mA. Os padrões de raios-X foram obtidos na faixa de  $2\theta$  compreendida entre  $5^\circ$  e  $80^\circ$ , em um passo de  $2^\circ$  por minuto no modo de digitalização contínua.

### **4.5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais (LAPPEM) da UFOP utilizando o espectrômetro da Agilent Technologies, modelo Cary 630 FTIR. As amostras foram analisadas no número de onda limite do equipamento, que é de  $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4.5.3 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais (LAPPEM) da UFOP utilizando o espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-1650PC.

O  $V_2O_5$  e os corantes foram analisados em solução, enquanto que a polianilina foi analisada na forma de filme fino, depositada sob o substrato PET/ITO.

### 4.5.4 Voltametria cíclica

As análises de voltametria cíclica foram realizadas utilizando um potenciostato da IVIUM modelo CompactStat.h. A célula eletroquímica foi composta por uma solução de perclorato de lítio ( $LiClO_4$ )  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  em acetonitrila, um contraeletrodo de platina, um eletrodo de referencia de calomelano saturado (SCE) e como eletrodo de trabalho o PET/ITO modificado com os filmes de  $V_2O_5$ , polianilina e corantes.

### 4.5.5 Microscopia Eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas na Universidade de São Paulo (USP), utilizando-se de um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM6610LV. As amostras foram fixadas no porta amostra com auxílio de uma fita de carbono. Uma cobertura fina de ouro ( $\approx 20\text{Å}$ ) foi aplicada sobre as amostras por 120s para geração das imagens.

## 4.6 Montagem das células solares

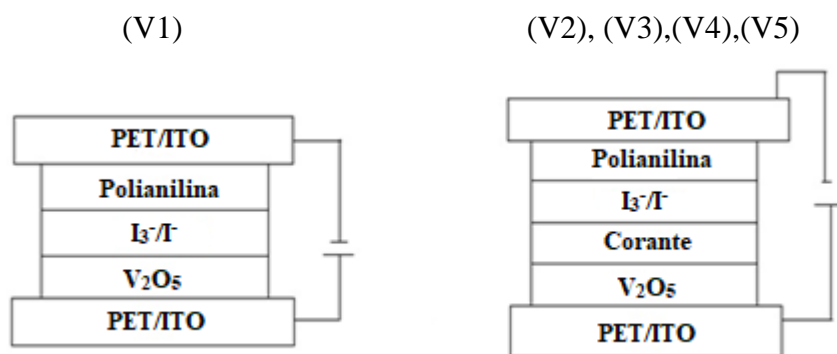
As células solares foram montadas de acordo com a Figura 18, sendo que suas estruturas foram organizadas nas seguintes sequencias:

- PET-ITO/ $V_2O_5$ /( $I_3^-/I^-$ )/PAni/PET-ITO (V1)
- PET-ITO/ $V_2O_5$ /Ameixa/( $I_3^-/I^-$ )/PAni/PET-ITO (V2)
- PET-ITO/ $V_2O_5$ /Amora/( $I_3^-/I^-$ )/PAni/PET-ITO (V3)
- PET-ITO/ $V_2O_5$ /Beterraba/( $I_3^-/I^-$ )/PAni/PET-ITO (V4)
- PET-ITO/ $V_2O_5$ /Morango/( $I_3^-/I^-$ )/PAni/PET-ITO (V5)

Para a montagem do fotoânodo, o  $V_2O_5$  foi depositado no substrato PET/ITO e secado até a formação do xerogel. O eletrodo resultante foi imerso na solução de corante para a sensibilização do mesmo. Para o preparo do contraeletrodo, a polianilina foi

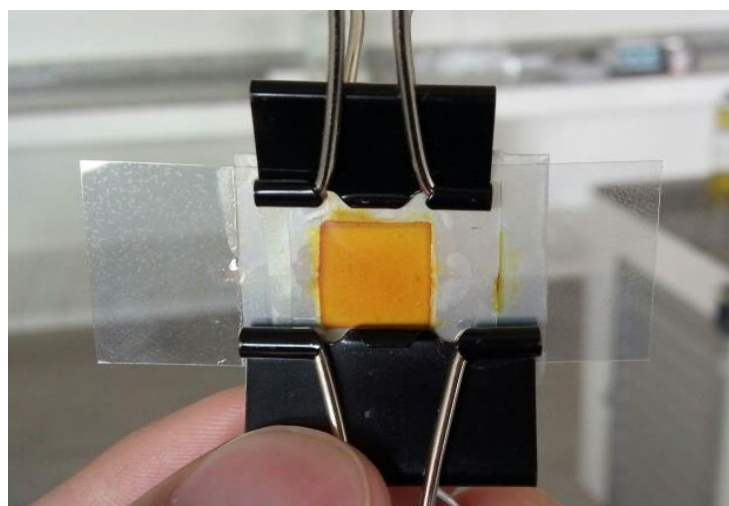
depositada no PET/ITO pelo método de oxidação eletroquímica. Em seguida, os dois eletrodos foram unidos e o eletrólito ( $I_3^-/I^-$ ) foi depositado entre eles.

As células solares construídas se destacam pela grande flexibilidade, podendo ser aplicadas em locais onde as células solares de silício não são aplicáveis, como em faixadas de prédios e lonas fotovoltaicas.



**Figura 18.** Esquema das células solares montadas.

A célula solar V1 está apresentada na Figura 19. As outras células possuem estruturas semelhantes, contudo, com a adição dos corantes.



**Figura 19.** Célula solar V1 (PET/ITO/ $V_2O_5$ /( $I_3^-/I^-$ )/PAni/PET/ITO) montada neste estudo

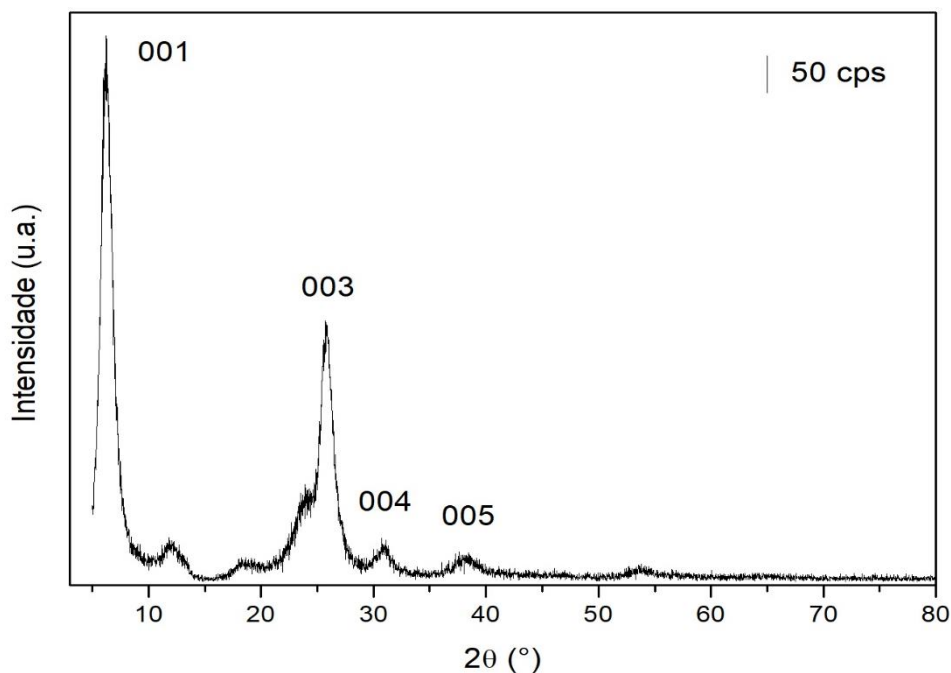
#### 4.7 Caracterização das células solares

A caracterização das células solares foi realizada no Laboratório de Tecnologias Limpas da UFSJ (UFSJ - Campus Alto Paraopeba) utilizando um potenciostato da IVIUM modelo CompactStat.h, por meio da voltametria linear, com passos de 2.44 mV e velocidade de 30 mV/s. Os dispositivos foram irradiados por um módulo com fontes de luzes programáveis da IVIUM, modelo ModuLight.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Difração de Raios-X

As Figuras 20 e 21 mostram os difratogramas do pentóxido de vanádio e da polianilina, respectivamente.



**Figura 20.** Difratograma de raios X do pentóxido de vanádio xerogel

O perfil dos picos no difratograma aponta a presença de uma estrutura lamelar, indicando que a estrutura lamelar do  $V_2O_5$  xerogel foi mantida mesmo após o processo de secagem. O pico de difração mais intenso (001) é característico do empilhamento unidimensional das camadas perpendiculares ao substrato [52].

A lamelaridade do material pode ser confirmada por meio da comparação dos valores das distâncias interlamelares ( $d_{hkl}$ ) obtidas para cada um dos picos basais. Essas distâncias foram calculadas por meio da equação de Bragg:

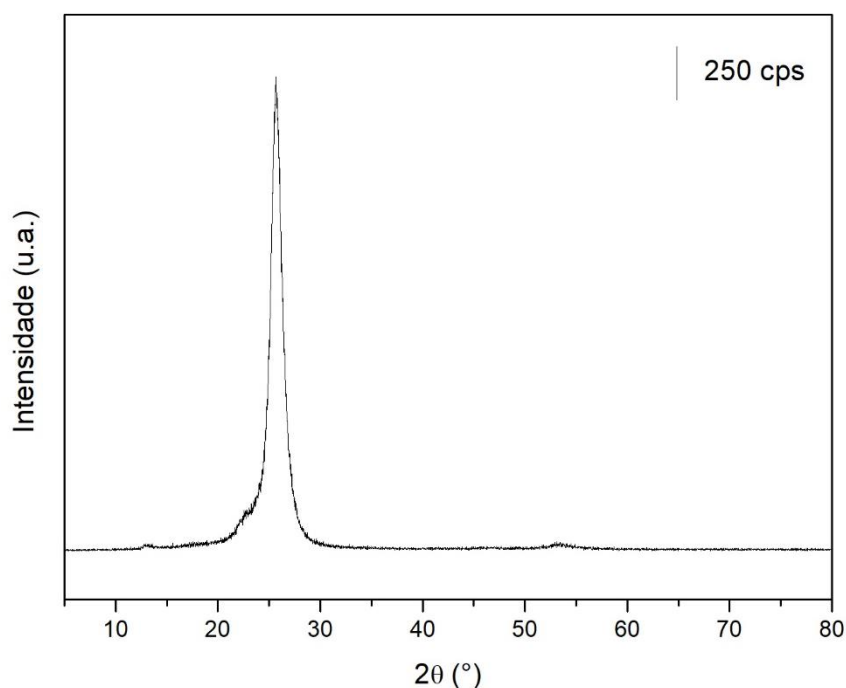
$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Onde  $n$  é a ordem de reflexão do pico,  $d_{hkl}$  o espaço interlamelar para o pico  $hkl$  e  $\theta$  o ângulo de Bragg, determinado pelo pico de difração. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Valores de distância interplanar associados a cada plano do  $V_2O_5$ .

Plano (hkl)	001	003	004	005
Distância (Å)	12,5	3,84	2,88	2,30

Por meio da equação de Bragg, verificou-se que o pentóxido de vanádio xerogel apresentou uma distância interplanar de 1,25nm para o plano 001, valor superior a aqueles encontrados na literatura, de 1,15 [53] e 1,17nm [52]. A diferença entre esses valores pode ser atribuída a maior quantidade de moléculas de água presentes entre as camadas desse material, uma vez que, no presente estudo, as amostras foram secas a temperatura ambiente, enquanto que os demais autores, utilizaram de processos de secagem, como altas temperaturas.



**Figura 21.** Difratograma de raios X da polianilina (esmeraldina) sintetizada eletroquimicamente

Como observado na Figura 21, o principal pico exibido pela polianilina foi em  $2\theta = 25,64^\circ$ . Esse pico pode estar relacionado ao plano (200), conforme reportado pela literatura [54].

Seu formato bem nítido é um indicativo da natureza cristalina do material. Essa cristalinidade é bastante importante para as células solares, uma vez que os defeitos na cadeia polimérica atuam como “armadilhas de elétrons” e podem causar uma diminuição em sua

eficiência. Por isso, quanto maior a cristalinidade do material, melhor será o transporte de elétrons nas células solares.

Grande parte dos estudos encontrados na literatura consideram a polianilina e seus derivados como materiais amorfos. Muitos fatores como o tempo e o tipo de síntese, a presença e a concentração dos agentes dopantes influenciam na cristalinidade desse material [55,56].

Em casos do polímero dopado com HCl, sua cristalinidade diminui com o aumento da concentração do ácido utilizado durante a síntese. Altas concentrações de HCl na solução de polimerização, conduz a adição de átomos de cloro nos anéis quinóides. A introdução de átomos de cloro orto orientados em relação aos átomos de nitrogênio, aumenta ainda mais o obstáculo espacial à rotação interna da cadeia da PANi. Por isso, quando ela é preparada em alta concentração de HCl, ela é inteiramente amorfa [56].

Desse modo, a síntese eletroquímica se mostrou uma boa alternativa para se obter estruturas mais cristalinas desse polímero, permitindo sua aplicação, principalmente em células solares.

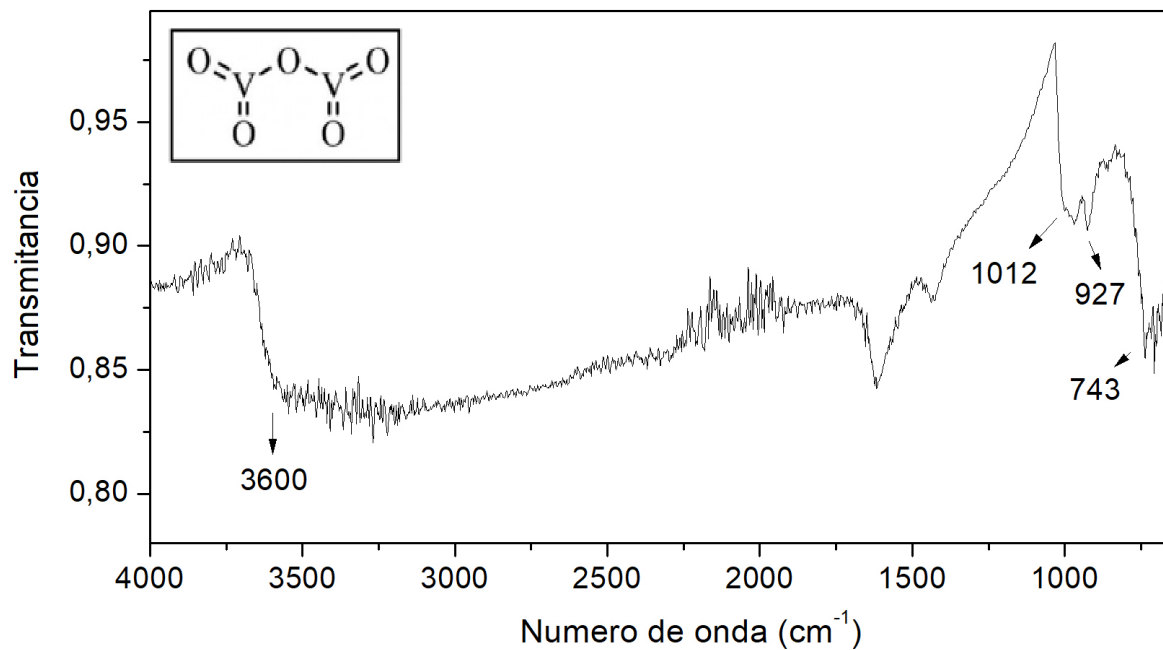
## **5.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**

O espectro de FTIR do pentóxido de vanádio está apresentado na Figura 22.

As bandas características do pentóxido de vanádio são observadas em  $743\text{ cm}^{-1}$ ,  $927\text{ cm}^{-1}$  e  $1012\text{ cm}^{-1}$ . Elas estão relacionadas ao estiramento assimétrico da vibração da ligação V-O-V [57], ao modo vibracional H<sub>2</sub>O-V [58] e ao estiramento da ligação V=O, que está associada aos estados de oxidação e redução dos óxidos de vanádio (V<sup>5+</sup>) [59].

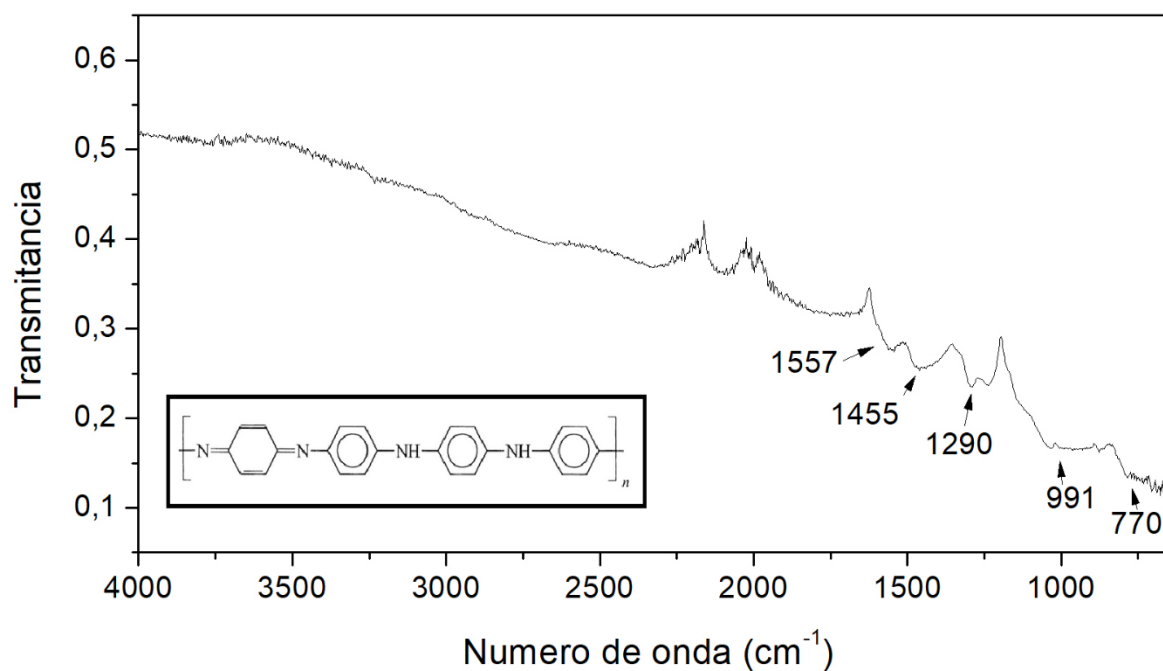
A ampla faixa de absorção observada abaixo de  $3600\text{ cm}^{-1}$  é característica de ligações de hidrogênio realizadas por moléculas de água, com átomos de oxigênio do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou de outras moléculas de H<sub>2</sub>O [60]. A presença dessas moléculas de água estruturais estão de acordo com os dados observados pela análise de difração de raios X, que indicou a presença de moléculas de água entre as lamelas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.





**Figura 22.** Espectro de FTIR do pentóxido de vanádio xerogel

O espectro de FTIR para polianilina no estado esmeraldina está apresentado na Figura 23.



**Figura 23.** Espectro de FTIR da polianilina (esmeraldina)

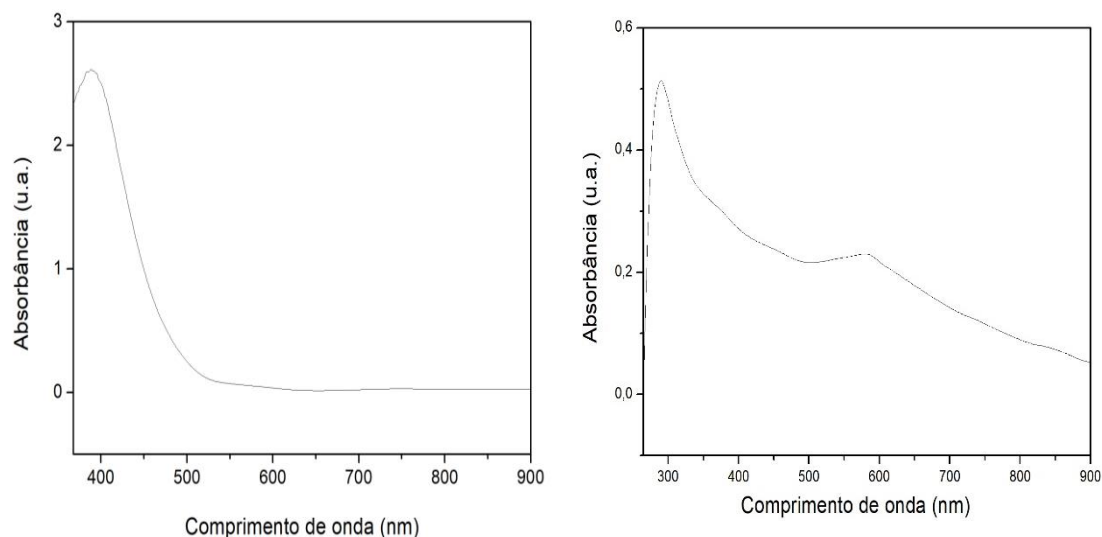
Os tipos de vibrações referentes as bandas observadas no espectro da Figura 23 estão apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Principais bandas na análise por FTIR da polianilina em seu estado esmeraldina

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibração	Referencias
770	Padrão de substituição 1,4 no anel aromático.	[61]
991	Deformação angular das ligações C-H nos anéis aromáticos.	[61]
1290	Estiramento da ligação C-N no anel benzenóide.	[62]
1455	Estiramento da ligação C=N no anel aromático.	[61]
1557	Estiramento da ligação C=C no anel quinoide.	[63]

### 5.3 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Os espectros de UV-Vis do pentóxido de vanádio e da polianilina estão apresentados na Figura 24-A e B, respectivamente.



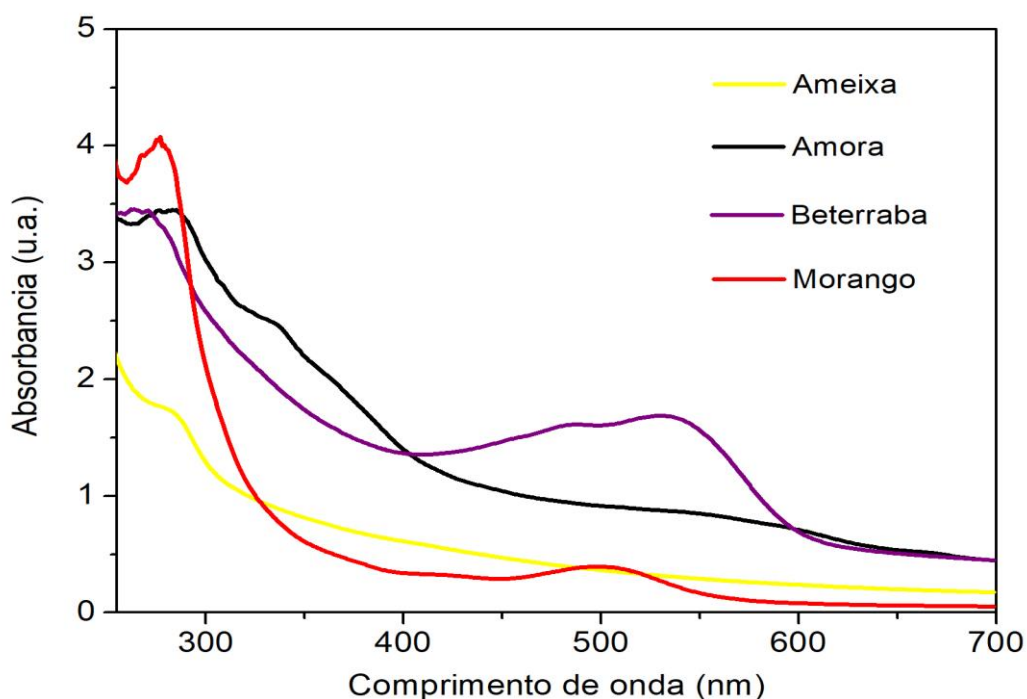
**Figura 24.** Espectros UV-Vis do (A) pentóxido de vanádio xerogel e (B) da polianilina (esmeraldina)

O espectro eletrônico do pentóxido de vanádio xerogel apresentou uma banda de absorção em 390 nm. Segundo Ballhausen e Gray (1962), essa banda está associada a transição eletrônica de um orbital  $\pi$  do oxigênio para o vanádio [42]. Existe uma considerável

energia de repulsão nessa transição, visto que o elétron precisa ser movido de um orbital  $\pi$  deslocalizado para um orbital  $b_2$  já ocupado, que está localizado no vanádio. A banda observada pode ser atribuída a transição  $b_1 (\pi) \rightarrow b_2 (xy)$  envolvendo os íons vanádio e os átomos de oxigênio na região equatorial [21,43].

A polianilina, em sua forma esmeraldina, cuja conjugação é assegurada pela sobreposição dos orbitais  $p_z$  dos carbonos com hibridização  $sp^2$  exibe uma banda de absorção no visível atribuída a transição eletrônica  $\pi-\pi^*$ . Essa banda, observada em 590 nm pode ser atribuída a transição entre o HOMO do anel benzenóide e o LUMO do anel quinoide [44,45].

Os espectros de UV-Vis dos corantes de ameixa, amora, beterraba e morango estão apresentados na Figura 25.



**Figura 25.** Espectro UV-Vis dos corantes de ameixa, amora, beterraba e morango.

O espectro de UV-Vis para o corante de ameixa não apresentou grande absorção na região espectral visível. Para aplicações em células solares, é desejável que o corante absorva a maior porção possível do espectro, principalmente, na região do visível. Essa absorção acarreta uma maior geração de pares elétrons-buracos e conseqüentemente, faz com que a célula exiba um melhor desempenho.

O espectro referente ao corante de amora apresentou uma baixa absorção na região do espectro visível. Ainda assim, é possível observar uma pequena absorção na faixa de 530nm, que pode estar associada a presença de antocianinas na amora. Estudos apontam que a principal antocianina presente no extrato da amora-preta ‘Brazo’ é a cianidina-3-glucosídeo [64].

O espectro para o corante de beterraba exibe uma absorção na faixa de 538nm. Essa absorção pode estar relacionada a presença de betacianinas, que possuem absorção na faixa de 536nm. As betacianinas fazem parte da classe das betalainas e são os pigmentos que apresentam maior percentagem (75-95%) na beterraba vermelha [65].

O espectro de UV-Vis para o corante de morango exibe uma forte absorção na faixa de 280nm e uma fraca absorção na faixa de 510nm. Esse perfil, é característico do equilíbrio ácido-base de protonação da estrutura do íon *flavilium*, que pertence a classe das antocianinas e apresenta absorção nas faixas de 285nm e 510nm. [66].

Para o cálculo do bandgap dos materiais, foi utilizado o método de Tauc [46], onde:

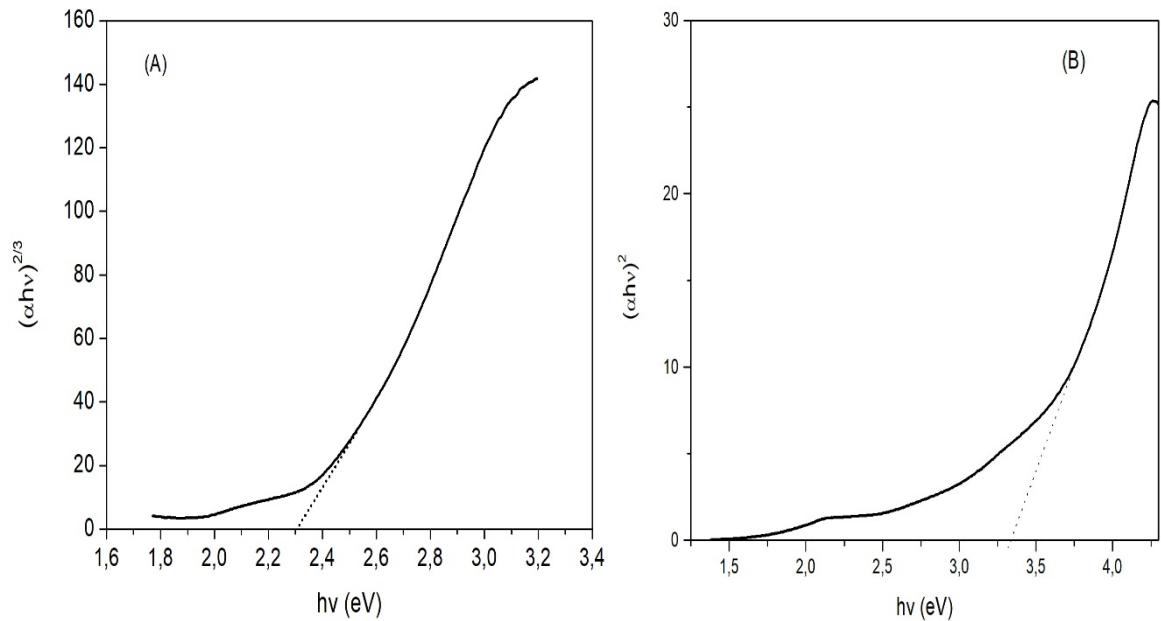
$$\alpha hf = B(hf - E_g)^n$$

Sendo ‘ $\alpha$ ’ o coeficiente de absorção, ‘ $hf$ ’ a energia do fóton incidente, ‘ $B$ ’ uma constante denominada constante de absorção, ‘ $E_g$ ’ a energia do bandgap do material de interesse e ‘ $n$ ’ o expoente determinado pelo tipo de transição eletrônica que causa a absorção, podendo assumir os valores de 1/2, 3/2, 2 e 3, para transições diretas permitidas, diretas proibidas, indiretas permitidas e indiretas proibidas, respectivamente. O bandgap pode ser obtido por meio da extrapolação do gráfico de  $(\alpha hf)^{\frac{1}{n}}$  versus  $(hf)$  quando  $\alpha = 0$  [67].

Para o pentóxido de vanádio, tanto o valor de transições diretas proibidas [48,49] quanto o valor de transições diretas permitidas são reportados na literatura [47,50]. No presente experimento, os valores obtidos puderam ser ajustados linearmente para o valor de 3/2, sugerindo que os filmes finos apresentaram transições diretas proibidas.

Já para a polianilina, valores de transições diretas permitidas são reportados na literatura [51].

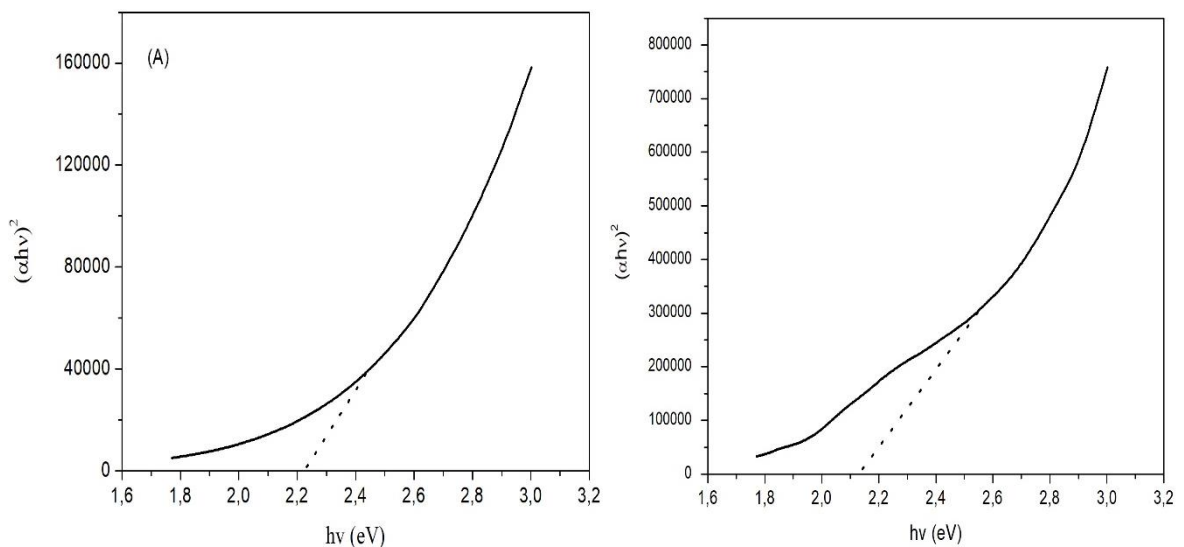
Os valores de *bandgap* para o pentóxido de vanádio e para a polianilina foram obtidos de acordo com a Figura 26, sendo de 2,30 eV para o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 3,35 eV para a polianilina. Ambos os valores estão de acordo com aqueles encontrados na literatura [48, 52].

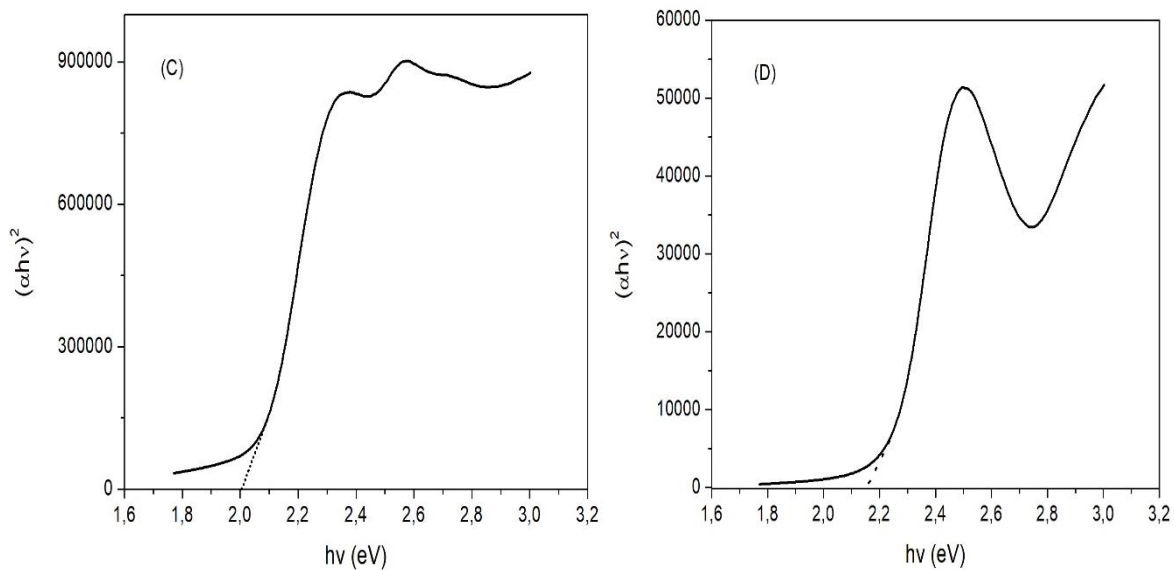


**Figura 26.** Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para o (A) pentóxido de vanádio e (B) polianilina no estado esmeraldina sintetizada eletroquimicamente

Os *bandgaps* referentes aos corantes foram obtidos aplicando o mesmo método, de acordo com a Figura 27, sendo de 2,21eV para o corante de ameixa; 2,12eV para o corante de amora, 2,00eV para o corante de beterraba e 2,14 para o corante de morango.

O maior *bandgap*, encontrado no corante de ameixa, está relacionado a absorção em menores comprimentos de onda, enquanto que o menor *bandgap*, encontrado no corante de beterraba, está relacionada a absorção em maiores comprimentos de onda, associada principalmente a presença de betacianinas, conforme observado na Figura 25.

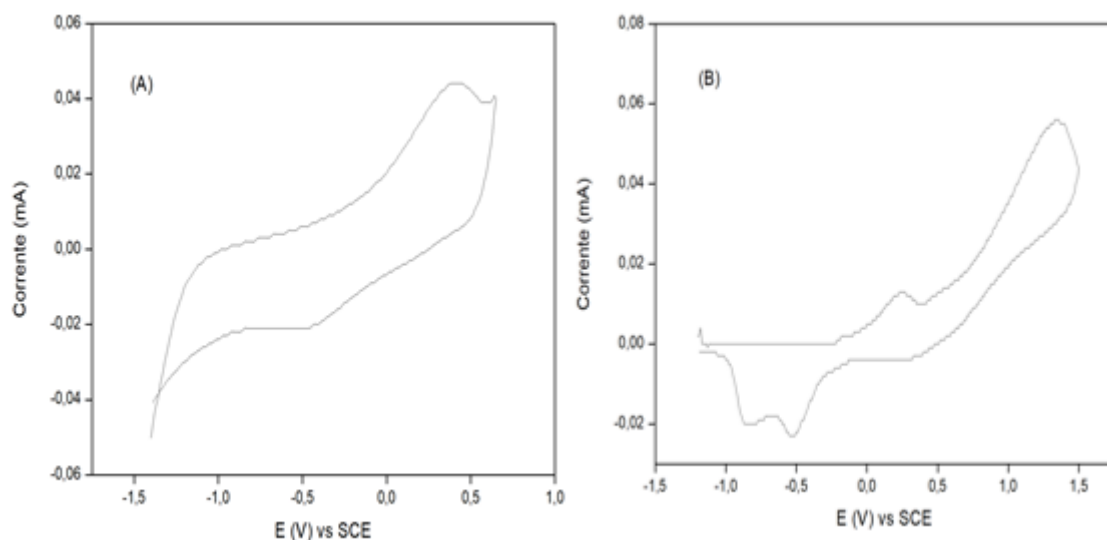




**Figura 27.** Determinação do *bandgap* pelo método de Tauc para os corantes de (A) ameixa, (B) amora, (C) beterraba e (D) morango

#### 5.4 Voltametria Cíclica

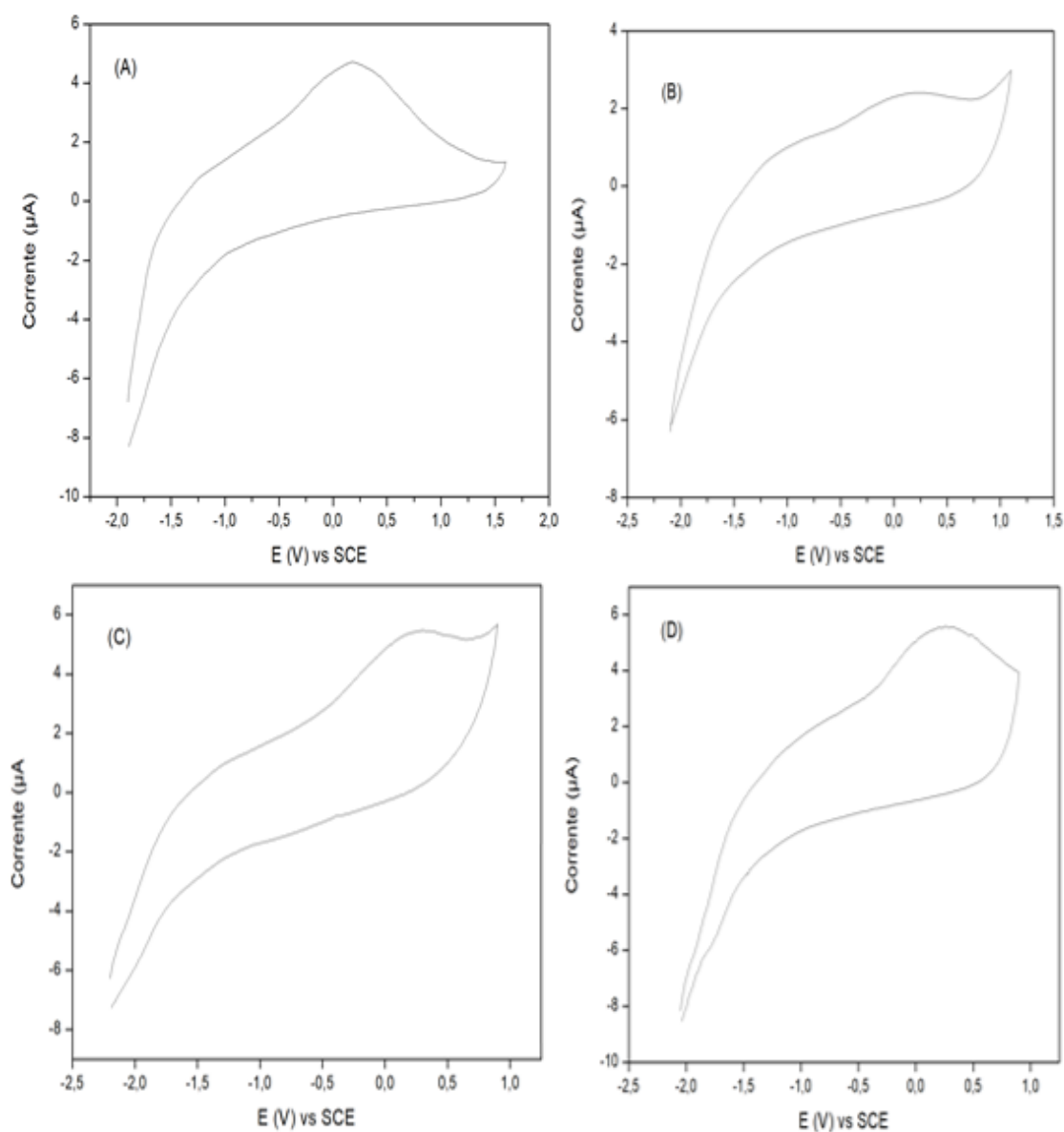
Os voltamogramas do pentóxido de vanádio e da polianilina estão apresentados na Figura 28.



**Figura 28.** Voltamogramas cíclicos do (A) pentóxido de vanádio e (B) polianilina, utilizando o SCE como eletrodo de referência, a platina como contraeletrodo e uma solução 0,1M de perclorato de lítio em acetonitrila como eletrólito de suporte

Os potenciais iniciais de oxidação ( $E_{ox}^{onset}$ ) do  $V_2O_5$  e da PANi são respectivamente 0,13V e 0,10V.

Os voltamogramas dos corantes de ameixa (A), amora (B), beterraba (C) e morango (D) estão apresentados na Figura 29.



**Figura 29.** Voltamogramas cíclicos dos corantes de (A) ameixa, (B) amora, (C) beterraba e (D) morango utilizando o SCE como eletrodo de referência, a platina como contraeletrodo e uma solução 0,1M de perclorato de lítio em acetonitrila como eletrólito de suporte

Os potenciais de oxidação para os corantes de ameixa, amora, beterraba e morango são -0,36V, -0,50V, -0,32V e -0,28V, respectivamente.

Em uma DSSC, para que o corante consiga sensibilizar o semicondutor utilizado no fotoânodo, é necessário que o nível energético de seu LUMO, seja maior que o nível energético da banda de condução desse semicondutor.

Por isso, os níveis energéticos dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) foram calculados com auxílio da voltametria cíclica e da energia do *bandgap*. Para o cálculo da energia do HOMO, foi utilizado a seguinte relação [21], corrigindo para o eletrodo de referência de calomelano saturado:

$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4,99)$$

Para o cálculo da energia do LUMO foi utilizado a seguinte equação:

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{GAP}}$$

Os valores das energias dos orbitais de fronteira estão organizados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Valores de energias do *bandgap* e dos orbitais HOMO e LUMO

Compostos	$E_{\text{ox vs SCE}}$	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{gap}}$	$E_{\text{LUMO}}$
Pentóxido de vanádio	0,13	-5,12	2,30	-2,82
Polianilina	0,10	-5,09	3,35	-1,74
Corante de Ameixa	-0,36	-4,63	2,21	-2,42
Corante de Amora	-0,50	-4,49	2,12	-2,37
Corante de Beterraba	-0,32	-4,67	2,00	-2,67
Corante de Morango	-0,28	-4,71	2,14	-2,57

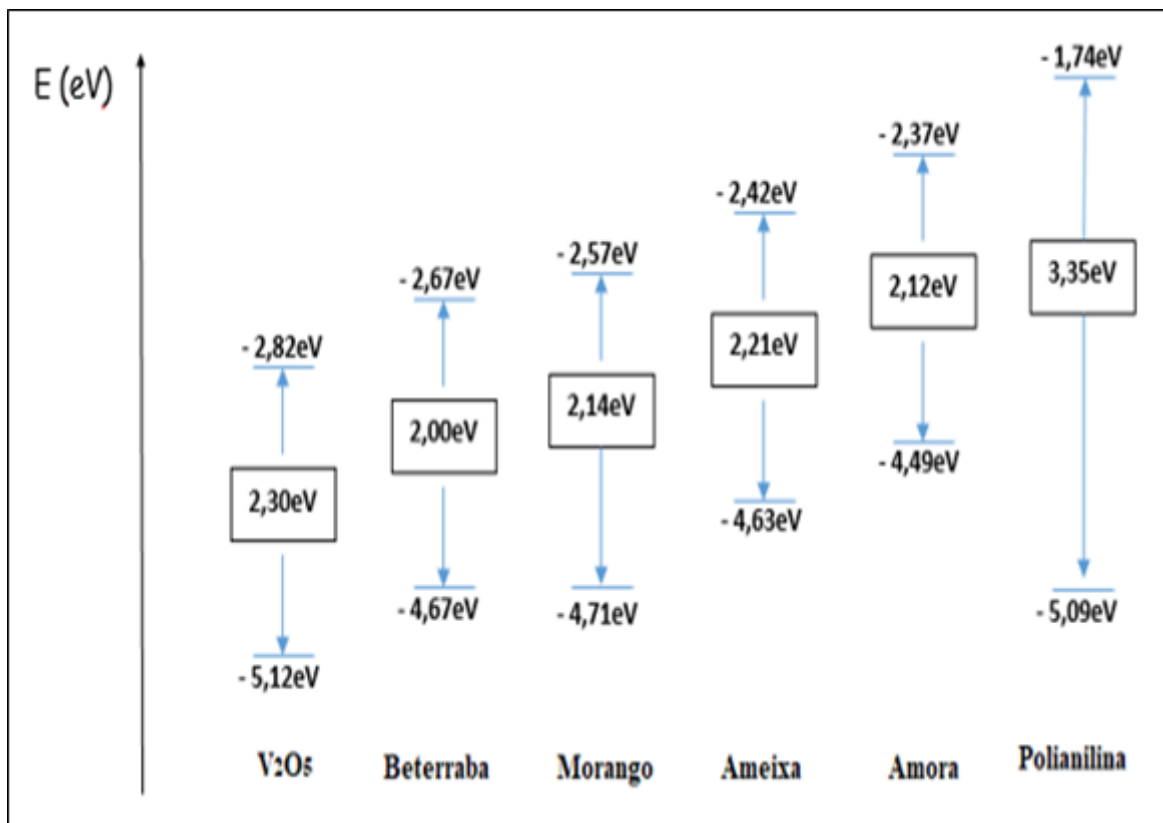
\*Os valores de *bandgap* foram obtidos por meio do método de Tauc. Os valores de energia do HOMO foram obtidos por meio da voltametria cíclica e as energias do LUMO foi obtido por meio dos valores do HOMO e do *bandgap*.

A Figura 30 apresenta o diagrama de bandas com os níveis de energia dos orbitais HOMO e do LUMO, bem como o *bandgap* do  $\text{V}_2\text{O}_5$ , da polianilina e dos corantes usados na montagem das células solares.

Como observado na Tabela 4 e na Figura 30, os níveis de energia do LUMO dos corantes são maiores que o nível de energia da banda de condução do pentóxido de vanádio. Isso faz com que, o fluxo de elétrons do LUMO dos corantes para a banda de condução do  $\text{V}_2\text{O}_5$  seja termodinamicamente favorável, uma vez que os elétrons estão passando de um orbital mais energético, para outro menos energético.

Contudo, para que a regeneração dos corantes seja eficiente, é ideal que a energia associada ao HOMO da polianilina seja maior que a energia do HOMO dos corantes. Como pode ser observado pela Tabela 4, essas energias não são ideais o que pode afetar a eficiência dos dispositivos.

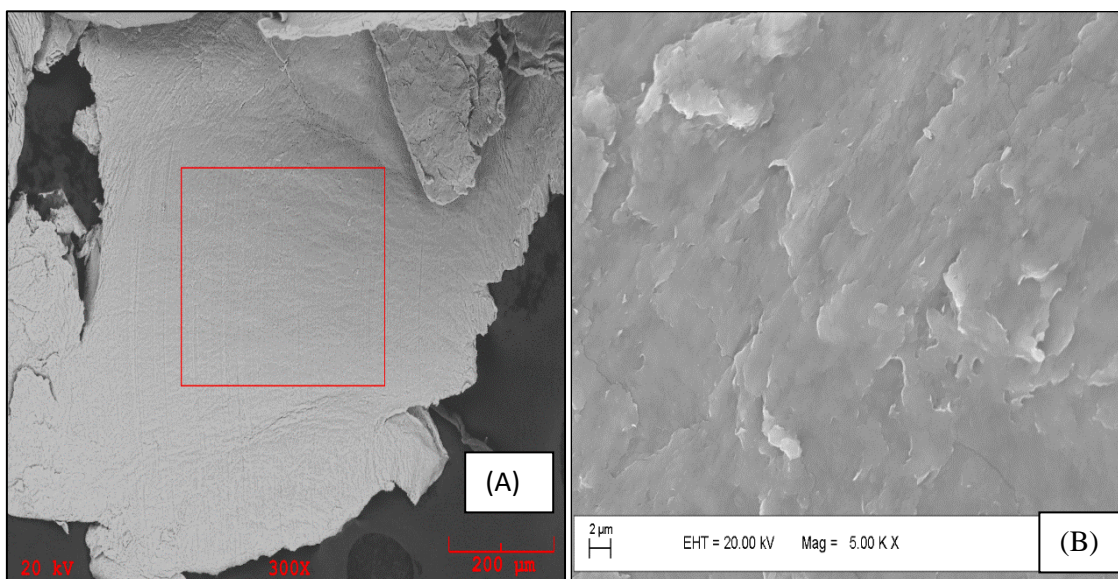


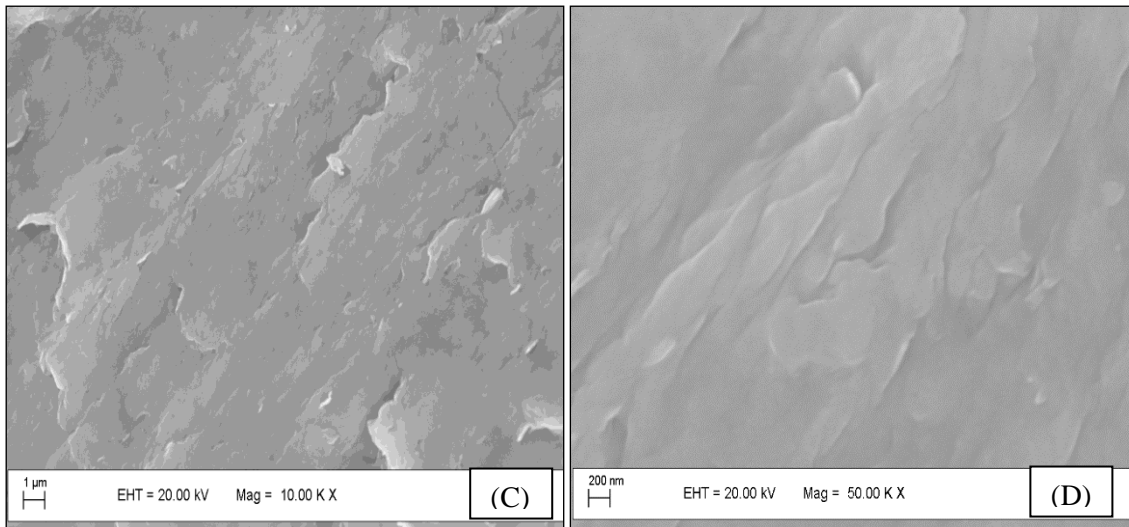


**Figura 30.** Diagrama de bandas de energia e *bandgap* do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, da polianilina e dos corantes usados na montagem das células solares

### 5.5 Microscopia Eletrônica de varredura

A Figura 31 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com ampliações de 5 K X (A), 10 K X (B), 50 K X (C) e 100 K X (D).





**Figura 31.** Microscopia eletrônica de varredura do pentóxido de vanádio xerogel com diferentes ampliações

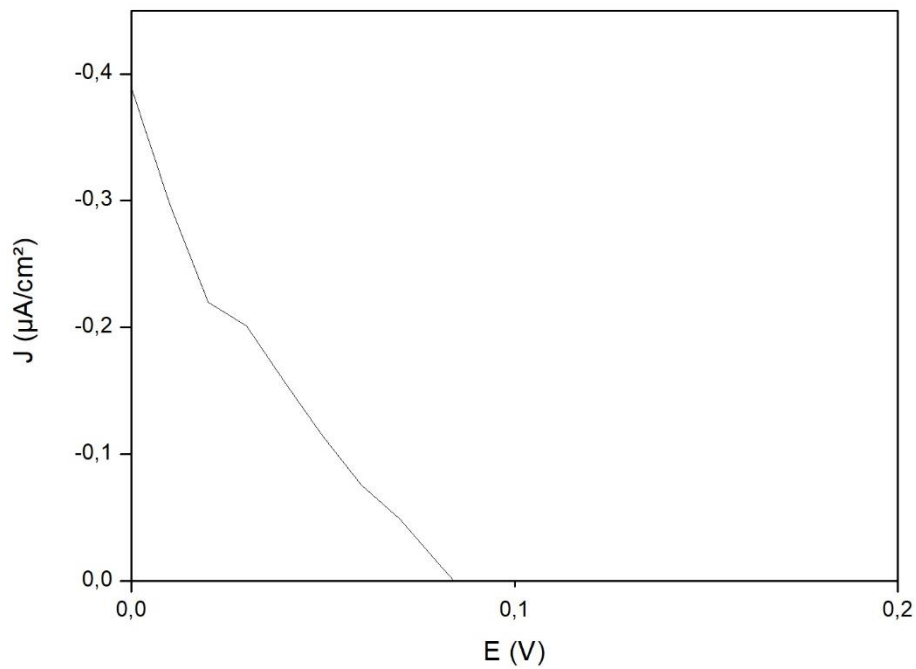
O pentóxido de vanádio é constituído de cadeias poliméricas dispostas em planos, sendo que, a distância entre esses planos depende da quantidade de moléculas de água intercalada. Por meio dos aumentos observados na Figura 31, percebe-se que ele apresenta uma superfície rugosa. O conhecimento da superfície desse material é de extrema importância, uma vez que, a presença de defeitos nessa superfície pode fazer com que ocorra recombinações elétrons-buracos indesejadas, degradando o desempenho da célula solar.

Além disso, a ausência de poros nessa superfície pode ser um fator negativo, uma vez que, superfícies porosas fazem com que haja uma maior adsorção das moléculas de corantes e, conseqüentemente, melhoram o desempenho das células solares.

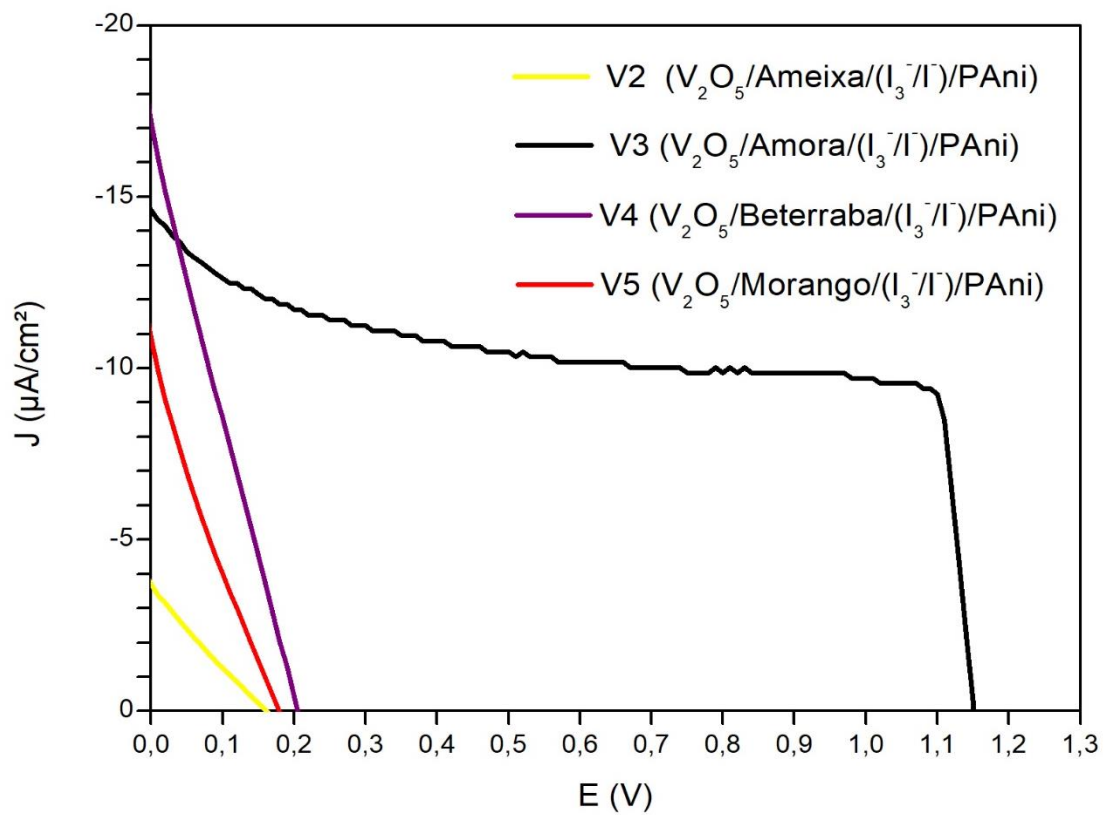
Uma possível alternativa para melhorar a adsorção dos corantes na superfície desse semicondutor, seria o seu uso na forma de pentóxido de vanádio mesoporoso, já que a presença de poros aumenta a superfície de contato.

## 5.6 Desempenho das células solares

Os parâmetros que caracterizam as células solares foram obtidos por meio da realização da curva JxV. A curva para a célula V1 está apresentada na Figura 32, enquanto que as curvas para as demais células estão apresentadas na Figura 33.



**Figura 32.** Curva JxV para a célula V1 (PET-ITO/ $\text{V}_2\text{O}_5$ / $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ )/PAni/PET-ITO)



**Figura 33.** Curva JxV para as células V2, V3, V4 e V5

Os parâmetros obtidos pelas Figuras 32 e 33 estão organizados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Parametros envolvidos na caracterização das células solares

<b>Células</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>J<sub>sc</sub> (μA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>η (%)</b>
<b>V1</b>	0,08	0,29	26,42	0,006
<b>V2</b>	0,16	3,71	22,89	0,013
<b>V3</b>	1,15	14,62	61,00	1,026
<b>V4</b>	0,20	17,22	24,76	0,053
<b>V5</b>	0,17	10,90	22,13	0,041

As baixas eficiências exibidas pelas células solares podem estar relacionadas principalmente a dispersão da polianilina no eletrólito usado, o que ocasionou um descascamento das células montadas. Uma alternativa seria a substituição do eletrólito usado (TBAI/I<sub>2</sub>) por outro eletrólito que seja inerte em relação a PANi e aos demais componentes da célula.

Além disso, uma outra fonte de perda de desempenho das células pode estar associada a morfologia do pentóxido de vanádio, que é ausente de poros, e por isso, um menor número de moléculas de corantes é adsorvida na superfície desse semiconductor.

As células sensibilizadas com os corantes a base de frutas apresentaram maiores valores de tensão de circuito aberto (V<sub>oc</sub>) e densidade de corrente de curto circuito (J<sub>sc</sub>). Por isso, elas apresentaram uma maior eficiência que as células sem a presença desses compostos.

Essa maior eficiência pode ser atribuída ao fato dos corantes conseguirem capturar uma maior parte do espectro solar visível, injetando elétrons na banda de condução do semiconductor a partir de seu estado excitado, devido à presença de compostos fenólicos como taninos e antocianinas.

Dentre as células solares produzidas com corantes, a menor eficiência foi observada na célula fabricada com corante de ameixa. Isso pode ser explicado, pelo maior *bandgap* e pela baixa absorção do espectro visível desse corante. Devido essa baixa absorção, uma menor quantidade de moléculas de corantes é excitada pela radiação incidente, levando a produção de uma corrente menor que aquelas exibidas por corantes que possuem maior absorção no espectro visível.

A maior eficiência foi observada na célula solar fabricada com corante de amora, que apresentou maiores valores de V<sub>oc</sub> e FF. A diferença entre os valores exibidos pela célula

sensibilizada pelo corante de amora das demais, pode estar relacionado, ao fato de não ter ocorrido o descascamento da polianilina presente no contraeletrodo, produzindo maiores valores de  $V_{oc}$  e FF.

Além disso, dentre os corantes obtidos, o corante de amora foi o que apresentou a maior energia no orbital LUMO. Isso faz com que transferência de elétrons desse orbital para a banda de condução do semicondutor seja mais favorável quando comparada aos demais corantes.

É importante destacar que para o preparo do corante de amora, o álcool etílico foi utilizado como solvente, enquanto que para o preparo dos demais corantes, a água foi utilizada como solvente. A baixa eficiência apresentada pelas células solares V2, V4 e V5, que foram preparadas em meio aquoso, também pode estar relacionado a presença da água nesses dispositivos, uma vez que ela pode degradar o desempenho das células solares e causar a dessorção de algumas moléculas de corante da superfície do semicondutor. Além disso, ela pode também interagir com o eletrólito, fazendo com que a reação entre a água e o eletrólito ocorra e a regeneração do corante pelo eletrólito, não seja eficiente.

## 6 CONCLUSÕES

O pentóxido de vanádio xerogel pode ser utilizado como fotoânodo em DSSCs, como alternativa a semicondutores tradicionais, como o  $\text{TiO}_2$ . Além disso, pela técnica de DRX, foi possível verificar a estrutura lamelar desse material, existindo a possibilidade de intercalação de íons ou moléculas que podem melhorar o desempenho das células solares.

Por meio do cálculo da energia dos orbitais de fronteira, foi possível observar que, a transferência de elétrons do LUMO dos corantes escolhidos, para a banda de condução do pentóxido de vanádio é termodinamicamente favorável. Sendo assim, os corantes conseguem sensibilizar o  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

As células que utilizaram os corantes como sensibilizadores possuíram maiores eficiências que aquela sem a presença desses compostos. Vale ressaltar que os corantes foram utilizados sem nenhum tratamento, tendo seu uso justificado pela facilidade de preparação e baixo custo.

A célula sensibilizada pelo corante de amora foi aquela que apresentou maiores valores de  $V_{oc}$ , FF e conseqüentemente, maior eficiência. O fato da polianilina não ter dispersado no eletrólito pode ter contribuído para o melhor desempenho dessa célula.

A menor eficiência foi observada na célula sem a presença de corantes. A ausência do sensibilizador faz com que haja uma grande perda de absorção de fótons, principalmente na região espectral visível. Essa perda, faz com que menos elétrons circulem no circuito, degradando o desempenho da célula solar.

A alteração na morfologia do  $\text{V}_2\text{O}_5$ , como a utilização do  $\text{V}_2\text{O}_5$  mesoporoso, bem como a alteração do eletrólito utilizado, podem ser medidas para aumentar a eficiência das células solares desenvolvidas.

## 7 REFERENCIAS

- [1] GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energias renováveis: um futuro sustentável. Revista USP, v. 72, p. 6-15, 2007.
- [2] KALOGIROU, S. A. Solar energy engineering: processes and systems. Academic Press. Elsevier, 2013.
- [3] World Energy Outlook. Disponível em: <https://www.iea.org/weo2017/>. Acesso em: 29/04/2018.
- [4] BRITO, M. C.; SILVA, J. A. Energia fotovoltaica: conversão de energia solar em electricidade. Faculdade de ciências da Universidade de Lisboa, 2006.
- [5] PŁACZEK-POPKO, E. Top PV market solar cells 2016. Opto-Electronics Review, v. 25, n. 2, p. 55-64, 2017.
- [6] HAGFELDT, A. et al. Dye-sensitized solar cells. Chemical reviews, v. 110, n. 11, p. 6595-6663, 2010.
- [7] VALLÊRA, A. M.; BRITO, M. C. Meio século de história fotovoltaica. Gazeta da física, v. 29, n.1, p. 10-15, 2006.
- [8] EL MANDOUH, Z. S.; SELIM, M. S. Physical properties of vanadium pentoxide sol gel films. Thin Solid Films, v. 371, n. 1, p. 259-263, 2000
- [9] DA SILVA, R. et al. Células solares “caseiras”. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 26, n. 4, p. 379-384, 2004.
- [10] NOGUEIRA, A. F. Células solares de Grätzel com eletrólito polimérico. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [11] JÄGER, Klaus-Dieter, et al. Solar Energy: Fundamentals, Technology and Systems. UIT Cambridge, 2014.
- [12] ALKUAM, E. et. al. Fabrication of CdS nanorods and nanoparticles with PANI for (DSSCs) dye-sensitized solar cells. Solar Energy, v. 150, p. 317-324, 2017.
- [13] WANG, J. et al. An acrylated fullerene derivative for efficient and thermally stable polymer solar cells. Tetrahedron Letters, v. 58, n. 28, p. 2695-2699, 2017.
- [14] MADSUHA, A. F.; KRUEGER, M. Improved device performance stability of bulk-heterojunction hybrid solar cells with low molecular weight PCPDPTB. Synthetic Metals, v. 230, p. 73-78, 2017.
- [15] MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Energia Solar Fotovoltaica: uma breve revisão. Revista Virtual de Química, v. 7, n. 1, p. 126-143, 2014.

- [16] RAZYKOV, T. M. et al. Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. *Solar Energy*, v. 85, n. 8, p. 1580-1608, 2011.
- [17] DIMROTH, Frank; KURTZ, Sarah. High-efficiency multijunction solar cells. *MRS bulletin*, v. 32, n. 3, p. 230-235, 2007.
- [18] O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *nature*, v. 353, n. 6346, p. 737, 1991.
- [19] Web of Science. Disponível em: <http://apps-webofknowledge.ez32.periodicos.capes.gov.br> Acesso em 08 de maio de 2018.
- [20] SHALINI, S. et al. Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review. *International Journal of Energy Research*, v. 40, n. 10, p. 1303-1320, 2016.
- [21] CARDONA, C. M. et al. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications. *Advanced materials*, v. 23, n. 20, p. 2367-2371, 2011.
- [22] KALYANASUNDARAM K. *Dye Sensitized Solar Cells*. EPFL press, Lausanne, 2010.
- [23] LI, F. et al. Semitransparent inverted polymer solar cells employing a sol-gel-derived TiO<sub>2</sub> electron-selective layer on FTO and MoO<sub>3</sub>/Ag/MoO<sub>3</sub> transparent electrode. *Nanoscale research letters*, v. 9, n. 1, p. 579, 2014.
- [24] BAXTER, J. B. Commercialization of dye sensitized solar cells: Present status and future research needs to improve efficiency, stability, and manufacturing. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v. 30, n. 2, p. 020801, 2012.
- [25] JENA, A. et al. Dye sensitized solar cells: a review. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, v. 71, n. 1, p. 1-16, 2012.
- [26] FERREIRA, F. F. *Estrutura e Intercalação de íons em filmes de óxidos metálicos*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- [27] GUERRA, E. M. *Preparação e caracterização de pentóxido de vanádio mesoporoso e reações de intercalação*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.
- [28] LEGENDRE, J.; LIVAGE, J. Vanadium pentoxide gels: I. Structural study by electron diffraction. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 94, n. 1, p. 75-83, 1983.
- [29] BENMOUSSA, M. et al. Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films. *Thin solid films*, v. 265, n. 1-2, p. 22-28, 1995.



- [30] YAO, T. et. al. Layered structures of vanadium pentoxide gels. *Materials research bulletin*, v. 27, n. 6, p. 669-675, 1992.
- [31] WATANABE, H. et. al. Properties of  $V_2O_5$  thin films deposited by means of plasma MOCVD. *Thin Solid Films*, v. 386, n. 2, p. 281-285, 2001.
- [32] LEE, Minoh et al. Graphene modified vanadium pentoxide nanobelts as an efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Synthetic Metals*, v. 215, p. 110-115, 2016.
- [33] MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.
- [34] MEHL, H. Nanocompósitos Formados por Nanotubos de Carbono, Nanopartículas de Prata e Polianilina: Síntese e Caracterização. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2011.
- [35] RODRIGUES, P. C. Síntese, caracterização e correlações estrutura/propriedade de redes mistas de polianilina/poliuretano com arquitetura molecular pré-desenhada. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2004.
- [36] MEDEIROS, E. S. et al. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 7, n. 2, p. 62-77, 2012.
- [37] MOMBRÚ, D. et al. From positive to negative magnetoresistance behavior at low applied magnetic fields for polyaniline: titania quantum dot nanocomposites. *Journal of Applied Physics*, v. 121, n. 24, p. 245106, 2017.
- [38] SIMÕES, F. R. Desenvolvimento e caracterização de materiais de eletrodos modificados com polímeros condutores para a determinação eletroanalítica de pesticidas. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2005.
- [39] ELAKHYA, N. et al. Effect of tin oxide crystallite size on the efficacy of polyaniline-tin oxide nanocomposite based counter electrode for DSSC applications. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, v. 142, p. 436-445, 2017.
- [40] BORA, Anindita et al. A low cost carbon black/polyaniline nanotube composite as efficient electro-catalyst for triiodide reduction in dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, v. 259, p. 233-244, 2018.
- [41] QIN, Q. et al. In situ oxidative polymerization of polyaniline counter electrode on ITO conductive glass substrate. *Polymer Engineering & Science*, v. 51, n. 4, p. 663-669, 2011.
- [42] HAGFELDT, A.; GRÄTZEL, M. Molecular photovoltaics. *Accounts of Chemical Research*, v. 33, n. 5, p. 269-277, 2000.

- [43] GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 4, n. 2, p. 145-153, 2003.
- [44] GU, P. et al. Fabrication and characterization of dye-sensitized solar cells based on nature plants. *Chemical Physics Letters*, 2018.
- [45] KUMARA, N. T. R. N. et al. Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 78, p. 301-317, 2017.
- [46] POLTURAK, Guy; AHARONI, Asaph. "La Vie en Rose": biosynthesis, sources and applications of betalain pigments. *Molecular plant*, 2017.
- [47] ZHANG, D. et al. Betalain pigments for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 195, n. 1, p. 72-80, 2008.
- [48] QIN, Q.; ZHANG, R. A novel conical structure of polyaniline nanotubes synthesized on ITO-PET conducting substrate by electrochemical method. *Electrochimica Acta*, v. 89, p. 726-731, 2013.
- [49] SILVA, G. E. et al. Comparison of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and WO<sub>3</sub> sandwiched, via sol-gel, to development as photovoltaics cells. *Photovoltaic Specialist Conference, IEEE 42nd*, 2015.
- [50] LIM, A. et al. Co-dominant effect of selected natural dye sensitizers in DSSC performance. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 167, p. 26-31, 2016.
- [51] TORCHANI, A. et al. Sensitized solar cells based on natural dyes. *Current Applied Physics*, v. 15, n. 3, p. 307-312, 2015.
- [52] GUERRA, E. M. et al. Extended gate field effect transistor using V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel sensing membrane by sol-gel method. *Solid State Sciences*, v. 11, n. 2, p. 456-460, 2009.
- [53] ALDEBERT, P. et al. Layered structure of vanadium pentoxide gels. *Materials Research Bulletin*, v. 16, n. 6, p. 669-676, 1981.
- [54] GUO, Y. et al. Humidity sensing properties of poly-vanadium-titanium acid combined with polyaniline grown in situ by electrochemical polymerization. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 270, p. 80-88, 2018.
- [55] SANCHES, E. A. et al. Structural characterization of Chloride Salt of conducting polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM. *Journal of Molecular Structure*, v. 1036, p. 121-126, 2013.
- [56] CHAUDHARI, H. K.; KELKAR, D. S. X-ray diffraction study of doped polyaniline. *Journal of applied polymer science*, v. 62, n. 1, p. 15-18, 1996.

- [57] YAKOVLEVA, D. et al. Internal electrochromism in vanadium pentoxide xerogel films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 44, p. 78-84, 2016.
- [58] PERERA, S. D. et al. Controlling interlayer interactions in vanadium pentoxide-poly (ethylene oxide) nanocomposites for enhanced magnesium-ion charge transport and storage. *Journal of Power Sources*, v. 343, p. 580-591, 2017.
- [59] YUVAKKUMAR, R.; HONG, S. I. Structural and toxic effect investigation of vanadium pentoxide. *Materials Science and Engineering: C*, v. 65, p. 419-424, 2016.
- [60] ABELLO, L. et al. Structural study of gels of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Vibrational spectra of xerogels. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 56, n. 3, p. 379-389, 1985.
- [61] DESHMUKH, M. A. et al. Hybrid electrochemical/electrochromic Cu (II) ion sensor prototype based on PANI/ITO-electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 248, p. 527-535, 2017.
- [62] APARNA, S. et al. Influence of polyaniline in polyaniline-tin oxide nanocomposite as counter electrode for dye sensitized solar cells. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2017.
- [63] NIE, Q. et al. Facile fabrication of flexible SiO<sub>2</sub>/PANI nanofibers for ammonia gas sensing at room temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 537, p. 532-539, 2018.
- [64] ÁVILA, S. Antocianinas de amora braço: extração, estabilidade e copigmentação. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2014
- [65] DRUNKLER, D. A.; FETT, R.; LUIZ, M. T. B. The evaluation of stability of betalains in beetroot (*Beta vulgaris* L.) extract add to of  $\alpha$ -,  $\beta$ -and  $\gamma$ -cyclodextrins. *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, v. 24, n. 1, 2006.
- [66] BORDIGNON JUNIOR, C. L. et al. Influência do pH da solução extrativa no teor de antocianinas em frutos de morango. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 29, n. 1, 2009.
- [67] TAUC, J.; A. Menth. "States in the gap." *Journal of Non-Crystalline Solids* v.8, p.569-585, 1972.

## 8 ANEXOS

**Tabela 1.** Sensibilizantes naturais usados em DSSCs e os parâmetros fotovoltaicos relevantes

Natural sensitizers used in DSSCs with relevant photovoltaic parameters.

Plant source for sensitizer	Structure or structural class	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$ff$ (%)	$\eta$ (%)	Remarks
<b>Flowers</b>						
Red frangipani	Anthocyanins	0.94	0.49	65	0.30	Extract in ethanol
<i>Ixora</i> sp. (Rubiaceae)	Anthocyanins	6.26	0.35	47	0.96	Extract in ethanol
<i>Luffa cylindrica</i> L.	Uteotin-7-glucoside+	0.44	0.52	60	0.13	Extract in ethanol
	Chrysoriol-7-glucoside					
<i>Ixora</i> sp. (Rubiaceae)	Pelargonidin, Cyanidin and Malvidin derivatives, Aurone	3.39	0.49	58	0.95	Extract in ethanol
Begonia	Anthocyanins	0.63	0.53	72	0.24	Extract in ethanol
Rhododendron	Anthocyanins	1.61	0.58	61	0.57	Extract in ethanol
Marigold	Xanthophyll	0.51	0.54	83	0.23	Extract in ethanol
Perilla	Chlorophyll	1.36	0.52	70	0.5	Extract in ethanol
China loropetal	Chlorophyll	0.84	0.51	63	0.27	Extract in ethanol
Yellow rose	Xanthophyll	0.74	0.6	57	0.26	Extract in ethanol
Flowery knotweed	Rhein	0.6	0.55	63	0.21	Extract in ethanol
Petunia	Chlorophyll	0.85	0.61	61	0.32	Extract in ethanol
Violet	Anthocyanins	1.02	0.49	65	0.33	Extract in ethanol
Chinese rose	n.a.	0.9	0.48	62	0.27	Extract in ethanol
Rose	n.a.	0.97	0.59	66	0.38	Extract in water
Lily	n.a.	0.51	0.49	67	0.17	Extract in water
Rosella	Anthocyanins	1.63	0.4	57	0.37	Extract in water
Blue pea	Anthocyanins	0.37	0.37	33	0.05	Extract in water
Erythrina variegata	Carotenoid, Chlorophyll	0.78	0.48	55	n.a.	Fractionated extract
Rosa xanthine	Anthocyanins	0.64	0.49	52	n.a.	Fractionated extract
Purified Red <i>Bougainvillea</i> <i>glabra</i>	Betacyanin	2.33	0.26	79	0.49	Purified extract
Red <i>Bougainvillea glabra</i>	Betacyanin	2.34	0.26	74	0.45	Extract in acidic water
Violet <i>Bougainvillea glabra</i>	Betacyanin	1.86	0.23	71	0.31	Extract in acidic water
Red <i>Bougainvillea spectabilis</i>	Betalain	2.29	0.28	76	0.48	Extract in acidic water
Violet <i>Bougainvillea spectabilis</i>	Betalain	1.88	0.25	73	0.35	Extract in acidic water
<i>Hibiscus rosa-sinensis</i>	Anthocyanin	3.31	0.145	55	1.08	Extract in ethanol
Yellow <i>Gardenia jasminoide ellis</i>	n.a.	0.96	0.54	62	0.32	Extract in water
Blue <i>Gardenia jasminoide ellis</i>	n.a.	0.53	0.44	69	0.16	Extract in water
<b>Fruits</b>						
Kuduk-kuduk ( <i>Melastoma malabathricum</i> L.)	Anthocyanins	3.18	0.45	52	0.83	Extract in ethanol
Blueberry	Anthocyanins	4.1	0.30	55	0.69	Extract in ethanol
Tangerine peel	Flavone	0.74	0.59	63	0.28	Extract in ethanol
Fructus lycii	Carotene	0.53	0.68	46	0.17	Extract in ethanol
Mangosteen pericarp	n.a.	2.69	0.68	63	1.17	Extract in ethanol
Mangosteen pericarp	$\alpha$ -Mangostin/ $\beta$ -mangostin	2.55	0.62	58	0.92	Fractionated extract
Mangosteen pericarp	Rutin	2.92	0.40	57	0.37	Fractionated extract
Capsicum	Carotenoid	0.23	0.41	63	n.a.	Fractionated extract
<i>Berberis buxifolia</i> Lam (Calafate)	Anthocyanins	6.2	0.47	36	n.a.	Aqueous extract
<i>Myrtus cauliflora</i> Mart (Jaboticaba)	Anthocyanins	7.2	0.59	54	n.a.	Aqueous extract

**Tabela 1.** (Continuação)

Wild Sicilian Prickly Pear	Etalain	8.2	0.38	38	1.19	Aqueous extract with acid
<i>Nephelium lappaceum</i> (F: Sapindaceae)	Anthocyanins	3.88	0.41	35	0.56	Extract in ethanol
Chaste tree fruit	n.a.	1.06	0.39	48	n.a.	Extract in ethanol
Cabbage-palm fruit	n.a.	0.37	0.44	61	n.a.	Extract in acidic ethanol
Mulberry fruit	Anthocyanins	1.89	0.56	49	0.55	Extract in ethanol
Ivy gourd fruits	$\beta$ -carotene	0.24	0.64	49	0.08	Extract in ethanol
(Buah Dabai) <i>Canarium odontophyllum</i>	Anthocyanins	2.45	0.39	62	0.59	Extract in ethanol
Jambolan plum	Anthocyanins+tannins+other compounds	n.a.	n.a.	n.a.	0.36	Extract in water
Blackberry	n.a.	5.85	0.32	57	1.07	Aqueous extract with acid
Red mulberry	n.a.	4.45	0.34	64	0.99	Aqueous extract with acid
Eggplant skin	Nasunin	3.40	0.35	40	0.48	Extract in ethanol
<b>Leaves</b>						
Teak ( <i>Tectona grandis</i> )	n.a.	0.29	0.46	79	na	Extract in ethanol
Neem	n.a.	15.10	0.54	35	2.81	Extract in ethanol
<i>Codiaeum variegatum</i>	Anthocyanins	4.03	0.44	55	1.08	Extract in ethanol
Herba artemisiae scopariae	n.a.	1.03	0.48	68	0.34	Extract in ethanol
Chinese holly	n.a.	1.19	0.6	65	0.47	Extract in water
Spinach	Chlorophyll	0.47	0.55	51	0.13	Extract in water
Ipomoea	Chlorophyll	0.91	0.54	56	0.28	Extract in water
<i>Punica granatum</i> (Pomegranate)	Chlorophyll	2.05	0.56	52	0.59	na
<i>Ficus reusa</i>	Chlorophyll, carotenoids or phycobiliproteins	7.85	0.52	29	1.18	Extract in water
<i>Rhoeo spathacea</i>	Chlorophyll, carotenoids or phycobiliproteins	10.9	0.5	27	1.49	Extract in water
<i>Garcinia subelliptica</i>	Chlorophyll, carotenoids or phycobiliproteins	6.48	0.32	33	0.69	Extract in water
Red cabbage ( <i>Brassica oleracea</i> var. <i>capitata</i> f. <i>rubra</i> )	Anthocyanins	2.25	0.62	70	0.97	Aqueous extract
<i>Pandan</i> leaves	Chlorophyll	1.91	0.48	56	0.51	Extract in ethanol
Spinach	Modified chlorophyll/neoxanthin	11.8	0.55	60	3.9	Isolated compound
Spinach	Modified chlorophyll/violaxanthin	11.4	0.54	61	3.7	Isolated compound
Spinach	Modified chlorophyll/lutein	12.5	0.54	59	4.0	Isolated compound
na	Modified chlorophyll/ $\beta$ -carotene	13.7	0.53	58	4.2	Isolated compound
<b>Seeds</b>						
Coffee	n.a.	0.85	0.55	69	0.33	Extract in water
<i>Oryza sativa</i> L. indica (Black Rice)	Anthocyanins	1.14	0.55	52	n.a.	Fractionated extract
Black Rice	Anthocyanins	2.09	0.47	57	0.56	Extract in ethanol
<i>Lawsonia inermis</i> seed	Lawsonone	2.99	0.50	70	1.47	Extract in water
<b>Other</b>						
Kelp	Chlorophyll	0.43	0.44	62	n.a.	Fractionated extract
Black tea waste	Theaflavin+theaflavin digallate	4.21	0.27	41	0.46	Extract in ethanol
Cochineal ( <i>Dactylopius coccus</i> )	n.a.	0.78	0.51	25	0.1	na
Beetroot	Betalains+Oligosaccharides+other compounds	n.a.	n.a.	n.a.	0.27	Extract in water
Brown seaweed ( <i>Undaria pinnatifida</i> )	Chlorophylls	0.80	0.36	69	0.18	Aqueous extract with acetone