



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**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

ALESSANDRA RESENDE GOMES

**INVESTIGAÇÃO DA APLICAÇÃO DE FILMES DE V_2O_5 , VO_2 ,
POLIANILINA E DIFERENTES EXTRATOS NATURAIS PARA
CÉLULAS SOLARES DE TERCEIRA GERAÇÃO**

Ouro Branco
Julho de 2023



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**

ALESSANDRA RESENDE GOMES

**INVESTIGAÇÃO DA APLICAÇÃO DE FILMES DE V_2O_5 , VO_2 ,
POLIANILINA E DIFERENTES EXTRATOS NATURAIS PARA
CÉLULAS SOLARES DE TERCEIRA GERAÇÃO**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elidia Maria Guerra

Ouro Branco
Julho de 2023



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO Nº 3 / 2023 - PPGMQ-MG (13.31)

Nº do Protocolo: 23122.028934/2023-20

São João del-Rei-MG, 25 de julho de 2023.

A Tese "**Investigação preliminar da aplicação de filmes de V2O5, VO2, polianilina e diferentes extratos naturais em DSSC**", elaborada por **Alessandra Resende Gomes** 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

DOUTORA EM QUÍMICA

(Assinado digitalmente em 27/07/2023 16:36)
DANE TADEU CESTAROLLI
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQBIO (12.26)
Matrícula: 1444161

(Assinado digitalmente em 31/07/2023 12:52)
ELIDIA MARIA GUERRA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQBIO (12.26)
Matrícula: 1742429

(Assinado digitalmente em 26/07/2023 09:29)
MARCELO MULATO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 102.532.428-51

(Assinado digitalmente em 26/07/2023 16:12)
RODRIGO FERNANDO BIANCHI
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 141.017.098-58

(Assinado digitalmente em 26/07/2023 13:26)
ROGERIO DE OLIVEIRA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 039.519.006-10

Visualize o documento original em <https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **3**, ano: **2023**, tipo: **HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO**, data de emissão: **25/07/2023** e o código de verificação: **b0f747eb24**

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)

G633i Gomes, Alessandra .
 INVESTIGAÇÃO DA APLICAÇÃO DE FILMES DE V2O5, VO2,
POLIANILINA E DIFERENTES EXTRATOS NATURAIS PARA
CÉLULAS SOLARES DE TERCEIRA GERAÇÃO / Alessandra
Gomes ; orientadora Elidia Maria Guerra. -- Ouro
Branco, 2023.
 91 p.

 Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação
Multicêntrico em Química de Minas Gerais - Doutorado)
-- Universidade Federal de São João del-Rei, 2023.

 1. células solares. 2. corantes naturais. 3.
DSSC. I. Guerra, Elidia Maria , orient. II. Título.

**QUE A TUA VIDA NÃO SEJA ESTÉRIL.
SÊ ÚTIL. DEIXA RASTO.**

São Josemaria Escrivá

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de encontrá-Lo em cada um que atravessa o meu caminho, nas atividades ordinárias do meu dia.

Dedico este trabalho à minha família, em especial ao meu marido, Valber, por ser meu incentivo e por ser meu apoio em todos os momentos. Sempre dedicado e a cada dia se mostra mais disposto a ceder às suas vontades e desejos pela nossa família. Não se cansa de se doar sempre mais um pouco a mim e aos seus filhos. Às minhas doces meninas, Maria Clara e Mariana, por serem a alegria da nossa casa. Ao José Henrique, que antes mesmo do seu nascimento, já enche nossa família de alegria.

Agradeço aos meus pais, Moacir e Marlene, por sempre estarem comigo e me ensinarem o caminho da verdade, por me ensinarem a caminhar na fé.

Agradeço à minha orientadora, Prof^a. Dra. Elidia Maria Guerra, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho e por todo o apoio dado durante a construção do mesmo.

Aos colegas: Naira, José Luis, Larissa, Paulo, Patrícia, Mikaela e Bruno.

Ao Rodrigo Silva pelas análises de MEV.

Aos Professores: Dr. Marcelo Mulato, Dr. Rodrigo Bianchi e Dr. Rogério de Oliveira pelas contribuições dadas na qualificação deste trabalho.

Ao CNPQ, à FAPEMIG, à CAPES, ao INEO, ao nosso grupo de pesquisa - Grupo de Pesquisa em Materiais Híbridos e Inorgânicos, à UFSJ e ao PPGMQ.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente à minha formação e à realização deste projeto, meu imenso obrigada!

RESUMO

Em função da crescente demanda global por energia, a energia renovável se torna de grande interesse. Pesquisas relacionadas ao aproveitamento da energia solar têm se intensificado nos últimos anos. Nesse sentido, estudos envolvendo caracterização e otimização de células solares empregando-se novos materiais auxilia no desenvolvimento de dispositivos mais eficientes e de baixo custo. Realizou-se neste trabalho a caracterização de componentes da DSSC (do inglês, *dye sensitized solar cells*) envolvendo materiais não convencionais. Em seguida, realizou-se o estudo das energias desses componentes a fim de se verificar a viabilidade de montagem da DSSC. Para a montagem do fotoanodo da DSSC, utilizou-se os semicondutores: V_2O_5 xerogel e VO_2 , além dos corantes naturais (extratos de morango, amora, mirtilo e vinho de jaboticaba) e o substrato PET-ITO. Como contraeletrodo utilizou-se PANI/PET-ITO e o par I/I_3 foi o eletrólito utilizado. Avaliou-se seis condições de eletrodeposição da PANI. A condição 1 foi selecionada para a montagem das DSSCs por apresentar bandas de absorção no UV-VIS características da PANI na sua forma condutora, demonstrando que esta pode ser utilizada como contraeletrodo da DSSC, em substituição à platina, reduzindo assim, o custo da DSSC. Por meio do estudo das energias dos componentes da célula solar foi possível selecionar os extratos para a montagem das DSSCs. A espessura dos filmes é um fator crucial no desempenho das DSSCs e esta também foi avaliada. Células solares sem a presença de corante também foram montadas para efeito comparativo. Como resultado, as DSSCs utilizando-se V_2O_5 xerogel como semicondutor apresentaram maior eficiência se comparada às DSSCs utilizando-se VO_2 . Ao compararmos a eficiência das células solares sem corante e as células solares utilizando-se corante foi possível afirmar que os corantes conseguiram sensibilizar as DSSCs, com exceção da célula solar CS3. A realização do presente trabalho possibilitou o emprego de materiais alternativos e de baixo custo em DSSCs, o que é uma alternativa promissora que visa sua futura implementação para objetivos sustentáveis, além de possibilitar a realização posterior de diversos estudos envolvendo a otimização das DSSCs aqui estudadas.

Palavras-chave: células solares, corantes naturais, dssc.

ABSTRACT

Due to the growing global demand for energy, renewable energy becomes of great interest. Research related to the use of solar energy has intensified in recent years. In this sense, studies involving characterization and optimization of solar cells using new materials help in the development of more efficient and low-cost devices. In this work, the characterization of DSSC components (*dye sensitized solar cells*) involving non-conventional materials was carried out. Then, the study of the energies of these components was carried out in order to verify the feasibility of assembling the DSSC. To assemble the DSSC photoanode, semiconductors were used: V_2O_5 xerogel and VO_2 , in addition to natural dyes (strawberry, blackberry, blueberry and jabuticaba wine extracts) and PET-ITO substrates. PANI/PET-ITO was used as counter electrode and the pair I^-/I_3^- was the electrolyte used. Six PANI electrodeposition conditions are accepted. Condition 1 was selected for the assembly of the DSSCs because it presents absorption bands in the UV-VIS features of the PANI in its conductive form, demonstrating that it can be used as a counter electrode of the DSSC, replacing platinum, thus paying attention to the cost of the DSSC. Through the study of the energies of the solar cell components, it was possible to select the extracts for the assembly of the DSSCs. Film thickness is a crucial factor in the performance of DSSCs and this was also evaluated. Solar cells without the presence of dye were also built for comparative purposes. As a result, DSSCs using V_2O_5 xerogel as a semiconductor were more efficient if detected than DSSCs using VO_2 . When comparing the efficiency of solar cells without dye and solar cells using dye, it was possible to state that the dyes were able to sensitize like DSSCs, with the exception of the CS3 solar cell. The realization of the present work allowed the use of alternative and low-cost materials in DSSCs, which is a promising alternative that aims at its future implementation for desired objectives, in addition to enabling the subsequent performance of several studies involving the optimization of the DSSCs studied here.

Keywords: solar cells, natural dyes, dssc.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

- α – Coeficiente de absorção
- η - Eficiência de uma célula solar
- θ - Ângulo de Bragg
- λ - Comprimento de onda
- ν - Frequência da luz incidente
- A** – Constante de absorção
- ACN** – Acetonitrila
- Ag/AgCl** – Prata/ Cloreto de prata
- AM1.5G** - Espectro de referência para caracterização de células solares
- a-Si** - Silício amorfo
- BC** - *Conduction band*: Banda de condução
- BV** - *Valence band*: Banda de valência
- c-Si** - Silício cristalino
- CdTe** - Telureto de cádmio
- CE** – *Counter electrode*: Contraeletrodo
- CIGS** - Disseleneto de gálio, índio e cobre
- Co** - Cobalto
- DSSC** - *Dye-sensitized solar cell*: Célula solar sensibilizada por corante
- e** – Carga do elétron
- E_{gap}** – Energia do gap
- E_{HOMO}** - Energia do HOMO
- E_{LUMO}** - Energia do LUMO
- E_{Ox}^{onset}** – Energia correspondente ao início do processo de oxidação
- eV** – Elétron-Volt
- FF** – *Fill factor*: Fator de preenchimento
- FTO** – *Fluorine-doped tin oxide*: Óxido de estanho dopado com flúor
- h** – Constante de Planck
- H₂C₂O₄** – Ácido oxálico
- HCl** – Ácido clorídrico
- HClO₄** – Ácido perclórico

HOMO – *Highest occupied molecular orbital*: Mais alto orbital molecular ocupado

HVO₃ – Ácido metavanádico

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

I - Corrente

Γ - Iodeto

I₂ - Molécula de iodo

Γ₃ - Triiodeto

ITO - *Indium-doped tin oxide*: Óxido de estanho dopado com índio

J - Densidade de corrente

J_{máx} - Densidade de corrente na qual a potência entregue pela célula solar é máxima

J_{sc} - *Short circuit current density*: Densidade de corrente de Curto-Circuito

LiClO₄ - Perclorato de lítio

LUMO - *Lowest unoccupied molecular orbital*: Mais baixo orbital molecular desocupado

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

n – Constante que depende da natureza de transição da absorção

Nb₂O₅ – Pentóxido de nióbio

NH₄VO₃ - Metavanadato de amônio

N719 - Corante à base de rutênio

OMT - Óxidos de metais de transição

PANI – Polianilina

PANI-ES – Polianilina esmeraldina

PCE - *Power conversion efficiency*: eficiência de conversão de energia

PE – *Photoanode*: Fotoanodo

PET-ITO - Tereftalato de polietileno revestido com óxido de estanho dopado com índio

P_{in} - Irradiância da luz monocromática que incide na célula

P_{máx} - Potência máxima que pode ser gerada por uma célula solar

Pt – Platina

PV - *Photovoltaic process*: Processo fotovoltaico

S - Representação para as moléculas de corante

SCE – *Saturated calomel electrode*: eletrodo saturado de calomelano

SnO₂ - Dióxido de estanho

TBAI - Iodeto de tetrabutilamônio

TCO - *Transparent conductor oxide*: Óxido transparente condutor

TiO₂ - Dióxido de titânio

V – Tensão

V⁴⁺ - Íons vanádio com número de oxidação +4

V⁵⁺ - Íons vanádio com número de oxidação +5

VO₂ – Dióxido de vanádio

V₂O₅ – Pentóxido de vanádio

V₂O₅.nH₂O – Pentóxido de vanádio xerogel

V_{máx} - Tensão na qual a potência entregue pela célula solar é máxima

V_{oc} - *Open circuit voltage*: Tensão de Circuito Aberto

WO₃ – Óxido de tungstênio

ZnO – Óxido de zinco

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Geração global de energia até 2040. ²	1
Figura 2 - Participação de mercado global de DSSCs, 2021-2029. ⁴	2
Figura 3 - Média anual de radiação global incidente no plano horizontal (a) no Brasil: 1.500-2.500 KWh.m ⁻² ; (b) na Alemanha : 900-1.250 KWh.m ⁻² . ⁵	3
Figura 4 - Representação do efeito fotovoltaico nos semicondutores. (a) banda de condução, banda de valência e a banda proibida. (b) semicondutor recebe energia ($h\nu$) e transfere o elétron da banda de valência para a banda de condução. ⁸	4
Figura 5 - Gerações de células solares. ⁹	5
Figura 6 - Evolução da eficiência de células solares sensibilizadas por corantes confirmadas por laboratórios de teste independentes e reconhecidos. ¹²	7
Figura 7 - Representação esquemática dos componentes de uma DSSC convencional. ¹⁴	8
Figura 8 - Diagrama de energia e reações envolvendo: o processo de geração de energia na DSSC (setas azuis) e reações de recombinação de elétrons (setas pontilhadas verdes). ¹⁵	10
Figura 9 - Módulos de células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs) produzidas em substrato flexível por impressão rolo a rolo pela Gcell, Reino Unido. ²⁴	13
Figura 10 - Categorias e exemplos de corantes normalmente utilizados em DSSCs. ³²	16
Figura 11 - Estrutura básica da molécula de antocianina. ³⁵	17
Figura 12 - Estrutura da PANI. ⁴²	19

Figura 13 - Substrato PET-ITO (tereftalato de polietileno revestido com óxido de estanho dopado com índio) utilizado para montagem da DSSC. Fonte: próprio autor.	24
Figura 14 – Síntese do $V_2O_5.nH_2O$ pelo método de troca iônica: (a) obtenção do ácido metavanádico; (b) gel viscoso de $V_2O_5.nH_2O$ obtido após repouso por 14 dias. Fonte: próprio autor.....	25
Figura 15 - Aparência do VO_2 sintetizado pelo método de troca iônica. Fonte: próprio autor.....	26
Figura 16 – Aparência dos fotoanodos das DSSCs após o semicondutor ser depositado na superfície do substrato PET-ITO. À esquerda da imagem, o V_2O_5 xerogel e à direita, o VO_2 . Fonte: próprio autor.	26
Figura 17 – Sensibilizadores utilizados no presente trabalho. (a) extrato de amora; (b) extrato de mirtilo; (c) extrato de morango e (d) vinho de jabuticaba. Fonte: próprio autor.....	27
Figura 18 – Anilina (a) antes e (b) após a bidestilação à vácuo. Fonte: próprio autor.....	28
Figura 19 - Filme de PANI eletrodepositado na superfície do PET-ITO. Fonte: próprio autor.....	29
Figura 20 – (a) Montagem da célula eletroquímica; (b) eletrodo de trabalho de VO_2 ; (c) eletrodo de trabalho de V_2O_5 xerogel; (d) eletrodo de trabalho da PANI(P1); (e) eletrodo de trabalho do extrato de morango; (f) eletrodo de trabalho do extrato de mirtilo; (g) eletrodo de trabalho do extrato de amora e (h) eletrodo de trabalho do vinho de jabuticaba. Fonte: próprio autor.....	31
Figura 21 – Estrutura da DSSC do presente estudo. Fonte: próprio autor	35
Figura 22 - Aparência final das DSSCs do presente estudo. Fonte: próprio autor.....	35
Figura 23 - (a) Construção da DSSC e (b) Ilustração do fluxo de energia na DSSC. Fonte: próprio autor	36

Figura 24 – Difratoograma do V_2O_5 xerogel depositado na superfície do PET-ITO. Fonte: próprio autor.....	39
Figura 25 - Difratoograma do VO_2 depositado na superfície do PET-ITO. Fonte: próprio autor.....	39
Figura 26 - Difratoograma da PANI eletrodepositada na superfície do PET-ITO. Fonte: próprio autor.....	40
Figura 27 – Espectro de absorção dos filmes de PANI obtidos por eletrodeposição usando diferentes concentrações e tipos de eletrólitos. Fonte: próprio autor.....	41
Figura 28 - Diagrama das bandas de energia de PANI eletrodepositadas utilizando diferentes concentrações e tipos de soluções eletrolíticas (P1 a P6, da esquerda para a direita). Fonte: próprio autor.....	42
Figura 29 – Estimativa do valor de <i>bandgap</i> da PANI utilizando o método <i>Tauc Plot</i> . Da esquerda para direita, as condições de eletrodeposição P1 a P6. Fonte: próprio autor.....	43
Figura 30 - Espectro UV-VIS do VO_2 . Fonte: próprio autor.....	45
Figura 31 - Estimativa do valor de <i>bandgap</i> do VO_2 utilizando o método <i>Tauc Plot</i> . Fonte: próprio autor.....	45
Figura 32 – Voltamograma cíclico do VO_2 utilizando o SCE como eletrodo de referência, a platina como contraeletrodo e uma solução eletrolítica de 0,1 M de perclorato de lítio em ACN como eletrólito de suporte. Velocidade de varredura 20 mV.s^{-1} . Fonte: próprio autor.....	46
Figura 33 - Diagrama de energia de banda do VO_2 . Fonte: próprio autor.....	46
Figura 34 - Espectro UV-VIS do V_2O_5 . Fonte: próprio autor.....	47
Figura 35 - Estimativa do valor de <i>bandgap</i> do V_2O_5 utilizando o método <i>Tauc Plot</i> . Fonte: próprio autor.....	47

Figura 36 - Voltamograma cíclico do V_2O_5 xerogel utilizando o SCE como eletrodo de referência, a platina como contraeletrodo e uma solução eletrolítica de 0,1 M de perclorato de lítio em ACN como eletrólito de suporte. Velocidade de varredura 20 mV.s^{-1} . Fonte: próprio autor.....	48
Figura 37 - Diagrama de energia de banda do V_2O_5 . Fonte: próprio autor.....	48
Figura 38 - Espectro de absorção dos extratos de corantes. Fonte: próprio autor.....	49
Figura 39 – Estimativa do valor de bandgap dos corantes utilizando o método Tauc Plot. (a) amora, (b) mirtilo, (c) morango e (d) vinho de jabuticaba. Fonte: próprio autor.....	50
Figura 40 - Voltamogramas cíclicos de extratos etanólicos de corantes utilizando o SCE como eletrodo de referência, a platina como contraeletrodo e uma solução eletrolítica de 0,1 M de perclorato de lítio em ACN como eletrólito de suporte. Velocidade de varredura 20 mV.s^{-1} . Fonte: próprio autor.....	51
Figura 41 - Diagrama das bandas de energia de extratos etanólicos de corantes com E_{gap} da transição direta. Fonte: próprio autor.....	52
Figura 42 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do filme de V_2O_5 xerogel depositado na superfície do PET-ITO. Imagens de topo nas ampliações: (a) 50X; (b) 100X; (c) 350X; (d) 1.000X e (e) Imagem de perfil. Fonte: próprio autor.....	53
Figura 43 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do filme de VO_2 depositado na superfície do PET-ITO. Imagens de topo nas ampliações: (a) 50X; (b) 100X; (c) 350X; (d) 1.000X e (e) Imagem de perfil. Fonte: próprio autor.....	54
Figura 44 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do filme da PANI eletrodepositada na superfície do PET-ITO. Imagem de topo nas ampliações: (a) 50X; (b) 100X; (c) 350X; (d) 1.000X; (e) 10.000X e (f) Imagem de perfil. Fonte: próprio autor.....	55

Figura 45 - Diagrama de energia de todos os componentes da DSSC utilizando o V_2O_5 xerogel como semicondutor. Fonte: próprio autor	56
Figura 46 - Diagrama de energia de todos os componentes da DSSC utilizando o VO_2 como semicondutor. Fonte: próprio autor	56
Figura 47 - Curvas JxV das células solares: (a) sem a utilização de corante e (b) com a utilização de corante. Fonte: próprio autor.....	60
Figura 48 - Diagrama de energia da célula solar 3, CS3. Fonte: próprio autor.	62
Figura 49 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal da célula solar utilizando o VO_2 como semicondutor. Fonte: próprio autor	64
Figura 50 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal célula solar utilizando o V_2O_5 xerogel como semicondutor. Fonte: próprio autor	64

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Estados de oxidação da PANI, cor e condutividade elétrica.⁴³ 19
- Tabela 2** - Concentrações de anilina e concentrações das soluções eletrolíticas utilizadas na síntese eletroquímica da PANI. Fonte: próprio autor..... 29
- Tabela 3** - Componentes variáveis nas Células Solares montadas no presente estudo. Fonte: próprio autor 36
- Tabela 4** - Valores de *bandgap* e dos potenciais anódicos para PANI eletrodepositada utilizando diferentes concentrações e tipos de soluções eletrolíticas. Fonte: próprio autor..... 42
- Tabela 5** - Valores de *bandgap* e dos potenciais anódicos de extratos etanólicos de corantes. Fonte: próprio autor 51
- Tabela 6** - Capacidade de injeção de elétrons na banda de condução dos semicondutores. Fonte: próprio autor..... 58
- Tabela 7** - Parâmetros envolvidos na caracterização elétrica da célula solar. Fonte: próprio autor..... 61

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

RESUMO

IV

ABSTRACT

V

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

VI

LISTA DE FIGURAS

IX

LISTA DE TABELAS

XIV

SUMÁRIO

XV

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1.1.1 Células Solares.....	3
1.1.2 Células Solares Sensibilizadas por Corante	7
1.1.3 Estrutura da DSSC	12
1.1.4 Parâmetros Elétricos de Caracterização da Célula Fotovoltaica..	21
2. OBJETIVOS.....	23
2.1 OBJETIVO GERAL.....	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. METODOLOGIA	24
3.1 PREPARAÇÃO DOS COMPONENTES DA DSSC.....	24
3.1.1 Substrato a ser utilizado na DSSC.....	24
3.1.2 Fabricação do Fotoanodo (PE).....	24
3.1.3 Extração dos Corantes	27
3.1.4 Preparação do Eletrólito	27
3.1.5 Síntese do Contraeletrodo (CE).....	28
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES DA DSSC.....	29

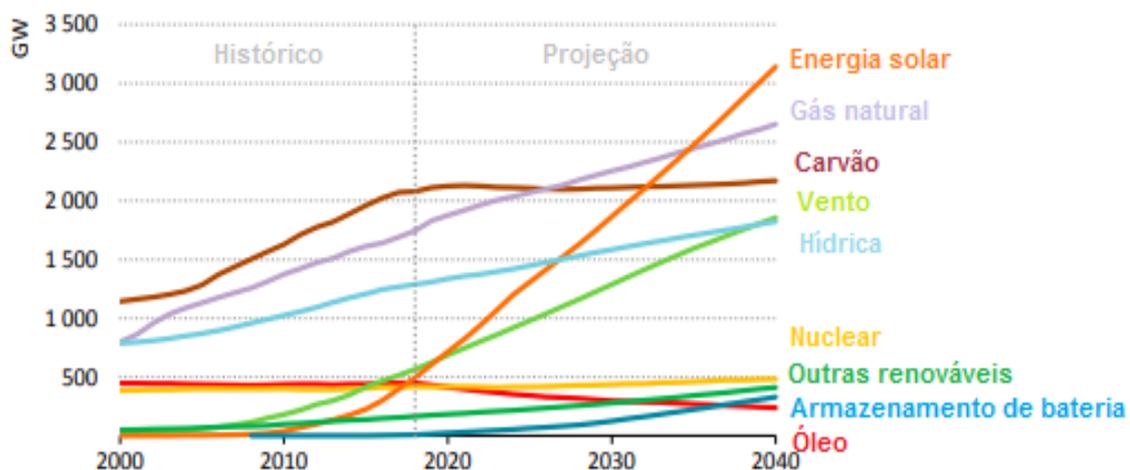
3.2.1 Difração de Raios-X.....	30
3.2.2 Voltametria Cíclica de Varredura	30
3.2.3 Espectrofotometria UV-VIS.....	31
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
3.3 ESTUDO DA ENERGIA DOS COMPONENTES DA DSSC	32
3.3.1 Cálculo do <i>bandgap</i> e dos orbitais de fronteira.....	32
3.4 MONTAGEM DAS DSSCs	33
3.4.1 Descrição da montagem.....	34
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS DSSCs.....	37
3.5.1 Caracterização Fotovoltaica.....	37
3.5.2 Espessura dos Filmes.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES DA DSSC.....	38
4.1.1 Difração de Raio-X.....	38
4.1.2 Estudo da Energia dos Componentes da DSSC.....	40
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
4.2 VIABILIDADE DA MONTAGEM DA DSSC	56
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES	59
4.3.1 Caracterização Fotovoltaica	59
4.3.2 Espessura dos Filmes.....	63
5. CONCLUSÕES	65
6. REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui um grande potencial para geração de energia elétrica a partir de fonte solar, tanto por possuir grandes áreas terrestres, quanto por contar com altos níveis de irradiação solar.¹

De acordo com o mais recente relatório da Agência Internacional de Energia elétrica (IEA), as energias renováveis atendem a 80% do crescimento da demanda global por eletricidade até 2030, com a energia solar no centro dessas tecnologias de geração elétrica, sendo esta a maior fonte de geração de energia global até 2040², Figura 1.

Figura 1 - Geração global de energia até 2040.²

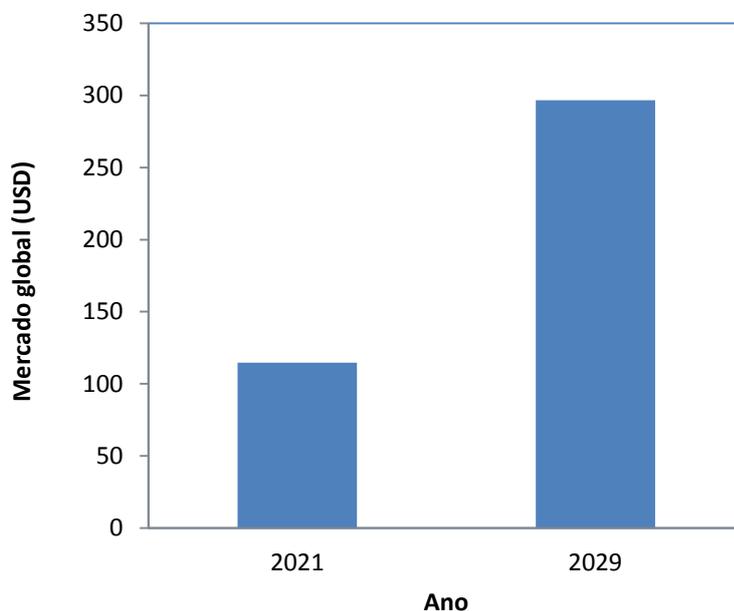


O processo fotovoltaico (PV) consiste em transformar diretamente a energia solar em energia elétrica e pode ser classificado em 3 gerações. Atualmente, a pesquisa na área de energia fotovoltaica está focada principalmente em novas tecnologias, como o PV de terceira geração, otimizando a eficiência e as aplicações de células solares por meios não convencionais. Um exemplo de células solares de terceira geração são as células solares sensibilizadas por corantes, DSSC (*do inglês, dye-sensitized solar cells*), também denominadas como células de Grätzel, por terem sido primeiramente desenvolvidas por Michael Grätzel e O'Regan em 1991. Células sensibilizadas por corantes diferem dos dispositivos semicondutores

convencionais na medida em que separam a função de absorção de luz do transporte de portadores de carga.³

As DSSCs vêm ganhando destaque nos últimos tempos devido a sua forma, economia de custo e flexibilidade de cores. Porém, torná-las estáveis e viáveis ainda é um grande desafio para pesquisadores. Enquanto os dispositivos atuais para conversão de energia solar em energia elétrica visam principalmente atender às demandas de primeiro mundo, a comercialização das DSSCs pode ser um marco significativo em direção à sua futura implementação para objetivos sustentáveis. Nesse sentido, as DSSCs se tornam uma promissora alternativa para países cuja necessidade energética são atendidas principalmente por carvão, como a Índia, por exemplo. As fontes de energia consideradas limpas são uma alternativa promissora para atender a demanda sustentável de energia solar. O mercado global de DSSCs foi avaliado em US\$ 114,57 milhões em 2021 e deve chegar a US\$ 296,68 milhões em 2029, Figura 2.

Figura 2 - Participação de mercado global de DSSCs, 2021-2029.⁴



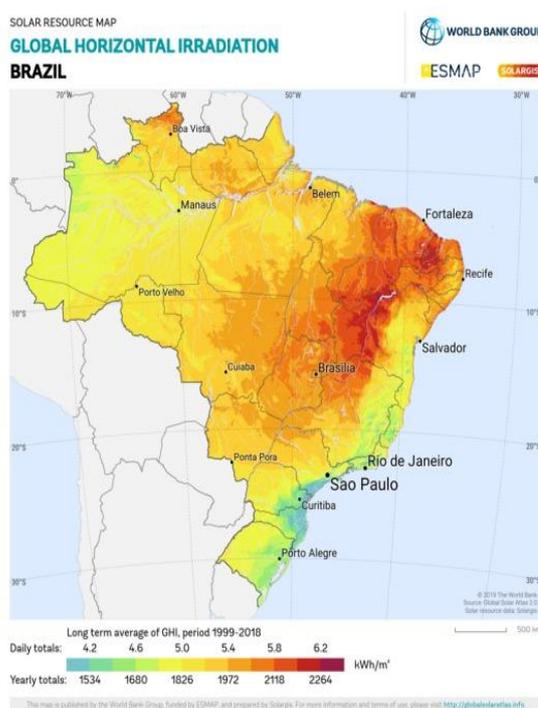
Neste contexto, pesquisas em células solares e dispositivos fotovoltaicos são absolutamente pertinentes e, dessa forma, este trabalho propõe investigar o uso de novos componentes para DSSCs diferentes dos convencionais.

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

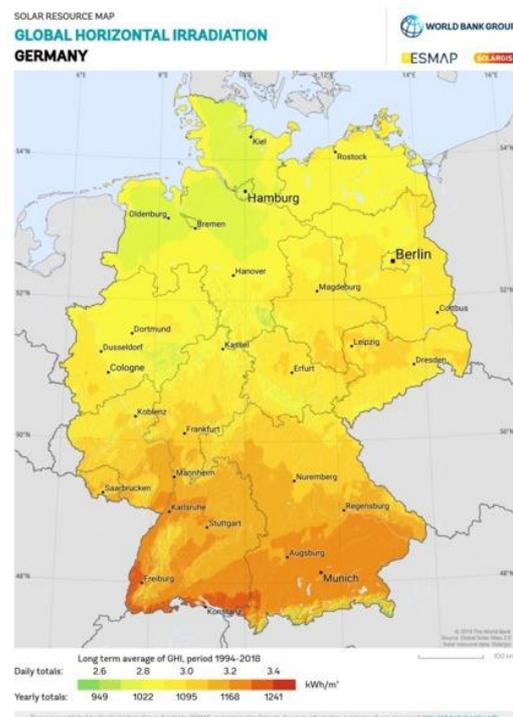
1.1.1 Células Solares

O sol é uma fonte de grande potencial ainda a ser explorado, podendo sua energia ser convertida diretamente em calor ou em energia elétrica por meio de materiais e dispositivos apropriados. Nesse contexto, o Brasil se destaca em virtude de receber incidência solar superior a de países como a Alemanha, por exemplo, Figura 3.

Figura 3 - Média anual de radiação global incidente no plano horizontal (a) no Brasil: 1.500-2.500 KWh.m⁻²; (b) na Alemanha: 900-1.250 KWh.m⁻².⁵



(a)



(b)

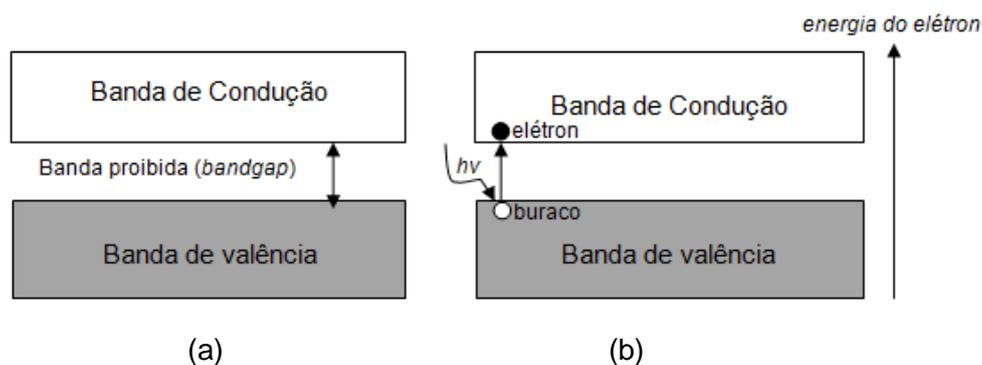
O Brasil tem aumentado a sua capacidade acumulada de geração de energia solar fotovoltaica ao longo dos anos e encerrou o ano de 2021 em 13,6 GW de potência operacional proveniente de fonte solar. Já a capacidade acumulada na Alemanha foi de 58 GW no mesmo ano⁶, mostrando o potencial dessa fonte de energia ainda a ser explorado no nosso país.

A conversão direta de energia solar em energia elétrica é chamada de efeito fotovoltaico e acontece nas chamadas células solares ou células fotovoltaicas. A primeira observação do efeito fotovoltaico ocorreu em 1839, pelo cientista francês Alexandre-Edmond Becquerel, quando placas metálicas, de platina e de prata, mergulhadas em um eletrólito produziam uma diferença de potencial elétrico, devido à incidência de luz. Algumas aplicações tecnológicas atuais são fundamentalmente dependentes da conversão fotovoltaica de energia para operar, como por exemplo, a fonte primária de energia em satélites, naves espaciais, antenas repetidoras de sinal e regiões remotas do planeta sem acesso às redes de energia elétrica convencionais.⁷

No caso das células solares, os materiais que apresentam efeito fotovoltaico à temperatura ambiente, são os semicondutores, cuja resistividade é intermediária entre os condutores e isolantes. O semicondutor absorve fótons transformando-os em pares elétron-buraco, por meio do efeito fotovoltaico. Isso ocorre porque semicondutores possuem duas bandas de energia características: a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV), separadas por uma região proibida, ou *bandgap*, onde teoricamente não existem estados passíveis de serem ocupados por portadores. O princípio de operação de uma célula solar consiste na absorção de fótons com energia maior que o *bandgap*, geralmente em um material semicondutor.

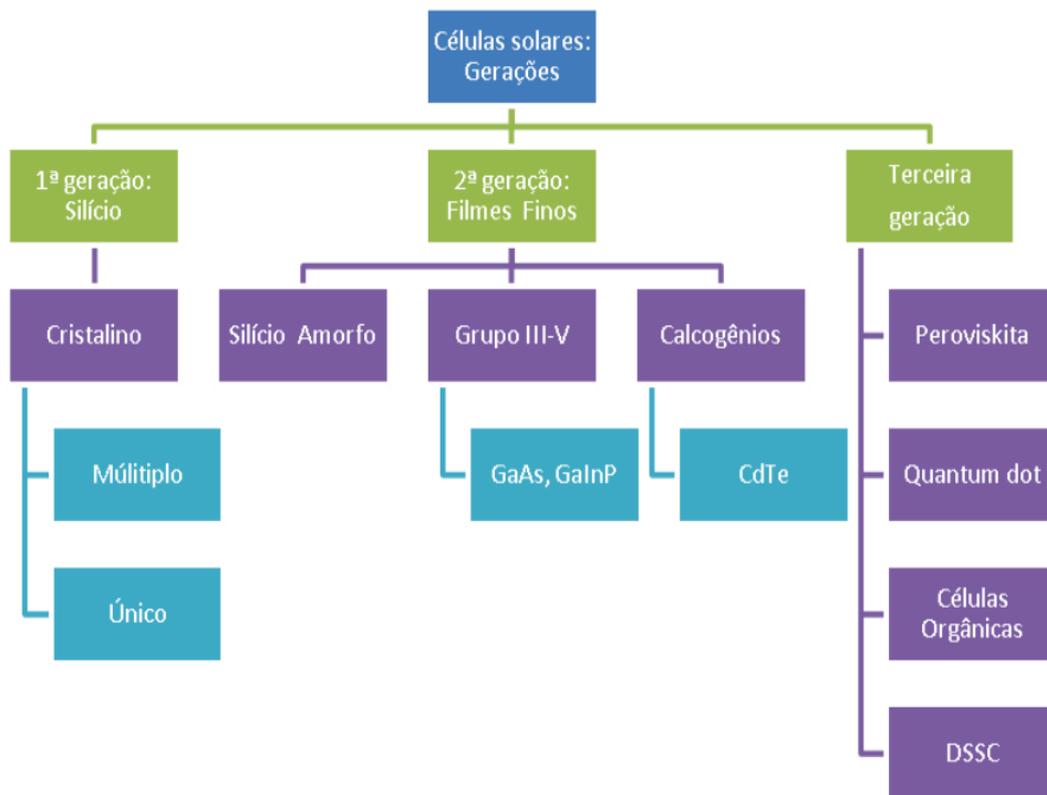
Em seguida, elétrons são promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando um número de buracos na BV, como mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Representação do efeito fotovoltaico nos semicondutores. (a) banda de condução, banda de valência e a banda proibida. (b) semicondutor recebe energia ($h\nu$) e transfere o elétron da banda de valência para a banda de condução.⁸



As células solares podem ser divididas em três gerações, Figura 5. A primeira geração são as células fotovoltaicas baseadas em silício cristalino. A segunda geração são as chamadas células de filmes finos que apresentam menor custo que as de primeira geração, no entanto, apresentam eficiência mais baixa. Já a terceira geração de células solares está em fase de pesquisa e elas não são baseadas na junção p-n como nas células solares tradicionais.

Figura 5 - Gerações de células solares.⁹



1.1.1.1 Células Solares: Primeira Geração

Os primeiros dispositivos fotovoltaicos foram estudados em 1954, quando a primeira célula solar de junção p-n de silício cristalino foi produzida pelos cientistas Darryl Chapin, Calvin Fuller e Gordon Pearson. Schockley e Quieser (SQ) propuseram um modelo baseado em uma célula solar a base da junção p-n. Em tal modelo, um material com E_{gap} de 1,1 eV, como o silício, pode alcançar uma eficiência máxima de 30% sob intensidade de $1000\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (AM1.5G - Espectro de referência terrestre para caracterização de células solares). Esse limite origina do fato de que os fótons com energias abaixo do *bandgap* (energia de banda proibida) não são absorvidos, enquanto que

fótons com energias acima do *bandgap* têm parte desta energia dissipada, principalmente na forma de calor. ^{10,11,81}

A primeira geração é caracterizada por dispositivos baseados em junção única de pastilhas de silício cristalino (c-Si) rígidas. O princípio de funcionamento dessas células baseia-se no fato de que, quando são feitas dopagens, ou seja, quando são inseridos átomos trivalentes, como o boro, ou pentavalentes, como o fósforo, em posição substitucional ao Si na rede cristalina, em uma razão da ordem de um átomo de impureza para 10^6 átomos de Si, criam-se no material regiões dopadas tipo-p e tipo-n, respectivamente, onde no primeiro há a presença de buracos e no segundo, elétrons como portadores majoritários. Quando materiais tipo-p e tipo-n são unidos, forma-se uma junção p-n. Quando a luz solar atinge a região de depleção da junção p-n, os fótons tem energia suficiente para gerarem pares elétron-buraco, então o campo elétrico presente separa e direciona as cargas para um circuito externo, gerando assim energia. ¹⁰ Essa células possuem, no entanto, a desvantagem de serem rígidas, serem pesadas e de possuírem um valor ainda bastante elevado. ¹¹

1.1.1.2 Células Solares: Segunda Geração

A segunda geração está relacionada às células constituídas a partir de filmes finos (alguns micrômetros de espessura) de materiais amorfos, preparados por técnicas como deposição a vapor. Os dispositivos são baseados em filmes de telureto de cádmio (CdTe), disseleneto de gálio, índio e cobre (CIGS), bem como silício amorfo (a-Si). Apesar do menor custo dessas células, elas exibem menor eficiência que as células de primeira geração. Alguns problemas relacionados à alta toxicidade de materiais específicos, como o cádmio, limitam seu uso em larga escala. ¹¹

1.1.1.3 Células Solares: Terceira Geração

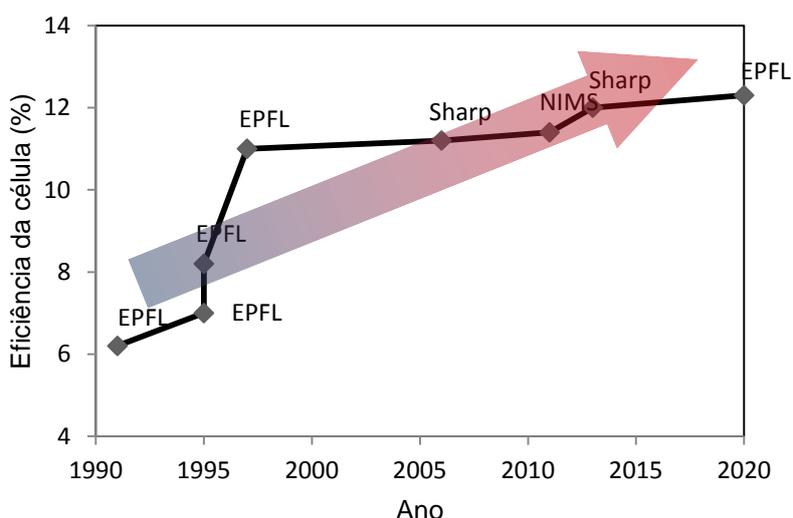
Todos os sistemas fotovoltaicos que podem, potencialmente, gerar eficiências de conversão de energia para além do limite de Shockley e Queisser, mas não necessariamente disponíveis em escala industrial, são

denominados como de terceira geração. Dentre elas, estão as células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs), as células solares de perovskita e as células solares baseadas em pontos quânticos. Por apresentarem materiais alternativos, configurações de dispositivos e técnicas de fabricação ainda em fase de desenvolvimento, as células que pertencem a esta geração comumente exibem eficiências mais baixas quando comparadas às tecnologias anteriores. No entanto, oferecem diversas vantagens, tais como flexibilidade mecânica, baixo custo e facilidade de processamento.⁷

1.1.2 Células Solares Sensibilizadas por Corante

As DSSCs são também chamadas de células híbridas, por utilizarem materiais orgânicos e inorgânicos. Esse tipo de dispositivo ganhou muita atenção nos últimos anos, pois apesar de apresentarem baixa eficiência, Figura 6, as DSSCs apresentam diversas vantagens como: ser de simples fabricação, ser de baixo custo, além da possibilidade de se utilizar corantes naturais e não poluentes e substratos flexíveis.

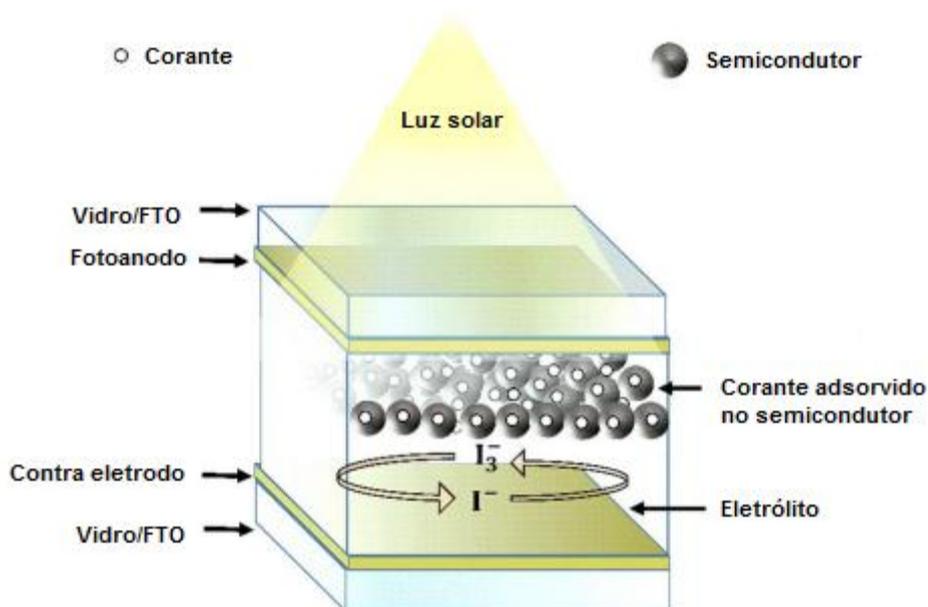
Figura 6 - Evolução da eficiência de células solares sensibilizadas por corantes confirmadas por laboratórios de teste independentes e reconhecidos.¹²



O dispositivo proposto por Grätzel apresenta um arranjo relativamente simples, onde o fotoanodo é constituído por um semicondutor transparente

(normalmente utiliza-se FTO, óxido de estanho dopado com flúor) coberto por um filme mesoporoso de nanopartículas de TiO_2 . O contraeletrodo é constituído também por um semicondutor transparente (FTO), mas é coberto com uma camada de nanopartículas de platina, que tem a função catalítica. Neste sistema, a junção semicondutor-sensibilizador é comparável à junção do tipo p-n nos dispositivos fotovoltaicos, onde o corante atua como o semicondutor do tipo n e o TiO_2 como o semicondutor do tipo p.¹³ A DSSC é disposta em um arranjo em camadas, Figura 7.

Figura 7 - Representação esquemática dos componentes de uma DSSC convencional.¹⁴



Como apresentada na Figura 7, a montagem de uma DSSC convencional envolve o uso de dois substratos de vidro contendo um óxido condutor transparente (TCO). Normalmente utiliza-se uma fina camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, F: SnO_2) na superfície do substrato de vidro.

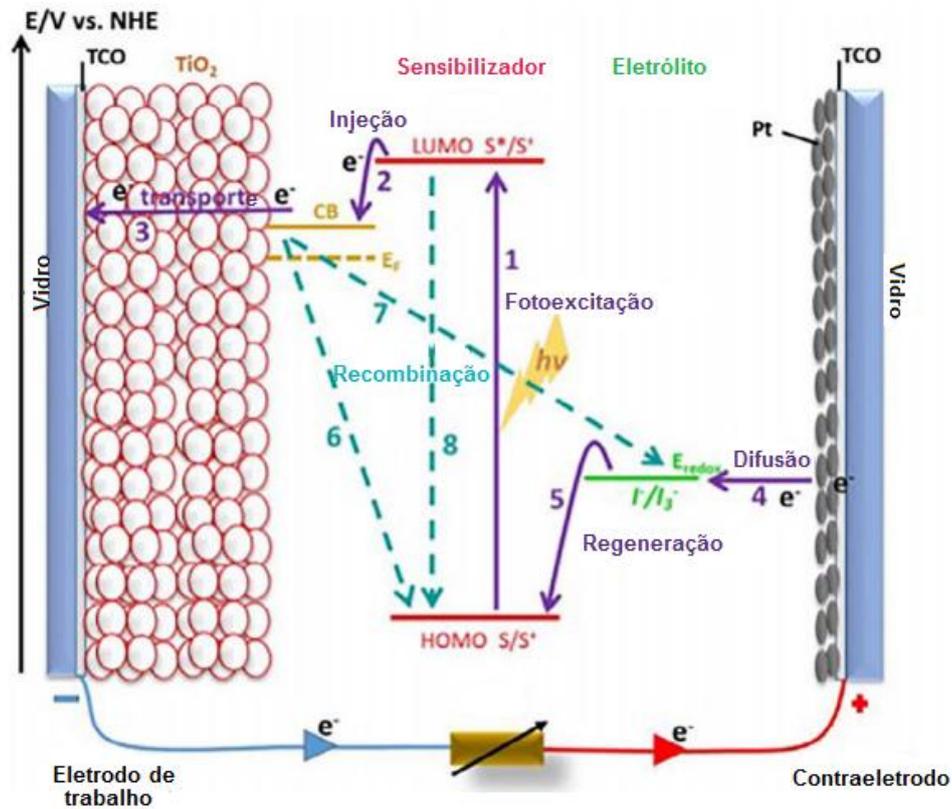
Alguns níveis de energia são importantes para compreender o sistema de operação de uma DSSC. Os quatro mais importantes são:

- < o nível excitado do corante, que é aproximadamente o LUMO, ou seja, o mais baixo orbital molecular desocupado (do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital*);

- ◁ o nível fundamental do corante, que é aproximadamente o HOMO, ou seja, mais alto orbital molecular ocupado (do inglês, *highest occupied molecular orbital*);
- ◁ a banda de condução do semiconductor;
- ◁ e o potencial redox do par I^-/I_3^- contido no eletrólito.

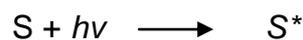
O princípio de funcionamento da DSSC está descrito na Figura 8 e inicia-se após a fotoexcitação do corante (Etapa 1). Nessa etapa, o fóton de radiação solar se choca com as moléculas do corante fazendo com que os elétrons passem de um estado de menor energia para um estado excitado. Os elétrons do corante são agora capazes de serem injetados no filme do semiconductor através da banda de condução do mesmo (Etapa 2). Esses elétrons injetados migram através da camada do óxido chegando até o vidro condutor e posteriormente à parte externa do circuito, alcançando o contraeletrodo (Etapa 3). Os elétrons são então transferidos para o eletrólito. O iodeto (I^-) sofre oxidação transformando-se em triiodeto (I_3^-), sendo agora possível reduzir o corante, deixando-o pronto para uma nova oxidação (Etapa 5). O triiodeto que é a forma oxidada do iodeto receberá os elétrons que chegam à platina, vindos do circuito externo, esses elétrons reduzirão o triiodeto novamente a iodeto fechando o ciclo (Etapa 4).^{13,75}

Figura 8 - Diagrama de energia e reações envolvendo: o processo de geração de energia na DSSC (setas azuis) e reações de recombinação de elétrons (setas pontilhadas verdes).



A seguir, resumiremos as reações envolvidas em cada etapa da geração de energia da DSSC (Etapas de 1 a 5):

(1) Fotoexcitação do corante, S:

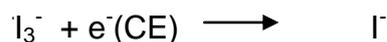


(2) Injeção do elétrons na banca de condução do semiconductor, TiO₂:

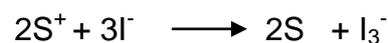


(3) Transporte de elétrons do TiO₂ para o TCO;

(4) Difusão:



(5) Regeneração do corante:



Alguns processos colaterais indesejáveis ou mecanismos de perda de elétrons ocorrem em paralelo, são as chamadas reações de recombinação de elétrons da DSSC. As reações de recombinação de elétrons diminuem o

desempenho do processo fotovoltaico da DSSC e estão descritas a seguir (Etapas de 6 a 8):

(6) Recombinação de cargas do corante:



(7) Recombinação de cargas no eletrólito:



(8) Desexcitação do corante:



Quando muitos elétrons são injetados na banda de condução do TiO_2 , o nível quase-Fermi no semicondutor aumenta. Em circuito aberto, sob intensidade de luz solar, grandes concentrações de elétrons se acumulam e o nível quase-Fermi pode se aproximar do nível da banda da condução do semicondutor. A fotovoltagem máxima possível da DSSC, V_{oc} , é então dada pela diferença entre a borda da banda de condução do semicondutor e o potencial redox do eletrólito. ¹⁶

Para a viabilidade de montagem da DSSC é imprescindível o estudo dos níveis de energia dos componentes da DSSC. Nesse sentido, alguns critérios devem ser observados a fim de se montar uma célula solar que seja energeticamente favorável. Os principais estão descritos a seguir:

Um parâmetro importante a se observar é a diferença entre os níveis de energia LUMO e HOMO do corante. Quanto menor for esta diferença, menor será a energia luminosa necessária para excitar o corante e, portanto, maior o comprimento de onda de luz máximo que pode ser utilizado para tal função, gerando um maior aproveitamento de todo o espectro solar, ocasionando, portanto, na criação de mais portadores de cargas. ⁷⁴

Outro parâmetro importante na DSSC é a relação entre o nível de energia LUMO do corante e a banda de condução do semicondutor. Para que o corante consiga sensibilizar o semicondutor utilizado no fotoânodo, é necessário que o nível energético do seu LUMO esteja próximo ao nível de energia da BC do TiO_2 , porém, o nível energético da BC deve estar mais positivo para que exista uma eficiente injeção de elétrons do LUMO para a banda de condução. ^{17,18}

Também é importante observarmos que para promover a regeneração do corante, o nível de energia HOMO do corante deve ser menor que o nível de energia do mediador redox.¹⁷

1.1.3 Estrutura da DSSC

As DSSCs possuem uma estrutura formada pelos seguintes componentes:¹⁹

- a) Substrato (presente nas duas extremidades da DSSC);
- b) Fotoanodo (do inglês, *photoanode* - PE);
- c) Corante ou sensibilizador;
- c) Eletrólito e;
- d) Contraeletrodo (do inglês, *counter electrode* - CE).

A seguir serão discutidas as propriedades de cada um dos componentes da DSSC.

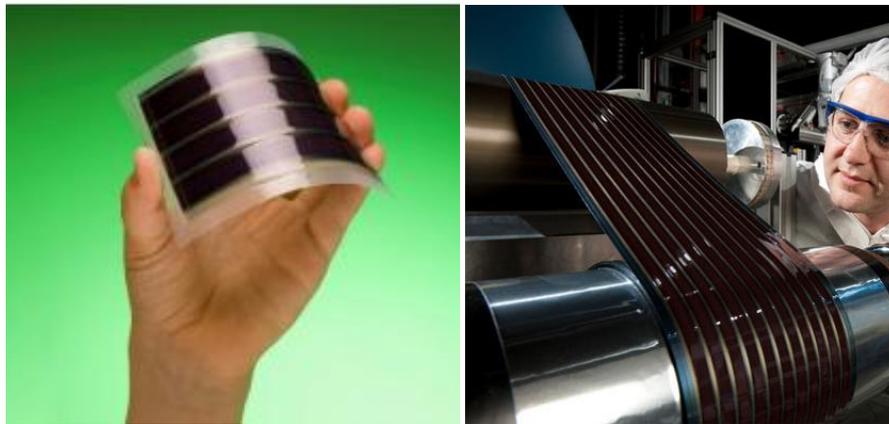
1.1.3.1 Substrato

Os substratos mais utilizados em DSSC são os substratos de vidro revestidos com um óxido condutor transparente, TCO, (*do inglês, Transparent Conducting Oxide*). Óxidos condutores transparentes são definidos como materiais que apresentam alta transmitância óptica na região do visível e baixa resistividade elétrica. Nesse sentido, o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e o óxido de estanho dopado com índio (ITO) têm sido bastante empregados em células solares. No entanto, o uso do ITO em células solares está restrito ao uso de temperaturas inferiores a 350°C, pois acima dessa temperatura sua resistividade varia muito. As células solares sensibilizadas por corante normalmente são fabricadas por sinterização de alta temperatura do fotoanodo, TiO₂ (450–500°C) e contraeletrodo revestido de platina (400°C). Em razão disso, substratos de vidro revestidos com FTO acabam sendo mais utilizados.²⁰

A fabricação de DSSCs fabricadas a baixa temperatura tem como vantagem o fato de reduzirem os custos do processo, além de ampliar a gama

de substratos disponíveis como materiais plásticos, por exemplo. ²¹ Substratos plásticos apresentam as seguintes vantagens ao serem empregados em células solares: são flexíveis, são mais baratos e mais leves que os substratos rígidos e; podem ser fabricados em larga escala pela técnica de impressão rolo a rolo, Figura 9. A impressão rolo a rolo é uma técnica bastante utilizada pela indústria gráfica e o custo das células solares reduz significativamente por este processo de fabricação rápido e contínuo. ^{22,23}

Figura 9 - Módulos de células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs) produzidas em substrato flexível por impressão rolo a rolo pela Gcell, Reino Unido. ²⁴



1.1.3.2 Fotoanodo (PE)

As principais funções desempenhadas pelo fotoanodo são: suportar o sensibilizador, aceitar os elétrons do sensibilizador e transportar esses elétrons fotoexcitados para o circuito externo. Idealmente o semicondutor deve possuir vasta área superficial para que a carga de corante dentro da célula seja maior, além disso, o valor de *bandgap* deve ser adequado, o que permitirá que ele aceite e transfira efetivamente elétrons para o circuito externo. ¹⁸ O valor do *bandgap* do semicondutor deve ser maior que o do sensibilizador, de modo que a faixa de absorção do sensibilizador e do fotoanodo não se sobreponham. Em caso de sobreposição da banda de absorção, mais luz do espectro solar será absorvida pelo fotoanodo nanoestruturado, o que pode levar a um transporte de carga deficiente. Este

efeito também reduzirá a absorção de luz pelo sensibilizador.¹⁸ Além disso, a utilização de óxidos de semicondutores com amplos *bandgaps* são mais resistentes à corrosão que podem ocorrer pelo contato direto entre o fotoanodo e o eletrólito, resultando em uma gradual degradação do fotoanodo.¹³

O TiO_2 é o semicondutor mais utilizados como fotoanodo na DSSC. Outros materiais como SnO_2 , ZnO , WO_3 e Nb_2O_5 também têm sido utilizados.²⁵

As propriedades da camada de TiO_2 , no entanto, são significativamente influenciadas pela espessura do filme. Um filme espesso dificultaria o transporte de carga devido à resistividade. Por outro lado, se o filme for muito fino, pode ocorrer a presença de orifícios no filme do semicondutor fazendo com que o corante tenha contato com o substrato favorecendo reações de recombinação. Portanto, a escolha e o controle da espessura são cruciais para uma camada fina funcional do semicondutor.²⁶

Estudos envolvendo a dopagem de semicondutores e o emprego de novos materiais tem sido realizados a fim de aumentar a eficiência das DSSCs. Nesse sentido, de todos os óxidos de metais de transição (OMT), o sistema vanádio-oxigênio é verdadeiramente notável e até, em certo sentido, único, uma vez que o vanádio forma mais de dez fases de óxido distintas com diferentes propriedades eletrônicas, variando de metálicas a isolantes. Além disso, alguns óxidos de vanádio sofrem transição metal isolante em diferentes temperaturas. Por exemplo, o dióxido de vanádio (VO_2) em temperatura menor que 340 K é um semicondutor; já em temperatura igual a 340 K, a sua condutividade aumenta abruptamente em quatro a cinco ordens de magnitude, e acima desta temperatura de transição, o VO_2 exibe propriedades metálicas. Já o óxido de vanádio com maior número de átomos de oxigênio, o V_2O_5 , demonstrou que, sob certas condições, forma novos materiais híbridos como géis $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que na verdade são materiais compostos feitos de moléculas de solvente (água) presas dentro de um óxido (V_2O_5).²⁷

Para a utilização de novos materiais semicondutores em células solares se faz necessário o conhecimento de seus valores de *bandgap*. Géis de pentóxido de vanádio ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) apresentam diferentes valores de *bandgap* na literatura, principalmente em função dos diferentes processos de

obtenção dos filmes. Os valores de *bandgap* encontrados na literatura para o V_2O_5 demonstram que esse composto pode ser um potencial semicondutor a ser utilizado na DSSC.

Uma das rotas mais utilizadas para a síntese dos géis de pentóxido de vanádio é a sol-gel. Onde o gel é formado por meio da acidificação de soluções aquosas de metavanadato de amônio, NH_4VO_3 , que passam por uma resina de troca de prótons. Formando-se então, uma solução amarela clara que progressivamente vai ficando vermelha enquanto sua viscosidade aumenta. Um gel vermelho escuro é obtido após alguns minutos, horas ou mesmo meses, dependendo do procedimento experimental e permanece estável por anos quando mantido em um recipiente fechado. Depois de seco, moléculas de água são removidas formando o xerogel.²⁸

O xerogel de V_2O_5 possui estrutura lamelar, estrutura essa que é mantida mesmo após o processo de secagem.²⁹ Estudos de difração de Raio-X sugerem uma simetria ortorrômbica²⁸ desse composto, onde cada átomo de vanádio se liga a cinco outros átomos de oxigênio, formando pirâmides. A condutividade desse composto é devido ao fato do pentóxido de vanádio conter espécies V^{5+} e 1% de espécies V^{4+} , o que favorece o processo redox V^{4+}/V^{5+} .²⁹

O dióxido de vanádio (VO_2) tem uma estrutura de rutilo, de modo que, os diferentes íons são capazes de se intercalarem facilmente na rede. Atualmente, pós de dióxido de vanádio são sintetizados principalmente por via hidrotérmica, pois nanopartículas bem cristalizadas com diferentes morfologias podem ser obtidas pela variação do condições de reação.³⁰

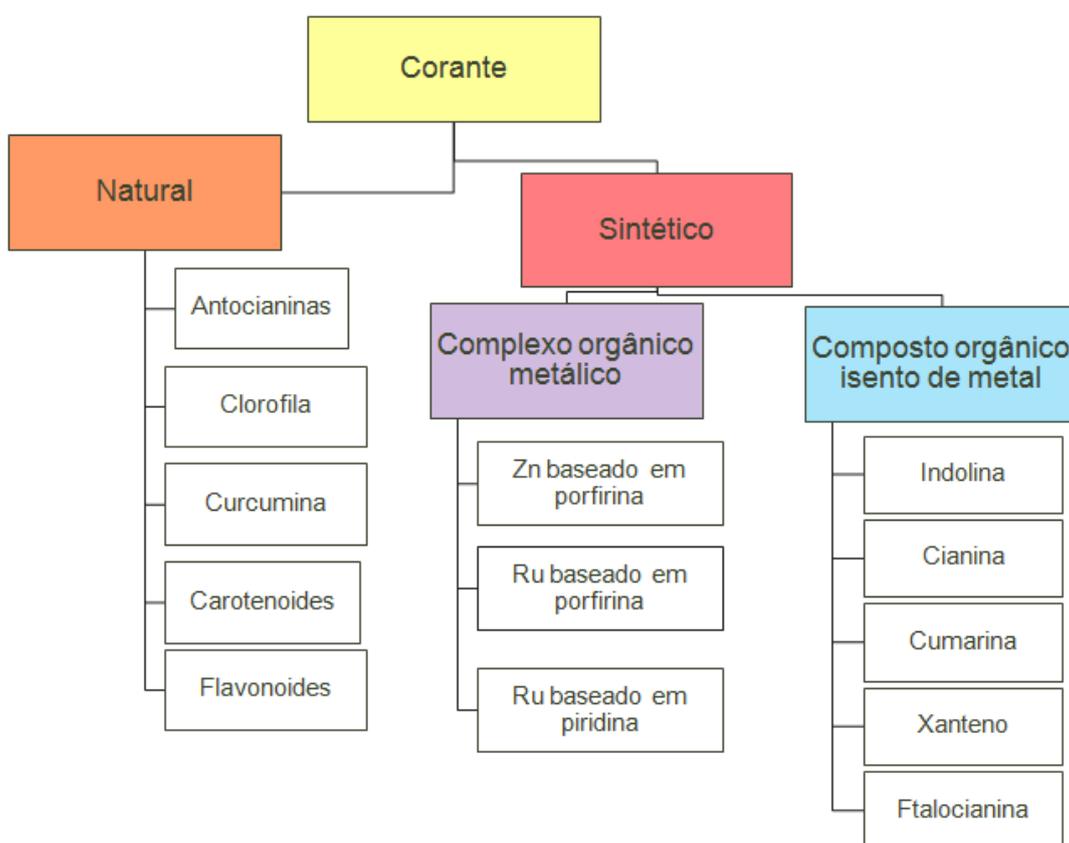
1.1.3.3 Corante ou Sensibilizador

O corante, que é ligado covalentemente ao óxido semicondutor, absorve os fótons da luz solar incidente e os converte em energia elétrica. Para que o corante possa ser aplicado em DSSCs de forma eficaz é importante que a ligação entre a superfície do óxido semicondutor e o corante seja forte o suficiente para promover a injeção de elétrons na BC do óxido semicondutor. Além disso, para potencializar a injeção de carga, o nível de energia do LUMO do sensibilizador deve ser maior em relação à BC do óxido

semicondutor. É importante ainda que a molécula de corante seja pequena, pois uma molécula volumosa pode levar a menor seção transversal óptica. O corante também deve ser termicamente, fotoquimicamente e eletroquimicamente estável, além de ser capaz de absorver grande parte da luz visível.³¹

Existem duas categorias de corantes que são utilizados em DSSCs, são eles: corantes sintéticos (sejam eles de complexo metálico ou isentos de metais) e corantes naturais, conforme mostrado na Figura 10.

Figura 10 - Categorias e exemplos de corantes normalmente utilizados em DSSCs.³²

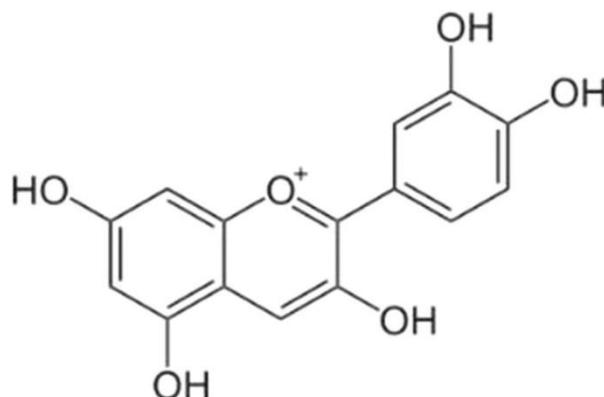


A eficiência das células solares sensibilizadas por corante é fortemente determinada pela estrutura molecular do fotossensibilizador. Devido ao papel significativo do corante, considerável interesse tem sido direcionado para o desenvolvimento e melhoramento de corantes. Os corantes naturais são promissores como fotossensibilizadores da DSSC devido ao seu baixo custo, reprodutibilidade de recursos, por não serem tóxicos e pela sua abundância,

podendo ser extraídos facilmente de plantas, folhas e frutos. Além disso, a obtenção de corantes naturais e a otimização dos métodos de extração são menos sofisticados do que no caso dos complexos de rutênio. Os corantes naturais têm como característica a absorção na faixa de 400-700 nm (faixa da região visível). Os mais investigados atualmente são clorofila, antocianina, carotenóides e flavonóides.^{20,33}

A antocianina é um composto flavonoide responsável pelas cores vermelha e azul da maioria das plantas e frutas. A vantagem da antocianina como corante natural na fabricação de DSSC é a presença de carbonila e grupos hidroxila em sua estrutura molecular que auxiliam na fixação na camada do semicondutor, resultando em uma melhor eficiência de conversão de energia. O pigmento antocianina tem bastante ligações π conjugadas. Essas ligações π conjugadas são úteis para capturar fótons da luz solar.³⁴ A estrutura química da molécula de antocianina é apresentada na Figura 11.

Figura 11 - Estrutura básica da molécula de antocianina.³⁵



Como a antocianina é uma molécula polar, extratos de antocianinas podem ser facilmente obtidos utilizando-se solventes polares, tais como etanol, metanol, acetona, água.³⁴

1.1.3.4 Eletrólito

A função do eletrólito na DSSC é não somente a de regenerar o corante oxidado, mas também a do transporte de cargas entre o PE e o CE. Os eletrólitos usados em DSSCs podem ser classificados como eletrólitos

líquidos, eletrólitos quase sólidos e eletrólitos sólido. Nas DSSCs geralmente é empregado o par redox iodeto/triodeto (I^-/I_3^-) como eletrólito, ou solução eletrolítica.³⁶

Eletrólitos líquidos como o par redox iodeto/triodeto (I^-/I_3^-) apresentam algumas vantagens, tais como: utilizam métodos de preparação simples, possuem baixa viscosidade, apresentam alta eficiência de conversão de energia (do inglês, *power conversion efficiency*, PCE), possuem excelente interação de conectividade na interface eletrodo/eletrólito, além de apresentarem alta condutividade. Pesquisas têm tentado contornar alguns problemas apresentados por esse tipo de eletrólito, como por exemplo, o vazamento na montagem da célula (o que reduz o seu desempenho), o fato de possuírem química redox complexa, possuírem natureza corrosiva, entre outros.³⁷

1.1.3.5 Contraeletrodo (Catodo)

O contraeletrodo (CE) é o componente da DSSC responsável por fornecer elétrons, além de catalisar a reação de redução do eletrólito, promovendo o contínuo funcionamento da célula solar.

A platina (Pt) é frequentemente usada como material catalisador para CE de DSSCs, pois além de ter boa condutividade elétrica, possui excelente atividade eletrocatalítica para a redução do triiodeto.³⁸ No entanto, a platina possui um custo muito elevado, provavelmente, o componente mais caro do dispositivo DSSC é o contraeletrodo porque é feito de Pt. Além disso, a platina é pouco resistente à corrosão em contato com eletrólito à base de iodo. Uma outra desvantagem em relação ao uso de Pt como contraeletrodo é a necessidade de se utilizar altas temperaturas de processamento, o que simplesmente não é possível em caso de substratos flexíveis à base de plástico.^{19,39} Portanto, outros materiais alternativos têm sido empregados em substituição à platina, tais como: polímeros condutores, carbono, óxidos, sulfetos metálicos entre outros.¹⁴

A polianilina (PANI) é um polímero condutor com alta condutividade elétrica, alta taxa de transferência de elétrons devido às conjugações

presentes na molécula e interessante atividade fotocatalítica; assim, pode ser empregada como contraeletrodo em DSSCs tanto em substratos rígidos quanto em substratos flexíveis.^{25,40,41}

A PANI e seus derivados representam uma classe muito importante de polímeros, em que a estrutura eletrônica pode ser modulada, alterando-se os estados de oxidação. A estrutura da PANI não dopada (forma básica) pode ser representada como mostrada na Figura 12. Os termos leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina são utilizados quando y é igual a 1, 0,5 e 0, respectivamente e cada uma dessas estruturas possuem características distintas, Tabela 1.

Figura 12 - Estrutura da PANI.⁴²

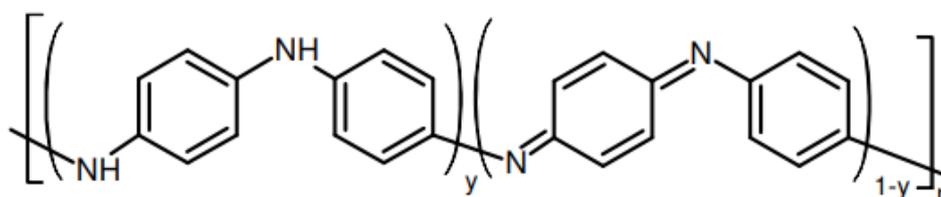


Tabela 1 - Estados de oxidação da PANI, cor e condutividade elétrica.⁴³

Estado de oxidação	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina	amarela 310	isolante, completamente reduzida
Sal de esmeraldina	verde 320,420,800	condutora, parcialmente oxidada
Base de esmeraldina	azul 320, 620	isolante, parcialmente oxidada
Pernigranilina	púrpura 320, 530	isolante, completamente oxidada

*os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (em nm) onde a absorção é máxima.

A condutividade da PANI tem início na ionização da cadeia polimérica que ocorre na dopagem. Apesar dos diferentes estados, o estado de oxidação esmeraldina ou sal esmeraldina é a forma na qual, após ser dopada, a PANI é mais condutiva. O sal esmeraldina pode ser obtido por dopagem química, normalmente em solução ácida e aquosa.⁴⁴

Quando um elétron é removido por oxidação da banda de valência, uma vacância (ou cátion radical) é gerada. Essa densidade de carga que

surge no polímero é chamada de polaron, e faz com que ocorra uma deslocalização parcial sobre algumas unidades monoméricas, causando uma distorção estrutural local. Este processo causa a formação de bandas de energia localizadas no meio do *gap*. Se um segundo elétron é removido por oxidação, podem-se ter duas situações: este elétron pode ser retirado de um segmento diferente da cadeia dando origem a um polaron, ou o elétron é retirado do nível polarônico já existente dando origem a formação de um bipolaron.⁴³

A polianilina já tem sido estudada como contraeletrodo da DSSC em substituição à platina, diminuindo consideravelmente o custo da célula voltaica.

Filmes finos de nanocompósitos de grafeno/polianilina foram produzidos como materiais de CE. Primeiramente, filmes finos de grafeno de camada única e multicamada foram produzidos nos substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Em seguida, filmes finos de polianilina (PANI) foram crescidos em cada filme fino de grafeno usando a técnica de polimerização por plasma. As DSSCs consistiam em fotoanodo de nanotubo de dióxido de titânio (TiO₂), corante N719, eletrólito líquido iodolítico e contraeletrodo de nanocompósito de grafeno/PANI. Como resultado, a eficiência apresentada pelas DSSCs variou entre 0,56% e 1,36%, de acordo com o número de camadas de grafeno.⁴⁵

Um filme de polianilina foi sintetizado na superfície do substrato plástico PET-ITO (tereftalato de polietileno - óxido de índio e estanho) pelo método eletroquímico de voltametria cíclica para ser usado como CE da DSSC semi flexível. Os resultados mostram que a polianilina apresentou maior área superficial e maior condutividade se comparada ao eletrodo convencional de platina. No entanto, seu desempenho foi menor. Porém, os autores ressaltam que o custo da DSSC reduz em 40% com o uso do contraeletrodo de PANI em comparação ao eletrodo convencional de platina.⁴⁶

Em trabalho publicado em 2019 foi possível sintetizar polianilina na forma de sal de esmeraldina (PANI-ES) para ser usada como CE em DSSC. Neste estudo, a temperatura de polimerização variou entre alta temperatura (348 K) e baixa temperatura (273 K). A morfologia do filme à baixa

temperatura apresentou uma forma globular, enquanto à alta temperatura tende a formar estrutura de nanocristais. O dispositivo de DSSC com maior eficiência foi obtido para PANI-ES polimerizado a 273 K (1,91%) devido à sua alta condutividade. A menor eficiência foi observada no dispositivo usando PANI-ES sintetizado em 328 K (1,15%) devido à sua baixa condutividade devido à formação de estrutura de fenazina. A formação de fenazina cria uma estrutura de cadeia PANI-ES não linear, onde o átomo de carbono na posição orto do anel benzeno forma uma ligação com o átomo de nitrogênio.⁴⁰

1.1.4 Parâmetros Elétricos de Caracterização da Célula Fotovoltaica

A principal técnica de caracterização de células fotovoltaicas é a obtenção da curva corrente versus fotovoltagem, curva I-V, que pode ser facilmente convertida em curva densidade de corrente versus fotovoltagem, curva J-V, dividindo-se o eixo das ordenadas pela área ativa da célula solar.

Para que se possa comparar células solares caracterizadas em diferentes laboratórios em todo o mundo, a eficiência da DSSC é medida sob um conjunto de condições padrão. Essencialmente, essas condições especificam que a temperatura da célula deve ser 25°C e que a radiação solar incidente na célula deve ter uma densidade de potência total de 1000 W.m⁻², com uma distribuição de potência espectral caracterizada como AM1.5.⁴⁷ A curva J-V pode fornecer muitas informações a respeito do funcionamento da célula fotovoltaica, como por exemplo, os seguintes parâmetros: o fator de preenchimento da célula, FF (do inglês, *Fill Factor*), a densidade de corrente de curto circuito, J_{SC} , a tensão de circuito aberto, V_{OC} e a eficiência de conversão de energia, η .

O fator de preenchimento, FF, refere-se ao quanto que uma dada célula solar se aproxima da célula solar ideal, e é calculado de acordo com a equação 1. O fator de preenchimento pode assumir valores entre 0 e menos que 1 e é definido pela razão da potência máxima (P_{max}) da célula solar por unidade de área dividida pelo V_{OC} e J_{SC} . No caso das DSSCs, FF relaciona-se com a interface entre o óxido semiconductor e o eletrólito.^{47,48}

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (Equação 1)$$

Onde,

P_{max} – é a potência elétrica máxima de saída da DSSC.

J_{max} e V_{max} - densidade de corrente e a tensão correspondentes à potência máxima de saída do DSSC.

J_{SC} – é a densidade de corrente de curto-circuito e expressa o valor máximo de corrente elétrica por unidade de área que uma célula pode fornecer, ou seja, é o maior valor de corrente elétrica que a célula pode fornecer.

V_{OC} – é a tensão de circuito aberto e expressa o maior valor da diferença de potencial (dpp) entre os terminais do anodo e catodo, ou seja, é a maior tensão elétrica que a célula voltaica pode produzir.

A partir desses dados podemos calcular a eficiência da célula solar, equação 2.

$$\eta = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{P_{in}} \quad (Equação 2)$$

Onde,

P_{in} – é a intensidade da luz incidente medida na condição padrão de radiação solar de 1000 W.m^{-2} (espectro AM 1.5).

A eficiência está diretamente relacionada com as perdas de energia, na medida em que, quando mais elevado for o valor das perdas energéticas, menor a eficiência de conversão. Os elementos chave para aumentar a eficiência das DSSCs são: a eficiência de injeção de elétrons e a redução dos mecanismos de recombinação de elétrons.⁴⁷

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar o estudo de viabilidade de uso dos componentes não convencionais em DSSC e realizar a montagem e caracterização das células solares.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ◁ Preparar os componentes da DSSC por meio das seguintes etapas: sintetizar os semicondutores (V_2O_5 sol-gel e o VO_2) e depositá-los sob o substrato PET-ITO para serem usados como fotoanodo da DSSC; extrair os corantes; preparar o eletrólito e sintetizar os filmes de polianilina (PANI) a serem utilizados como contraeletrodo da DSSC;
- ◁ Caracterizar os componentes da DSSC utilizando-se para isso, as técnicas de: Difração de Raios-X, Voltametria Cíclica de Varredura, Espectrofotometria na região de UV-VIS e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- ◁ Realizar o estudo da energia dos componentes da DSSC e avaliar a viabilidade de sua montagem;
- ◁ Realizar a montagem e a caracterização das células solares.

3. METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DOS COMPONENTES DA DSSC

Neste capítulo serão apresentadas as etapas de preparação de cada um dos componentes necessários para a montagem das DSSCs, tais como: a fabricação do fotoanodo, a fabricação do contraeletrodo, a preparação do eletrólito e a extração dos corantes.

3.1.1 Substrato a ser utilizado na DSSC

Considerando as vantagens dos substratos flexíveis plásticos para células solares e, uma vez que, a célula solar apresentada nesse estudo não necessita de tratamento térmico, o substrato de óxido condutor transparente utilizado foi o tereftalato de polietileno revestido com óxido de estanho dopado com índio, PET-ITO (Sigma Aldrich, resistência superficial de $60 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$). O PET é revestido com partículas de 100 nm de ITO na parte superior, fazendo com que a espessura total do filme seja de 0,127 mm, Figura 13.

Figura 13 - Substrato PET-ITO (tereftalato de polietileno revestido com óxido de estanho dopado com índio) utilizado para montagem da DSSC. Fonte: próprio autor.



3.1.2 Fabricação do Fotoanodo (PE)

Para a montagem das DSSCs do presente estudo foram produzidos fotoanodos com dois diferentes semicondutores contendo vanádio: o pentóxido de vanádio sol-gel ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e o dióxido de vanádio (VO_2). A síntese desses semicondutores é apresentada a seguir.

3.1.2.1 Síntese do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ utilizando a rota sol-gel

A síntese do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ via rota sol-gel foi realizada pelo método de troca iônica,⁷⁹ de acordo com estudos anteriores realizados pelo nosso grupo de pesquisa.^{29,59} A coluna de troca iônica foi montada com a resina de troca iônica Dowex 50WX8 e então lavada com uma solução de HCl 6 mol.L⁻¹. O ácido metavanádico (HVO_3) foi obtido ao passar uma solução aquosa 0,10 mol.L⁻¹ de NH_4VO_3 através da resina de troca iônica, Figura 14 (a). Em seguida, foi colocado em repouso por duas semanas a temperatura ambiente (25°C), em frasco âmbar, ocorrendo a polimerização do HVO_3 , que por meio de reações autocatalíticas, formou-se o gel viscoso de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, Figura 14 (b).

Figura 14 – Síntese do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ pelo método de troca iônica: (a) obtenção do ácido metavanádico; (b) gel viscoso de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ obtido após repouso por 14 dias. Fonte: próprio autor.



(a)



(b)

3.1.2.2 Síntese do VO_2 utilizando a via hidrotérmica

O VO_2 foi obtido dissolvendo-se 0,2 g de pó de V_2O_5 comercial em 50 mL de água destilada e, em seguida, levou-se ao banho ultrassom por 30 min. Adicionou-se 1,4 mmol de ácido cítrico sob agitação constante e, em seguida,

aqueceu-se a 75°C durante 1 h. A mistura foi colocada em autoclave a 200°C por 12 h e resfriada à temperatura ambiente para completar a síntese hidrotérmica³⁰, Figura 15.

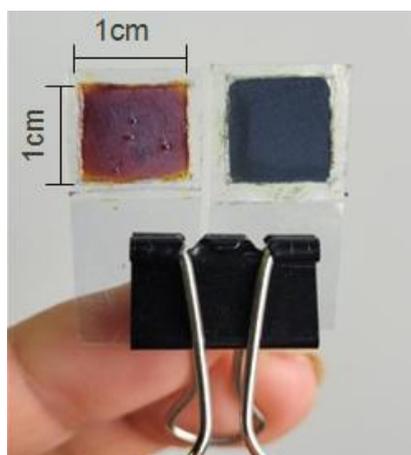
Figura 15 - Aparência do VO₂ sintetizado pela via hidrotérmica. Fonte: próprio autor.



3.1.2.3 Deposição dos Semicondutores no Substrato

Para utilização como fotoanodo nas DSSCs, foram depositados 50 µL dos semicondutores (V₂O₅.nH₂O e VO₂) em uma área de 1 cm² sob o substrato PET-ITO e secos em estufa à 40°C. As outras áreas foram cobertas com parafilme. O aspecto dos fotoanodos da DSSC é apresentado na Figura 16.

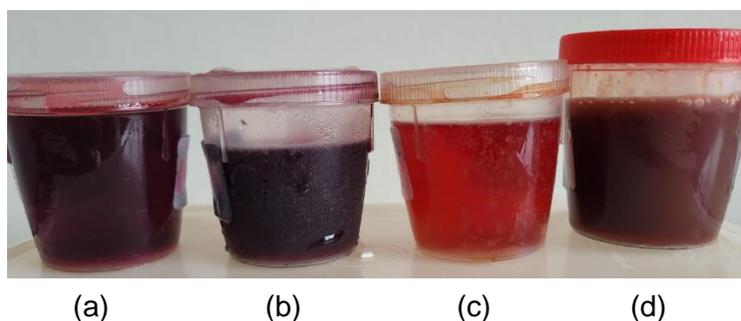
Figura 16 – Aparência dos fotoanodos das DSSCs após o semicondutor ser depositado na superfície do substrato PET-ITO. À esquerda da imagem, o V₂O₅ xerogel e à direita, o VO₂. Fonte: próprio autor.



3.1.3 Extração dos Corantes

Os sensibilizadores selecionados para uso nesse trabalho são compostos fenólicos, pois podem se ligar à camada de óxido metálico por meio do grupo fenólico e são capazes de absorver fortemente a radiação solar na região do visível. Para tanto, foram escolhidos mirtilos (*Vaccinium myrtillus*), amoras (*Morus nigra*), morangos (*Fragaria sp.*). Os frutos foram macerados e a extração foi realizada em etanol. Em seguida, foi efetuada uma filtração simples e as soluções de corantes obtidas, Figura 17 (a-c), foram armazenadas em frascos âmbar e mantidas em geladeira. A proporção de material sólido para solvente foi de 1:3 em massa. Já o vinho de jabuticaba foi utilizado sem nenhum processo de extração, Figura 17 (d). Para a fabricação do fotoanodo foram depositados 25 μL dos extratos de corante na superfície do semicondutor e secos à temperatura ambiente.

Figura 17 – Sensibilizadores utilizados no presente trabalho. (a) extrato de amora; (b) extrato de mirtilo; (c) extrato de morango e (d) vinho de jabuticaba. Fonte: próprio autor.



3.1.4 Preparação do eletrólito

O eletrólito contendo iodeto de tetrabutilamônio (TBAI) e iodo (I_2) em acetona nitrila foi preparado de acordo com a literatura⁴⁹ por meio da adição de iodeto de tetrabutilamônio (TBAI) a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e de iodo (I_2) a $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ em acetona nitrila.

3.1.5 Síntese do Contraeletrodo (CE)

A síntese da polianilina foi realizada pela polimerização por oxidação eletroquímica *in situ* à partir de seu monômero, em substratos de PET-ITO, de acordo com o seguinte procedimento:⁸²

Inicialmente, o monômero foi purificado por meio de bidestilação à vácuo para remover as espécies oxidadas, Figura 18. Em seguida, foi montada uma célula eletroquímica empregando-se 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 diferentes concentrações de anilina e soluções eletrolíticas, conforme descrito na Tabela 2. Os filmes de polianilina foram eletrodepositados em uma área ativa de 1 cm² na superfície do PET-ITO, Figura 19. A eletrodeposição foi realizada por meio da técnica de cronoamperometria utilizando-se um potencial de 2,4 V por 80 s⁵⁹ em um potenciostato da IVIUM, modelo μ AUTOLAB TYPE III conectado a um computador utilizando o software NOVA 2.0.

Figura 18 – Anilina (a) antes e (b) após a bidestilação à vácuo. Fonte: próprio autor.

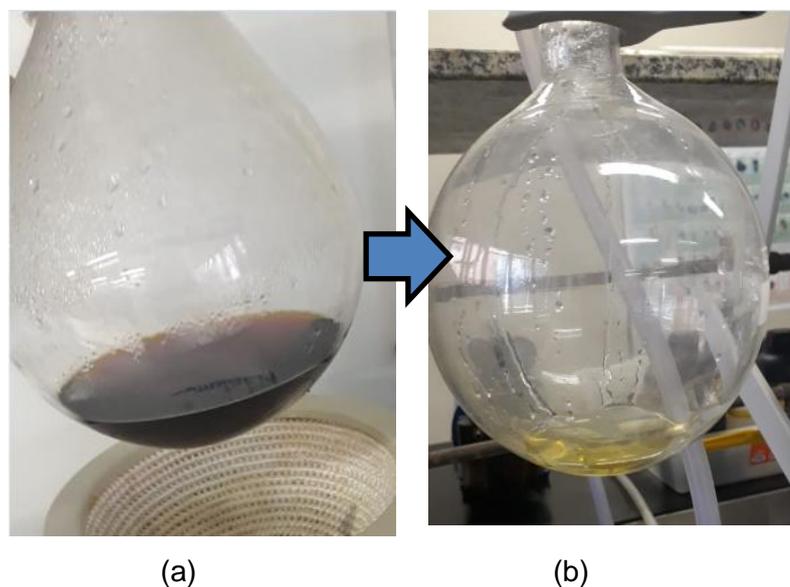
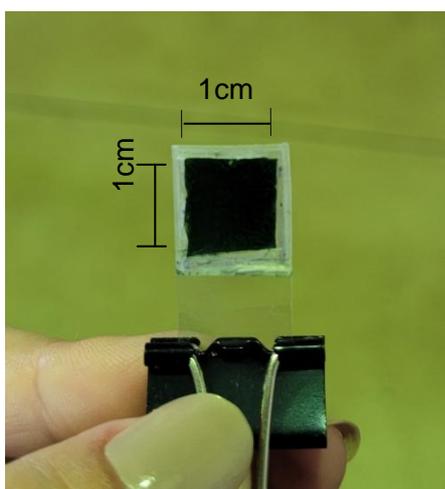


Tabela 2 - Concentrações de anilina e concentrações das soluções eletrolíticas utilizadas na síntese eletroquímica da PANI. Fonte: próprio autor.

Eletrólito	Nome	Anilina (mol.L ⁻¹)	Solução eletrolítica (mol.L ⁻¹)
Condição 1	P1	0,3	0,5 de H ₂ SO ₄
Condição 2	P2	0,05	0,1 de H ₂ SO ₄
Condição 3	P3	0,05	0,25 de HClO ₄ em 5 ml de ACN
Condição 4	P4	0,5	1,0 de H ₂ SO ₄
Condição 5	P5	0,1	0,1 de H ₂ C ₂ O ₄
Condição 6	P6	0,25	1,0 de H ₂ SO ₄

Figura 19 - Filme de PANI eletrodepositado na superfície do PET-ITO. Fonte: próprio autor.



3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES DA DSSC

Nesse capítulo será apresentada as técnicas que foram utilizadas para a caracterização dos componentes utilizados nas DSSCs do presente estudo. Além de descrever a forma como cada uma das análises foram realizadas.

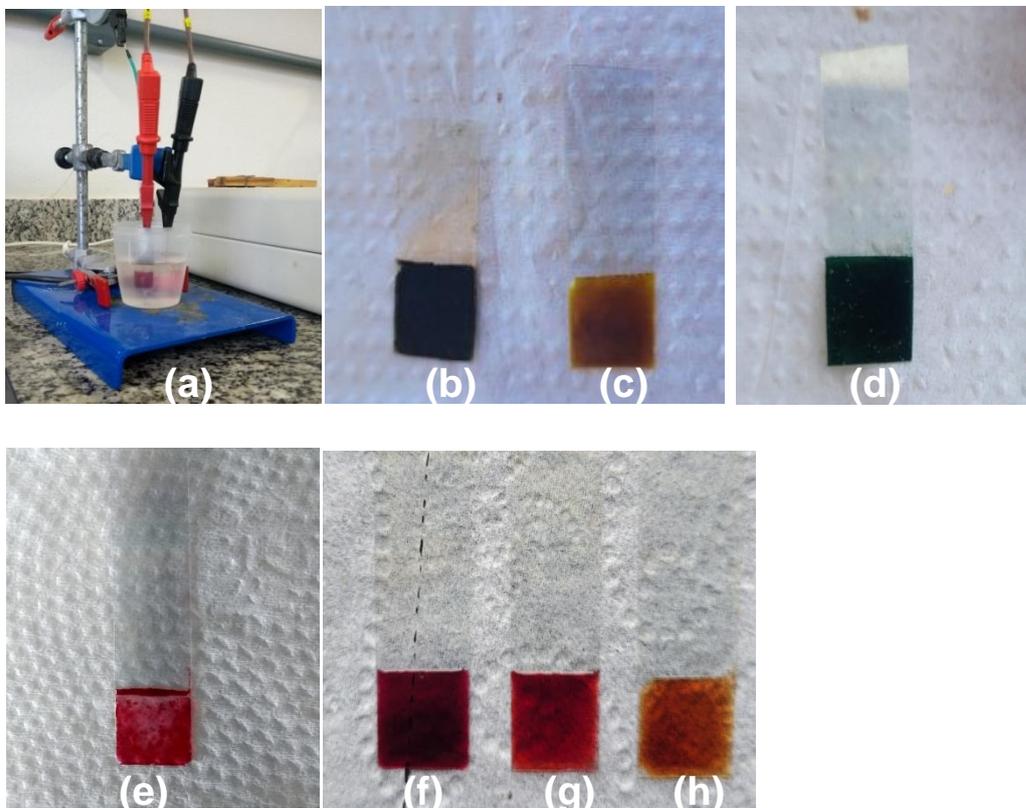
3.2.1 Difração de Raios-X

Para a caracterização e identificação da formação da estrutura dos filmes dos semicondutores (V_2O_5 xerogel e VO_2), e da PANI foi utilizada a técnica de Difração de Raios-X. Para isto, soluções dos semicondutores foram depositadas na superfície do substrato PET-ITO e secas à temperatura ambiente. Já o filme de PANI foi eletrodepositado (condição P1) na superfície do substrato PET-ITO. As medidas foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química IV da UFSJ (Campus Alto Paraopeba) utilizando-se um difratômetro da marca Rigaku, modelo MiniFlex 600. O aparelho utiliza catodo de cobre monocromador de grafite para ajustar a região de emissão $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O potencial foi ajustado para 30 kV e a corrente para 30 mA. Os padrões de Raios-X foram obtidos a um passo de 2° por minuto no modo digitação contínua.

3.2.2 Voltametria Cíclica de Varredura

Os estudos eletroquímicos foram realizados para os seguintes componentes da DSSC: semicondutores (V_2O_5 xerogel e VO_2), sensibilizadores (extrato de amora, extrato de mirtilo, extrato de morango e vinho de jabuticaba) e PANI. Para isto, montou-se uma célula eletroquímica, Figura 20 (a), utilizando-se o Ag/AgCl como eletrodo de referência, Pt como contraeletrodo e $LiClO_4$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) como solução eletrolítica. As soluções dos semicondutores e dos sensibilizadores foram dispostas na superfície do eletrodo de trabalho (PET-ITO), em uma área ativa de 1 cm^2 e secas à temperatura ambiente, Figura 20 (b, c, e-h). Já o filme de PANI foi eletrodepositado (condições P1 a P6) na superfície do substrato PET-ITO em uma área ativa de 1 cm^2 , Figura 20 (d). Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato da IVIUM, modelo μ AUTOLAB TYPE III conectado a um computador usando o software NOVA 2.0.

Figura 20 – (a) Montagem da célula eletroquímica; (b) eletrodo de trabalho de VO₂; (c) eletrodo de trabalho de V₂O₅ xerogel; (d) eletrodo de trabalho da PANI(P1); (e) eletrodo de trabalho do extrato de morango; (f) eletrodo de trabalho do extrato de mirtilo; (g) eletrodo de trabalho do extrato de amora e (h) eletrodo de trabalho do vinho de jabuticaba. Fonte: próprio autor.



3.2.3 Espectrofotometria UV-VIS

Os espectros de absorção eletrônica foram realizados nos seguintes componentes da DSSC: semicondutores (V₂O₅ xerogel e VO₂), corantes (amora, mirtilo, morango e vinho de jabuticaba) e PANI. No caso dos semicondutores e dos corantes, a medida foi realizada em solução utilizando-se para isso, um espectrofotômetro UV-VIS, modelo UV3600, Shimadzu. Uma cubeta de quartzo de 10 mm foi usada para as amostras. Já os espectros dos filmes de polianilina (eletrodepositados nas condições P1 a P6 na superfície do PET-ITO) foram obtidos medindo-se a reflectância difusa utilizando-se um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-1650PC do Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais (LAPPEM) da UFOP.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no Departamento de Química – FFCLRP - da Universidade de São Paulo-USP, em Ribeirão Preto. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico Shimadzu, modelo SS-550. A morfologia dos filmes foi avaliada nos seguintes componentes da DSSC: semicondutores (V_2O_5 xerogel e VO_2) e PANI. Para isto, as soluções dos semicondutores foram dispostas na superfície do PET-ITO e secas à temperatura ambiente. Já o filme de PANI foi eletrodepositado (condição P1) na superfície do substrato PET-ITO.

3.3 ESTUDO DA ENERGIA DOS COMPONENTES DA DSSC

Neste capítulo será apresentado o estudo das energias dos componentes da DSSC realizado a fim de se verificar se a montagem das células solares seria energeticamente favorável.

3.3.1 Cálculo do *bandgap* e dos orbitais de fronteira

É de fundamental importância conhecer a diferença de energia entre as bandas de valência e condução dos semicondutores que será usado na montagem da DSSC. Da mesma maneira, é importante conhecer a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO dos corantes. Essas diferenças de energia são conhecidas como *bandgap* e o determina a condutividade elétrica dos compostos.

Para o cálculo do *bandgap* de cada material utilizou-se o método *Tauc plot* por meio da Relação Tauc e Davis-Mott, equação 3:

$$\left(\frac{dJ}{dE} \right)^{1/n} = A(h\nu - E_{\text{gap}}) \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

A – é a constante de absorção

$h\nu$ - é a energia do fóton

E_{gap} – é a energia permitida do gap

α – é a o coeficiente de absorção

n – é uma constante que depende da natureza de transição da absorção, sendo $n=2$ para transições indiretas permitidas; $n=1/2$ para transições diretas permitidas; $n= 3/2$ para transições diretas proibidas e $n=3$ para transições indiretas proibidas.

O valor do *bandgap*, E_{gap} , podem ser estimado por meio da extrapolação do gráfico $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$, quando $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$.⁵⁰

Utilizando-se o registro do potencial que assinala o início do processo de oxidação do voltamograma cíclico - observado durante a varredura anódica - é possível calcular o valor da energia do HOMO, equação 4.⁵¹ O eletrodo de referência utilizado para a voltametria cíclica foi o de calomelamano saturado (SCE)^{52,53}:

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

Onde:

E_{HOMO} – Energia do orbital de fronteira HOMO

$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ – Energia correspondente ao início do processo de oxidação

Em seguida, realizou-se o cálculo da energia do LUMO através da equação 5:

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{gap}} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

E_{LUMO} – Energia do orbital de fronteira LUMO

E_{HOMO} – Energia do orbital de fronteira HOMO

E_{gap} – Energia do *bandgap*

3.4 MONTAGEM DAS DSSCs

Uma vez tendo sido verificada a viabilidade de montagem das DSSCs, as células solares foram montadas. Neste capítulo será descrito o procedimento utilizado para a montagem das DSSCs.

3.4.1 Descrição da montagem

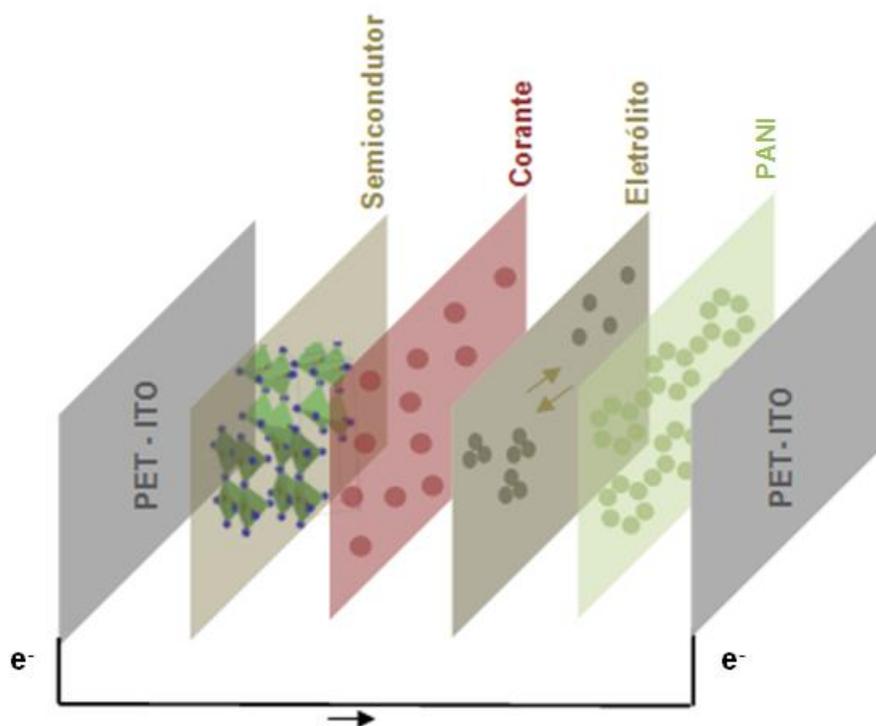
Na montagem das células solares, um filme de material semicondutor, (VO_2 e o $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), foi depositado na superfície do PET-ITO. Em seguida, o corante natural revestiu o semicondutor, seguido por um eletrólito e um contraeletrodo no topo, PANI-P1/PET-ITO. Os níveis de energia de cada componente da DSSC foram estudados para montar o melhor sistema capaz de produzir uma célula solar mais eficiente. Foram realizados cálculos para cada variável componente (extrato de corante e condição de eletrodeposição de PANI) para verificar se a combinação de materiais poderia resultar em uma célula solar funcional e eficiente.

As células solares foram montadas da seguinte forma:

- PET-ITO/semicondutor/extrato do corante/(I^-/I_3^-)/PANI-P1/PET-ITO

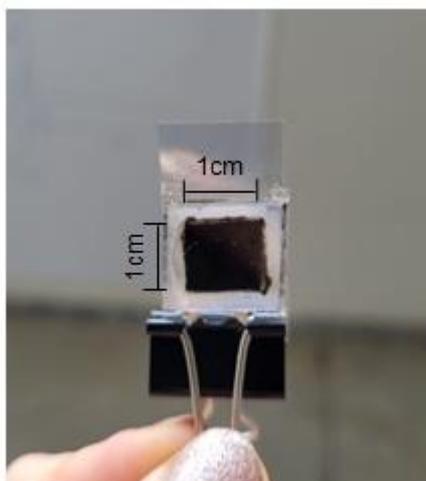
Diversos materiais foram investigados para cada uma das camadas que compõem as DSSCs. A estrutura da DSSC montadas nesse estudo é mostrada na Figura 21.

Figura 21 – Estrutura da DSSC do presente estudo. Fonte: próprio autor.



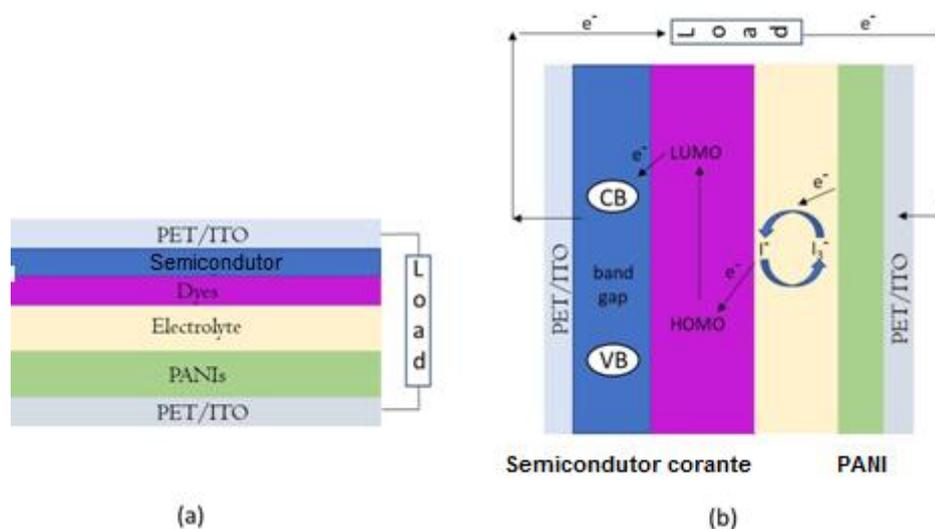
Para a montagem do fotoanodo, o corante foi depositado na superfície do semicondutor com o auxílio de um pipetador e seco à temperatura ambiente. Em seguida, o eletrólito foi depositado entre os dois eletrodos. A célula foi cuidadosamente selada com parafilme para se evitar a evaporação do eletrólito, Figura 22.

Figura 22 - Aparência final das DSSCs do presente estudo. Fonte: próprio autor.



As células solares foram montadas no formato sanduíche, de acordo com a Figura 23 (a) e seu funcionamento pode ser entendido pela Figura 23 (b).

Figura 23 - (a) Construção da DSSC; e (b) Ilustração do fluxo de energia na DSSC.
Fonte: próprio autor.



As camadas que foram utilizadas para cada uma das 8 células solares estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Componentes variáveis nas Células Solares montadas no presente estudo.
Fonte: próprio autor.

	Célula solar	Nome	Componentes
	Célula solar 1	CS1	PET-ITO/VO ₂ /eletrólito/PANI-P1/ PET-ITO
Tipo I	Célula solar 2	CS2	PET-ITO/VO ₂ /extrato de amora/eletrólito/PANI-P1/PET-ITO
	Célula solar 3	CS3	PET-ITO/VO ₂ /extrato de mirtilo/eletrólito/PANI-P1/PET-ITO
	Célula solar 4	CS4	PET-ITO/VO ₂ /extrato de morango/eletrólito/PANI-P1/PET-ITO
	Célula solar 5	CS5	PET-ITO/V ₂ O ₅ /eletrólito/PANI-P1/PET-ITO
Tipo II	Célula solar 6	CS6	PET-ITO/V ₂ O ₅ /extrato de amora/eletrólito/PANI-P1/PET-ITO
	Célula solar 7	CS7	PET-ITO/V ₂ O ₅ /extrato de mirtilo/eletrólito/PANI-P1/PET-ITO
	Célula solar 8	CS8	PET-ITO/V ₂ O ₅ /extrato de morango/eletrólito/PANI-P1/PET-ITO

Para verificar a eficiência das células solares avaliou-se dois tipos de DSSCs: Tipo I: utilizando-se o VO_2 como semicondutor; Tipo II: utilizando-se o $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ como semicondutor. Variou-se também o tipo de corante utilizado (extrato de amora, extrato de mirtilo e extrato de morango). Além de terem sido montadas duas células sem o corante para efeito comparativo: CS1 e CS5.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS DSSCs

Neste capítulo iremos apresentar a caracterização das células solares, DSSCs, após montagem e selagem. Foi realizada a caracterização fotovoltaica e através de imagens de MEV avaliou-se a espessura de cada um dos filmes da DSSC.

3.5.1 Caracterização Fotovoltaica

A caracterização das células solares foi realizada utilizando um potenciostato, marca IVIUM, modelo CompactSta.h, por meio de voltametria linear, com passos de 10 mV e velocidade de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. A irradiação foi realizada por um módulo com fontes de luzes programáveis da IVIUM, modelo Moduligth com intensidade de radiação de simulação solar padrão de $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

3.5.2 Espessura dos Filmes

Para se verificar a espessura dos filmes da DSSC, duas células solares foram montadas: Tipo I: DSSC contendo VO_2 como semicondutor e Tipo II: DSSC contendo V_2O_5 xerogel como semicondutor. A espessura dos filmes foi avaliada por meio de imagens de microscopia eletrônica de Varredura (MEV), realizada no Departamento de Química – FFCLRP - da Universidade de São Paulo - USP, em Ribeirão Preto. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico Shimadzu, modelo SS-550.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES DA DSSC

4.1.1 Difração de Raio-X

O difratograma do V_2O_5 xerogel depositado na superfície do substrato (PET-ITO) é apresentado na Figura 24. Foram identificados três picos localizados em cerca de 8° , 13° , 26° e 32° , podendo corresponder aos planos cristalinos (001), (002), (003) e (004), característicos da estrutura lamelar do filme de V_2O_5 xerogel. Por meio do difratograma foi possível identificar picos estreitos e intensos significando que o filme apresenta natureza cristalina, como observado na literatura.^{29,54,55}

O difratograma do VO_2 depositado na superfície do substrato (PET-ITO) é apresentado na Figura 25. Foi observado um pico de baixa intensidade em torno de 27° que pode estar relacionado à reflexão do VO_2 (011) característico de uma estrutura amorfa conforme encontrado na literatura.^{56,57} Filmes de VO_2 apresentam aumento de cristalinidade em temperaturas em torno de $550-600^\circ\text{C}$.⁵⁸ No entanto, no presente trabalho, o emprego de altas temperaturas é inviável em razão do substrato ser de material plástico.

O difratograma da PANI (P1), Figura 26, apresenta um padrão de difração cristalino. O pico de alta intensidade em ângulo de 2θ em torno de 27° é característico de filmes de natureza cristalina.⁵⁹ Esse pico pode estar relacionado ao plano (200).⁶⁰

Figura 24 – Difratoograma do V_2O_5 xerogel depositado na superfície do PET-ITO.

Fonte: próprio autor.

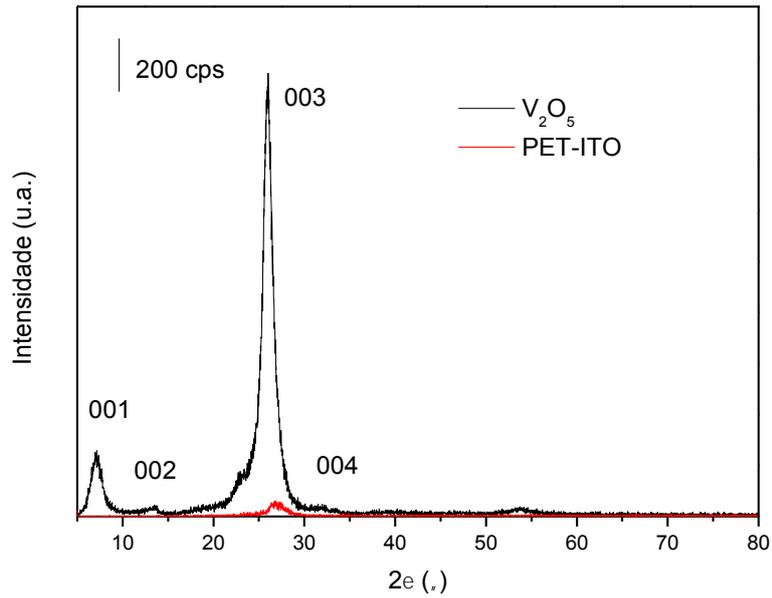


Figura 25 - Difratoograma do VO_2 depositado na superfície do PET-ITO. Fonte: próprio autor.

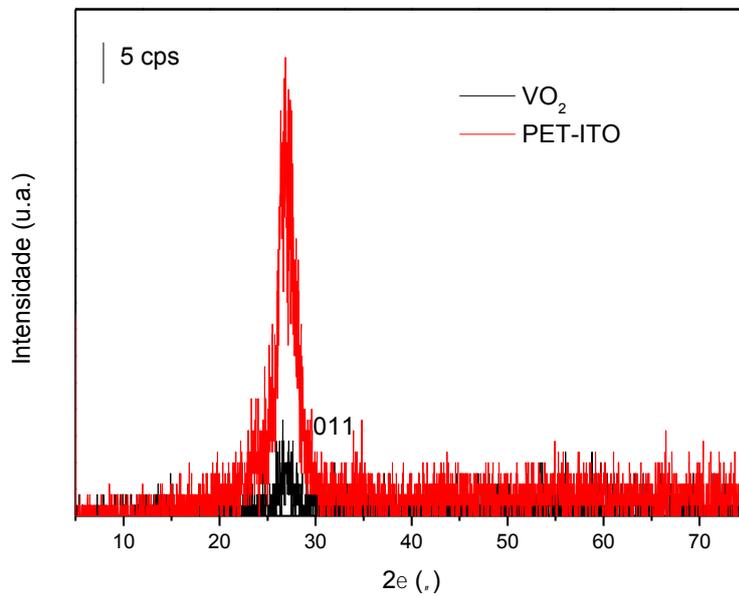
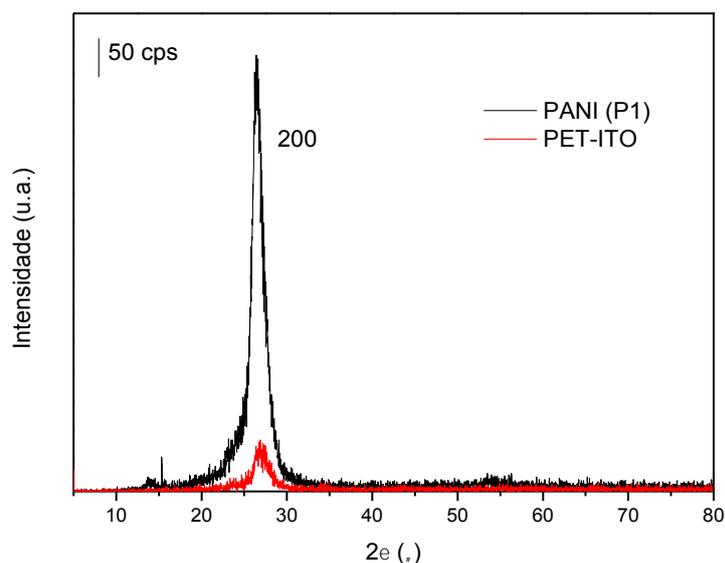


Figura 26 - Difratoograma da PANI (P1) eletrodepositada na superfície do PET-ITO. Fonte: próprio autor.

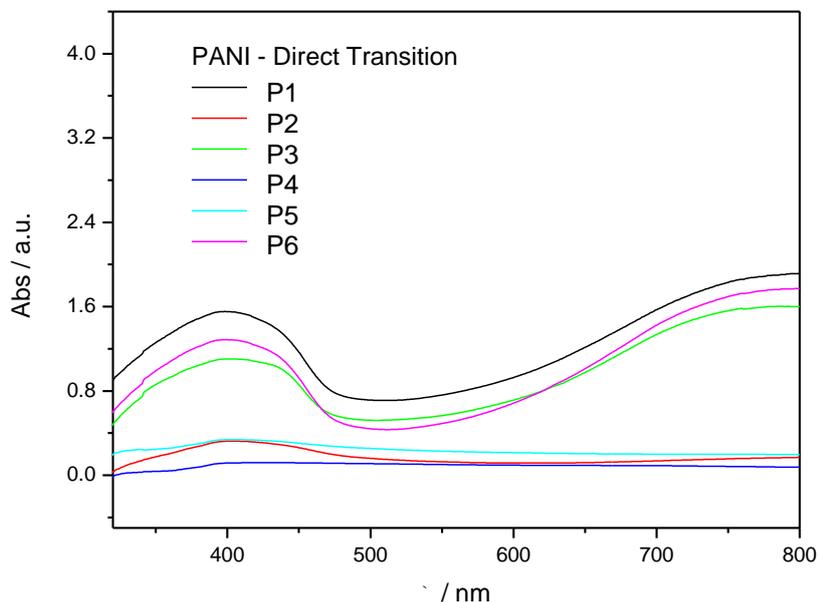


4.1.2 Estudo da energia dos componentes da DSSC

4.1.2.1 Valores de Energia da PANI

A espectrofotometria UV-VIS é uma das principais técnicas usadas na caracterização da polianilina devido a sua propriedade eletrocromática.⁶¹ Na Figura 27 é possível observar os espectros de UV-VIS obtidos para os filmes de polianilina. As bandas de absorção apresentadas em 410 e 800 nm referem-se às bandas polarônicas formadas pela protonação da PANI. A banda na região do infravermelho (800nm) se origina de espécies catiônicas carregadas, conhecidas como transição polarônica π -localizada. Esta banda larga pode ser causada por uma transferência de carga interbanda de anéis benzenoides para anéis quinoídes da PANI conjugada.⁶² Absorção mais forte desta banda representa a protonação do material sintetizado.⁶³ duas bandas observadas no espectro de absorção UV-VIS são características da PANI na sua forma condutora (sal de esmeraldina).^{64,65} Entre as diferentes condições de eletrodeposição estudadas, o filme da PANI eletrodepositada na condição 1 (P1) foi o que apresentou maior absorção ao longo de todo o espectro visível se comparado às demais condições avaliadas.

Figura 27 – Espectro de absorção dos filmes de PANI obtidos por eletrodeposição usando diferentes concentrações e tipos de eletrólitos. Fonte: próprio autor.



Assumindo que a PANI tem uma energia de transição permitida direta,^{62,63} ou seja, $n = 1/2$, foi possível estimar os valores de *bandgap* por meio do método *Tauc plot*. O método *Tauc plot* utiliza-se da relação Tauc e Davis-Mott, onde, por meio da extrapolação da curva é possível estimar o valor de *bandgap* do material, Figura 29. Os valores estão apresentados na Tabela 4, assim como os valores dos potenciais anódicos, obtidos nos voltamogramas cíclicos.

Os valores dos níveis de energia HOMO e LUMO estimados são mostrados na Figura 28.

Tabela 4 - Valores do *bandgap* e dos potenciais anódicos para PANI eletrodepositada utilizando diferentes concentrações e tipos de soluções eletrolíticas. Fonte: próprio autor.

PANI eletrodepositada em diferentes soluções eletrolíticas	E_{gap} (eV)	E_{ox} vs Ag/AgCl
P1	$2,52 \pm 0,02$	-1,07
P2	$2,40 \pm 0,08$	-0,59
P3	$2,57 \pm 0,03$	-1,30
P4	$2,34 \pm 0,06$	-1,10
P5	$1,54 \pm 0,16$	-0,56
P6	$2,55 \pm 0,05$	-1,04

Figura 28 - Diagrama das bandas de energia de PANI eletrodepositadas utilizando diferentes concentrações e tipos de soluções eletrolíticas (P1 a P6, da esquerda para a direita). Fonte: próprio autor.

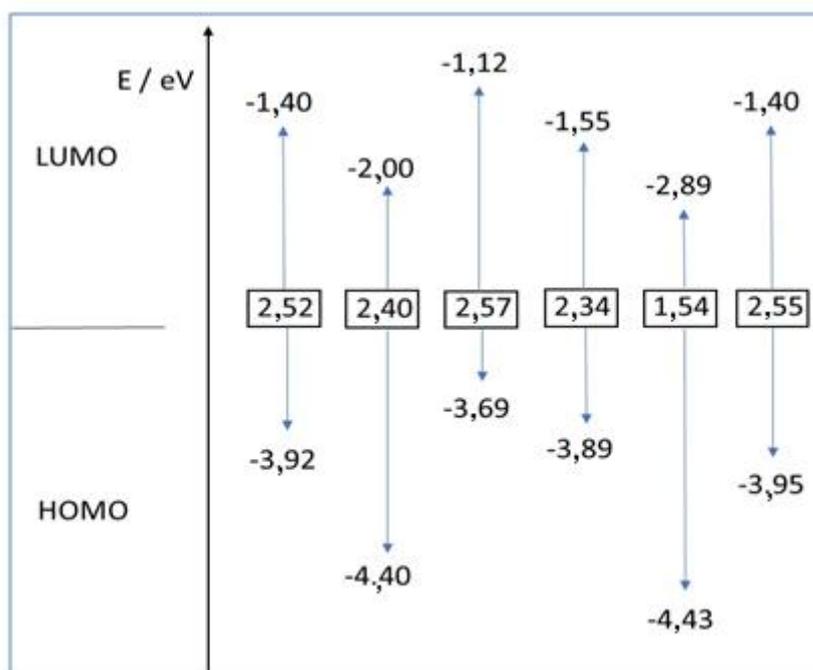
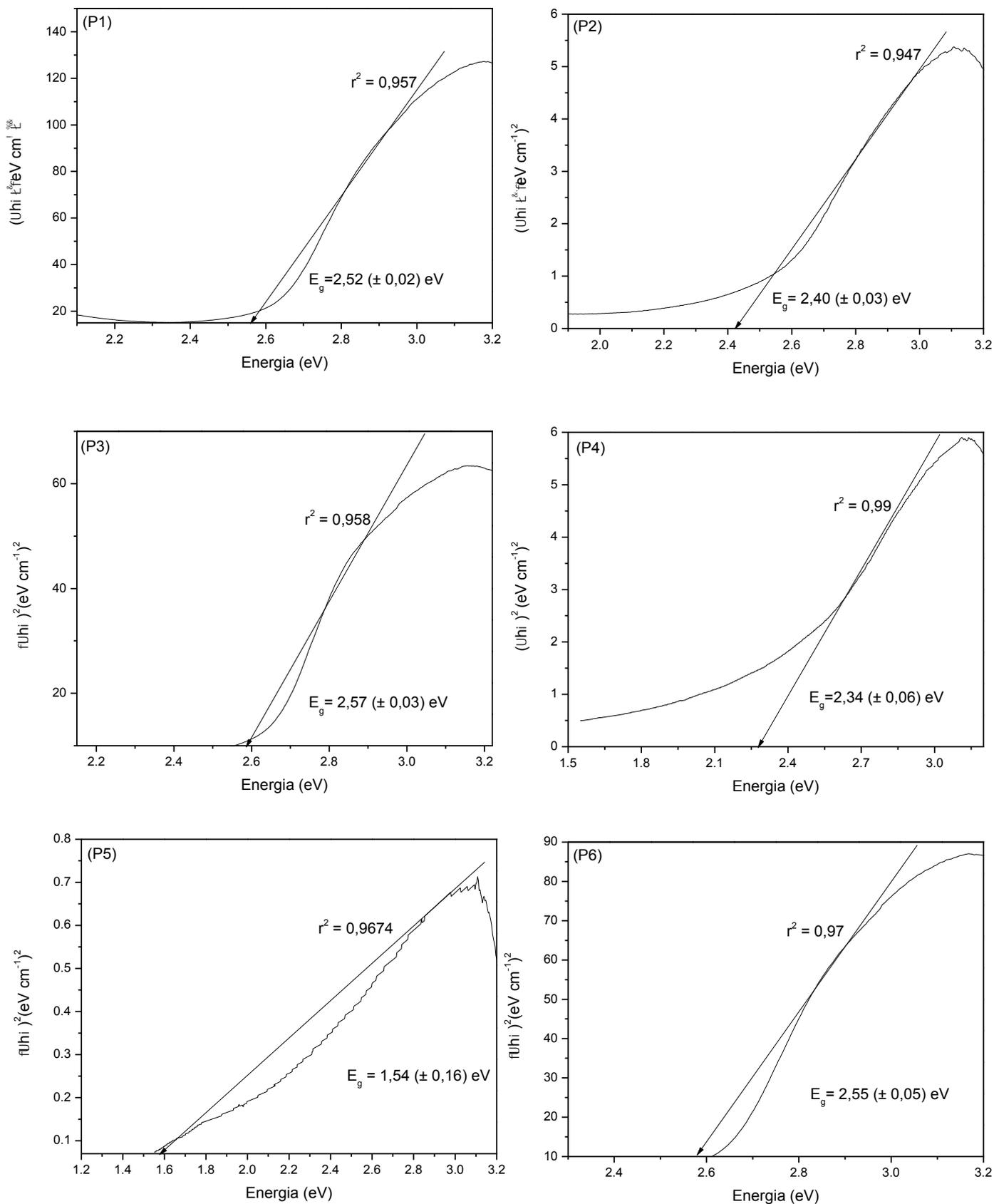


Figura 29 – Estimativa do valor de *bandgap* da PANI utilizando o método *Tauc Plot*. Da esquerda para direita, as condições de eletrodeposição P1 a P6. Fonte: próprio autor.



Para uso como contraeletrodo da DSSC é importante que a energia dos orbitais de fronteira, assim como os valores de *bandgap* da PANI sejam avaliados juntamente com o potencial redox do eletrólito e as energias de orbitais de fronteira e *bandgap* dos corantes. Em recente trabalho publicado pelo nosso grupo de pesquisa, essa avaliação foi realizada.⁶⁶ Entre as condições avaliadas, as condições 1, 3 e 6 (P1, P3 e P6) atenderam aos critérios de energia necessários para o bom funcionamento da DSSC. Além disso, essas condições apresentaram maior absorção ao longo do espectro UV-VIS. Entre essas condições avaliadas, a condição P1 foi a que apresentou o menor valor de *bandgap*. Quanto menor o valor de *bandgap* da PANI, maior é sua condutividade, o que favorece o uso da PANI como contraeletrodo da DSSC.^{62,67} Em razão disso, a condição P1 foi selecionada para ser utilizada na fabricação das DSSCs montadas nesse presente estudo. Além disso, o filme eletrodepositado na condição P1 apresentou maior absorção no espectro UV-VIS, além do fato de ter apresentado maior uniformidade macrovisual do filme. O valor de *bandgap* encontrado, de 2,52 eV, está dentro do valor esperado para PANI eletrodepositada em ácido sulfúrico.^{63,68}

4.1.2.2 Valores de Energia do VO₂

O espectro UV-VIS do VO₂ é apresentado na Figura 30. O máximo de absorção foi observado no comprimento de onda de 448 nm, o que está de acordo com o encontrado na literatura.⁵⁶

O valor de *bandgap*, E_{gap} , do VO₂ foi determinado a partir do espectro de absorção utilizando-se para isso, o método de *Tauc plot*. Para uma transição permitida direta, ou seja, $n=2$ ⁸⁰, o valor de E_{gap} estimado foi de 3,02 ± 0,04 eV, Figura 31.

A partir do voltamograma cíclico do VO₂, Figura 32, o potencial anódico (E_{ox}) foi medido em 1,2 V (vs Ag/AgCl) e os valores dos níveis de energia HOMO e LUMO estimados estão apresentadas na Figura 33.

Figura 30 - Espectro UV-VIS do VO₂. Fonte: próprio autor.

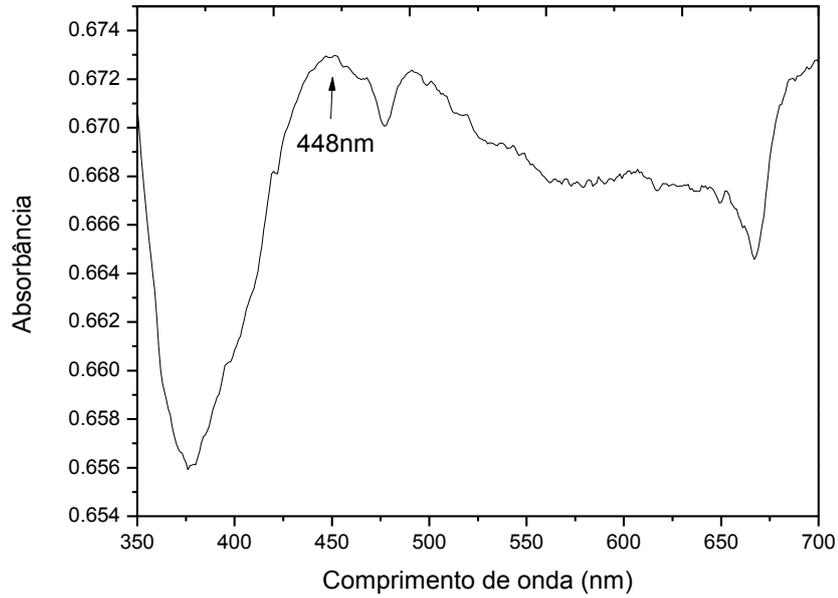


Figura 31 - Estimativa do valor de *bandgap* do VO₂ utilizando o método *Tauc Plot*.
Fonte: próprio autor.

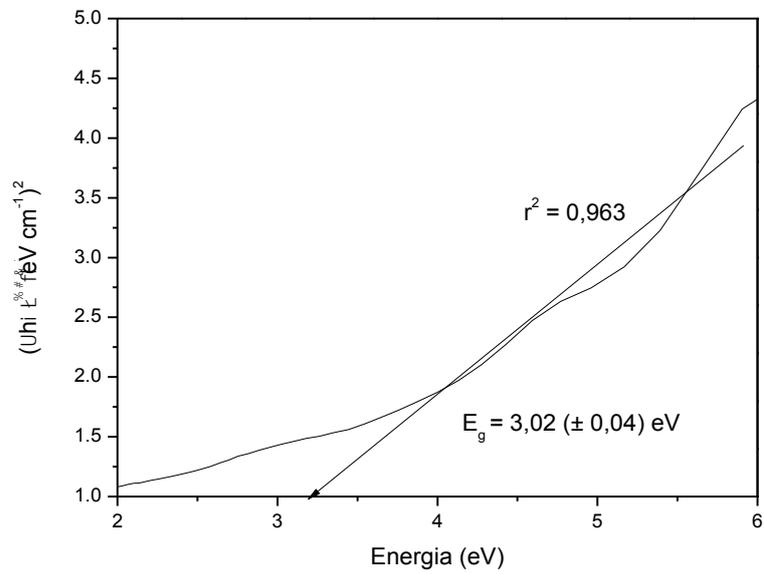


Figura 32 – Voltamograma cíclico do VO₂ utilizando o SCE como eletrodo de referência, a platina como contraeletrodo e uma solução eletrolítica de 0,1 M de perclorato de lítio em ACN como eletrólito de suporte. Velocidade de varredura 20 mV s⁻¹. Fonte: próprio autor.

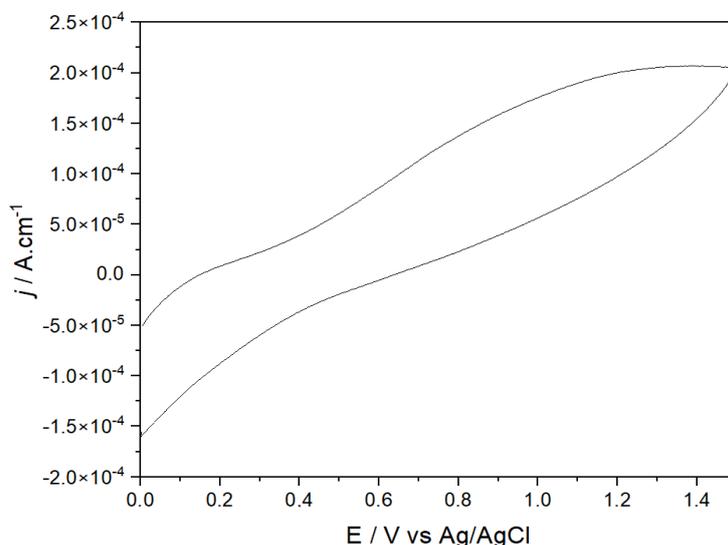
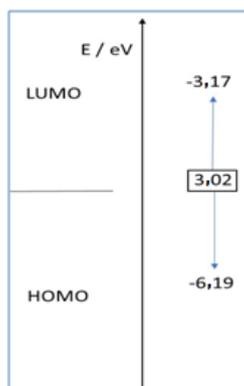


Figura 33 - Diagrama de energia de banda do VO₂. Fonte: próprio autor.



4.1.2.3 Valores de energia do V₂O₅

O espectro de absorção UV-VIS do V₂O₅.nH₂O é mostrado na Figura 34. O espectro apresentou uma banda de intensa absorção em 380 nm proveniente da transição metal ligante entre o oxigênio e o íon vanádio coordenado em geometria piramidal de base quadrada e essa banda é muito característica de espécies de vanádio no estado de oxidação +5 presentes em meio aquoso.^{64,69,70}

O valor de *bandgap*, E_{gap}, do V₂O₅ foi determinado a partir do espectro de absorção utilizando-se para isso, o método de *Tauc Plot*. Considerando

que o filme de V_2O_5 xerogel apresenta transição permitida direta, $n=1/2$ ⁵⁰, o E_{gap} estimado foi de $2,82 \pm 0,01$ eV, Figura 35. A partir do voltamograma cíclico do V_2O_5 , Figura 36, o potencial anódico (E_{ox}) foi medido em 1,05 V (vs Ag/AgCl). Esses valores dos níveis de energia HOMO e LUMO estimados são mostrados na Figura 37.

Figura 34 - Espectro UV-VIS do $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Fonte: próprio autor.

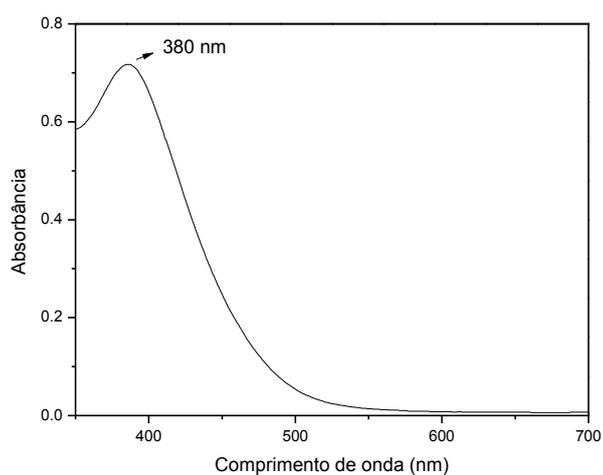


Figura 35 - Estimativa do valor de *bandgap* do V_2O_5 utilizando o método *Tauc Plot*. Fonte: próprio autor.

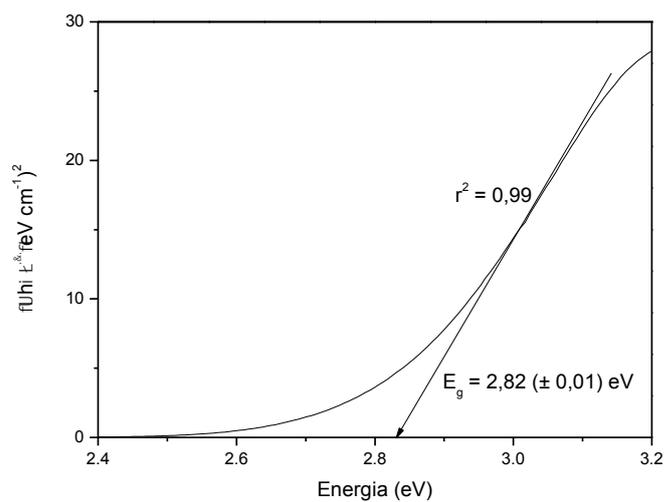


Figura 36 - Voltamograma cíclico do V_2O_5 xerogel utilizando o SCE como eletrodo de referência, a platina como contraeletrodo e uma solução eletrolítica de 0,1 M de perclorato de lítio em ACN como eletrólito de suporte. Velocidade de varredura $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Fonte: próprio autor.

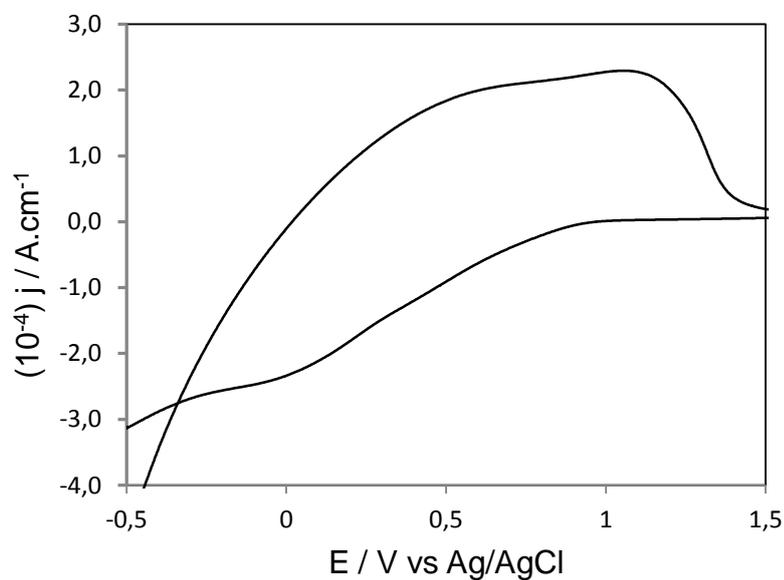
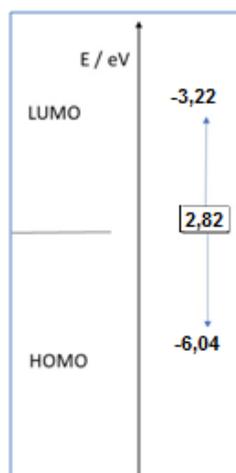


Figura 37 - Diagrama de energia de banda do V_2O_5 . Fonte: próprio autor.

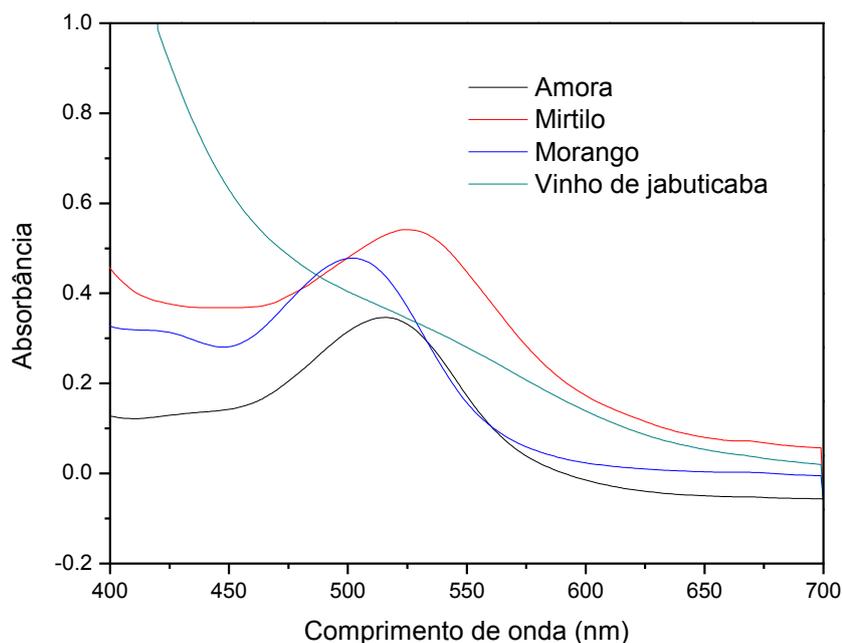


4.1.2.4 Valores de Energia dos Corantes

Os espectros UV-VIS dos corantes estão apresentados na Figura 38. É possível observar uma banda intensa na região de 470–550 nm para os

extratos de amora, mirtilo e morango. As antocianinas são conhecidas por exibir picos de absorbância em torno de 530 nm, indicando que os extratos de corantes contêm principalmente antocianinas.³⁵ Já o vinho de jabuticaba apresenta absorção em grande parte da região do visível.

Figura 38 - Espectro de absorção dos extratos de corantes. Fonte: próprio autor.



Usando o método de *Tauc plot* e assumindo que os extratos de corantes têm transições diretas permitidas, ou seja, $n = 1/2$,⁷¹ foi possível estimar os valores de energia do *bandgap* desses componentes da DSSC. Já o vinho de jabuticaba se adequou melhor à transição indireta permitida, $n=2$. Os gráficos de *Tauc Plot* são apresentados na Figura 39 e agrupados na Tabela 5.

A partir dos voltamogramas cíclicos dos corantes, Figura 40, os picos anódicos (E_{ox}) do extrato etanólico para cada corante foram medidos, Tabela 5. É possível observar que o vinho de jabuticaba possui maior área eletroquímica ativa. O mirtilo, porém, entre os sensibilizadores testados, é o mais resistivo.

Os valores dos níveis de energia HOMO e LUMO estimados são mostrados na Figura 41.

Figura 39 – Estimativa do valor de *bandgap* dos corantes utilizando o método *Tauc*
Plot. (a) amora, (b) mirtilo, (c) morango e (d) vinho de jabuticaba. Fonte: próprio autor.

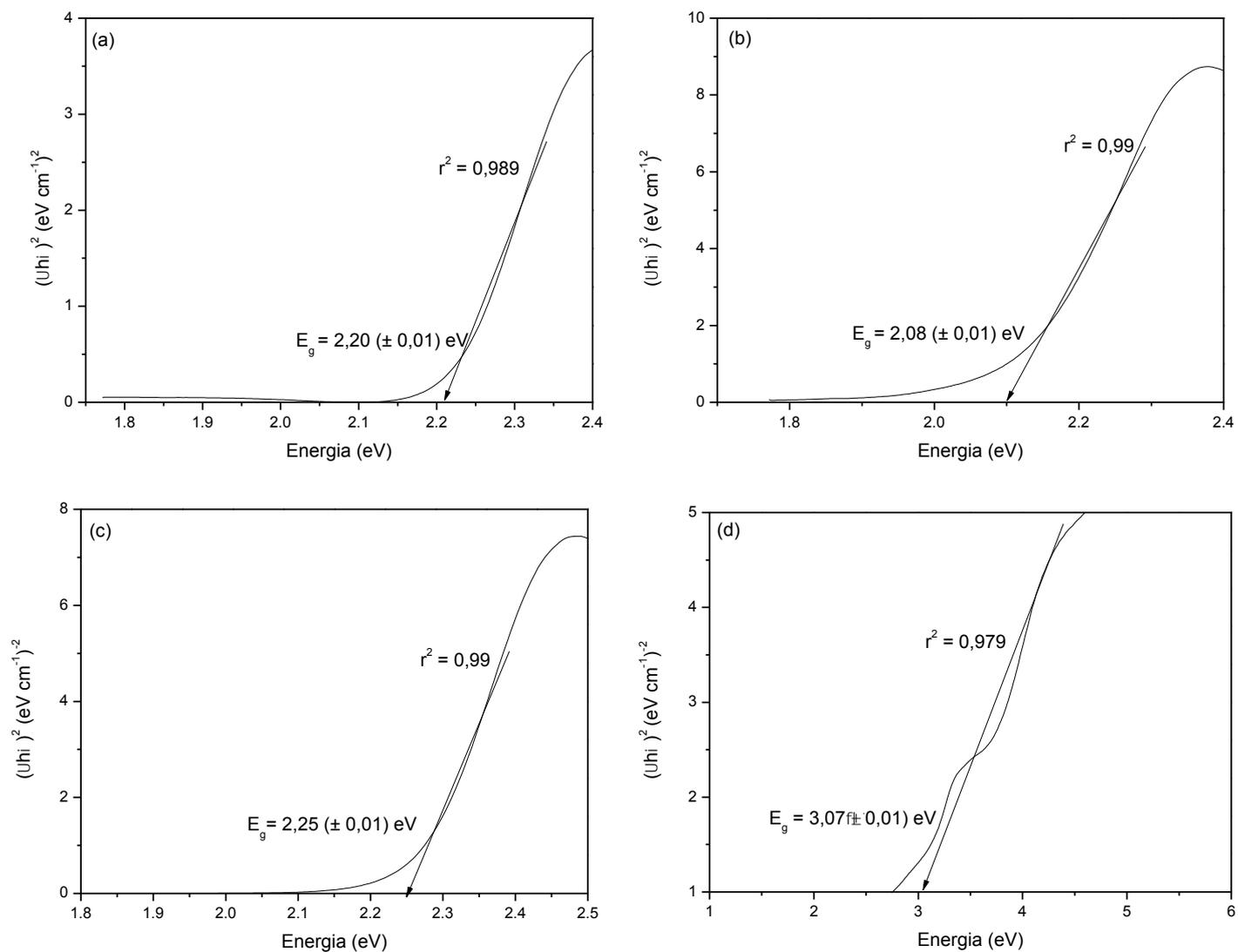


Figura 40 - Voltamogramas cíclicos de extratos etanólicos de corantes. utilizando o SCE como eletrodo de referência, a platina como contraeletrodo e uma solução eletrolítica de 0,1 M de perclorato de lítio em ACN como eletrólito de suporte. Velocidade de varredura 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Fonte: próprio autor.

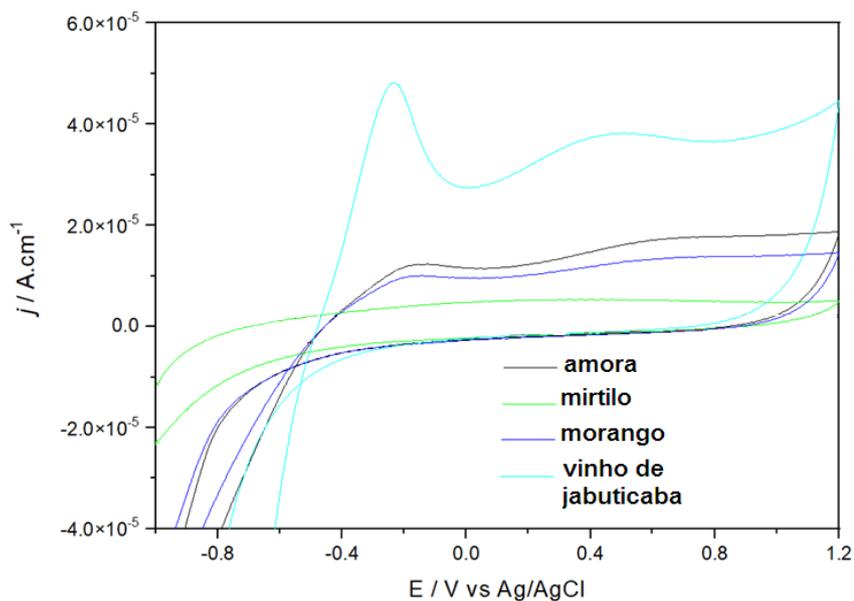
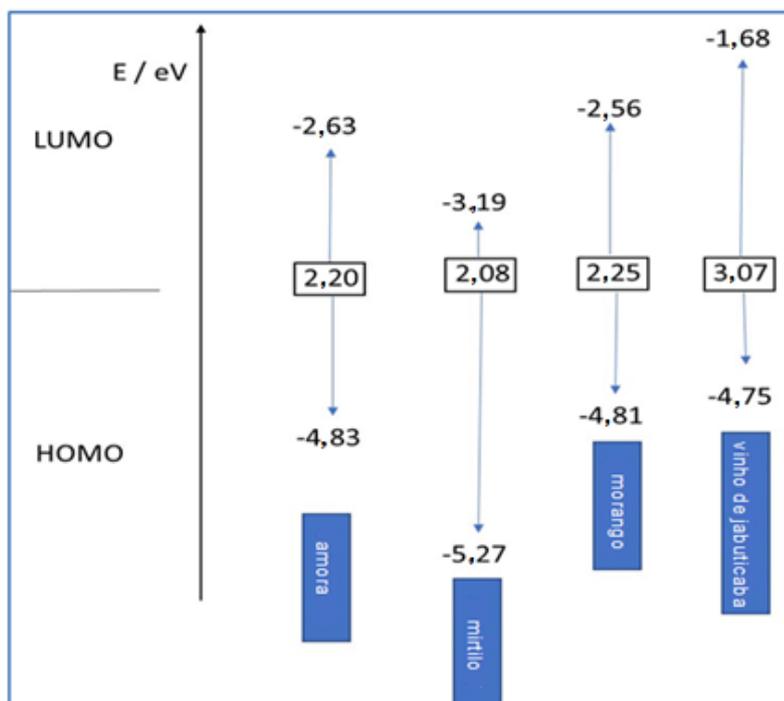


Tabela 5 - Valores de *bandgap* e dos potenciais anódicos de extratos etanólicos de corantes. Fonte: próprio autor.

Extrato de corante	E_{gap} (eV)	E_{ox} vs Ag/AgCl
Amora	$2,20 \pm 0,01$	-0,157
Mirtilo	$2,08 \pm 0,01$	0,28
Morango	$2,25 \pm 0,01$	-0,185
Vinho de jabuticaba	$3,07 \pm 0,01$	-0,24

Figura 41 - Diagrama das bandas de energia de extratos etanólicos de corantes com E_{gap} da transição direta. Fonte: próprio autor.

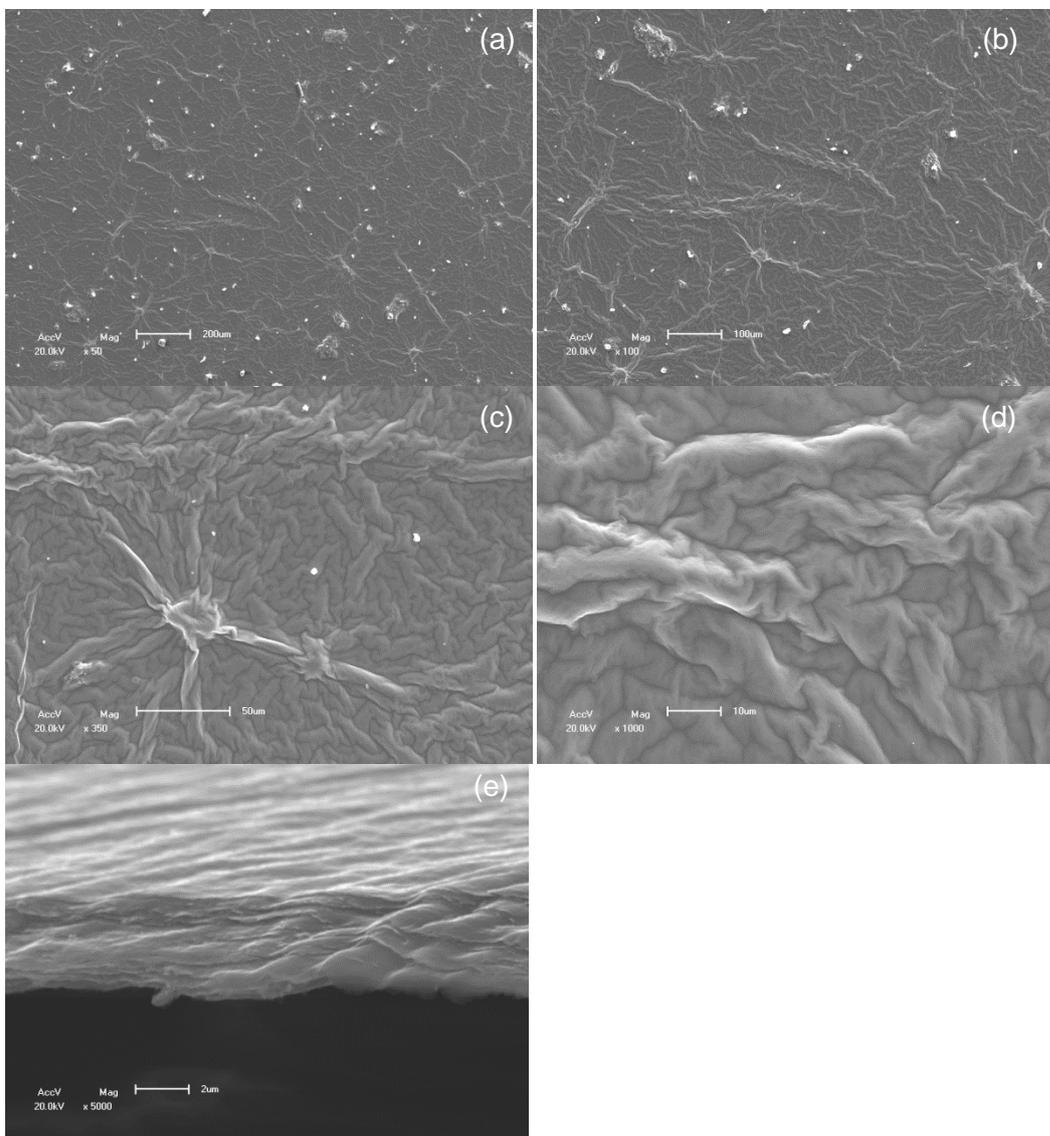


Os valores de *bandgap* dos corantes estão próximos aos valores encontrados na literatura ($\sim 2,06$ eV) para extratos de antocianinas extraídos de frutos.⁷² Já o valor de *bandgap* do vinho de jabuticaba está maior que o obtido em frutos *in natura*. Acredita-se que seja em função do próprio processo de fabricação do vinho e possíveis alterações nas moléculas de antocianinas.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 42 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do V_2O_5 xerogel depositado na superfície do substrato PET-ITO com as seguintes ampliações: 50, 100, 350 e 1.000X e imagem de perfil.

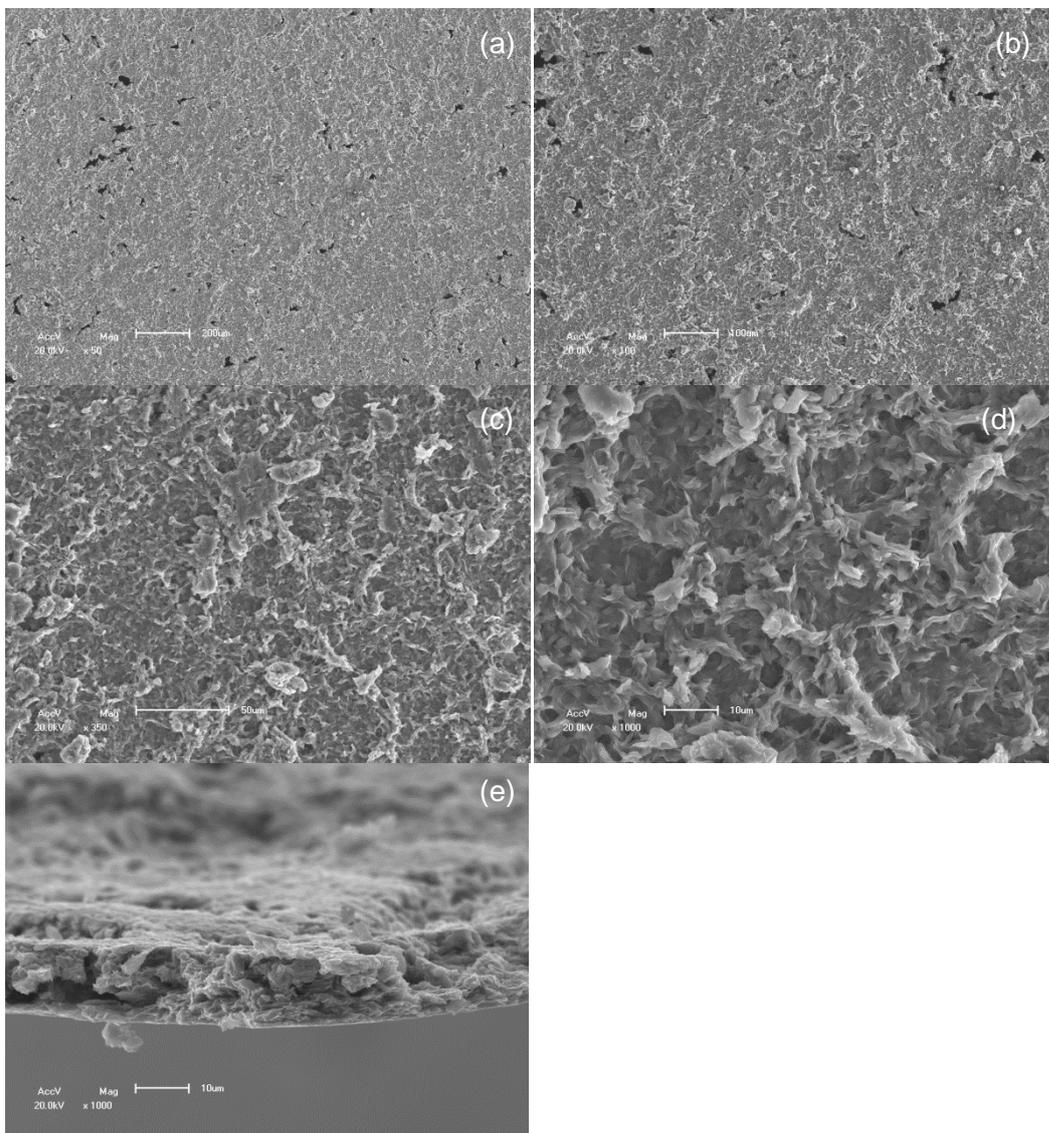
Figura 42 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do filme de V_2O_5 xerogel depositado na superfície do PET-ITO. Imagens de topo nas ampliações: (a) 50X; (b) 100X; (c) 350X; (d) 1.000X e (e) Imagem de perfil. Fonte: próprio autor.



A superfície do filme de V_2O_5 xerogel apresenta uma superfície rugosa. A ausência de poros na superfície do semiconductor é um fator negativo para seu emprego como fotoanodo da DSSC, uma vez que, superfícies porosas aumentam a adsorção de corante, melhorando, assim, o desempenho da DSSC.⁵⁹

A Figura 43 apresenta as imagens de MEV do VO_2 depositado na superfície do substrato PET-ITO com as seguintes ampliações: 50, 100, 350 e 1.000X e imagem de perfil.

Figura 43 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do filme de VO₂ depositado na superfície do PET-ITO. Imagens de topo nas ampliações: (a) 50X ; (b) 100X e (c) 350X; (d) 1.000X e (e) Imagem de perfil. Fonte: próprio autor.

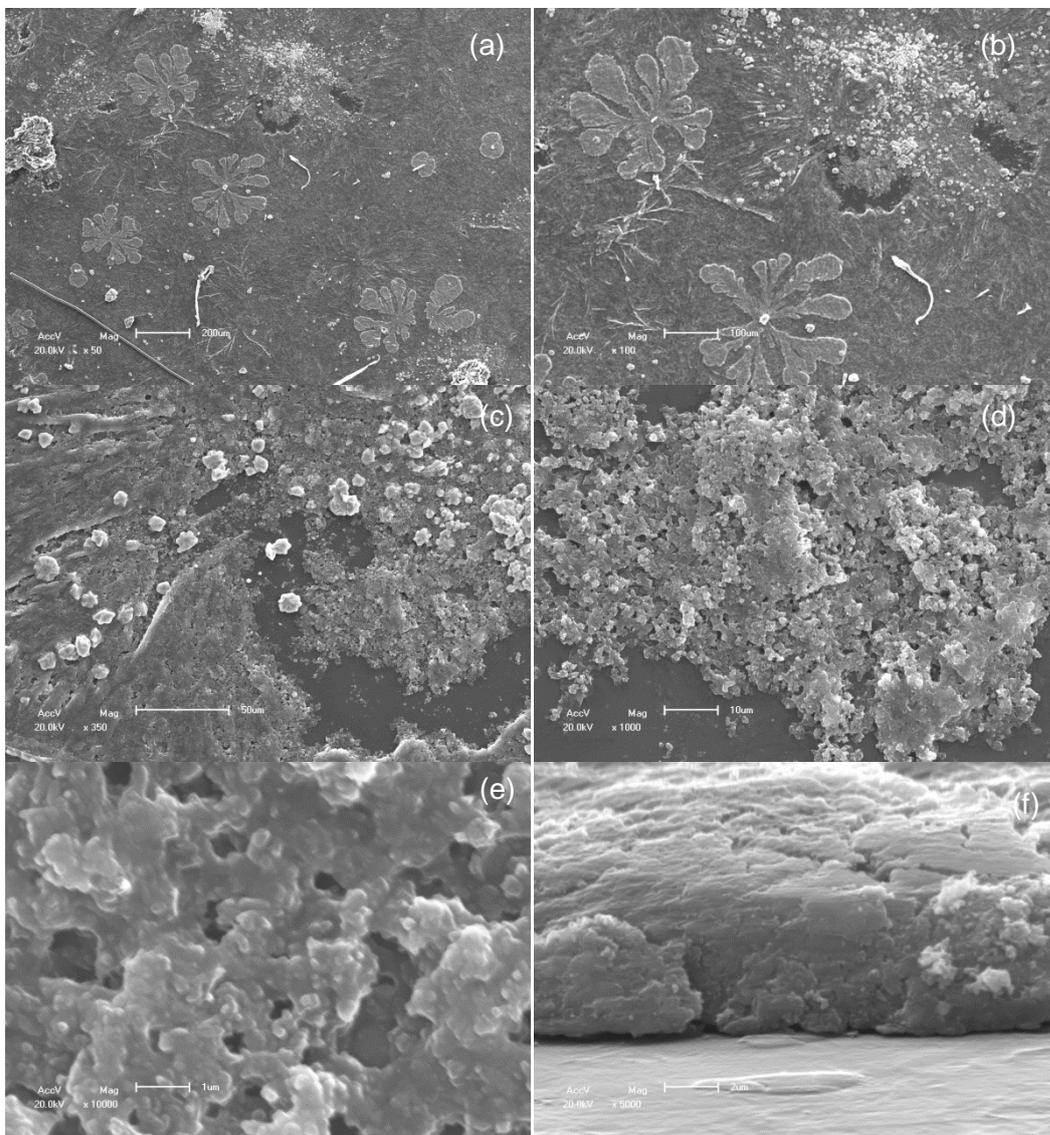


A superfície do filme de VO₂ apresenta uma superfície porosa, como pode ser observado na Figura 43 (d), o que se torna uma vantagem para aumentar a adsorção do corante na superfície do VO₂. A variabilidade encontrada no filme, quer em termos do diâmetro médio das partículas, quer no tamanho dos poros, bem como a existência de defeitos no filme está relacionado à técnica de deposição bastante artesanal.

A Figura 44 apresenta as imagens de MEV da PANI eletrodepositada na superfície do substrato PET-ITO com as seguintes ampliações: 50, 100, 350, 1.000 e 10.000X, além da imagem de perfil. A superfície do filme de

PANI apresenta uma superfície porosa, como pode ser observado na Figura 44 (e), o que está de acordo com a literatura para a PANI sintetizada por meio de eletropolimerização em meio de ácido sulfúrico.⁷³ Diferentes contra-íons dopantes têm grande impacto na morfologia dos filmes de PANI e que a PANI dopada com íons SO_4^{2-} (PANI- SO_4) exibe estrutura porosa, o que pode ser favorável para um CE de alta área superficial.⁷³

Figura 44 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do filme da PANI eletrodepositada na superfície do PET-ITO. Imagem de topo nas ampliações: (a) 50X; (b) 100X; (c) 350X; (d) 1.000X; (e) 10.000X e (f) Imagem de perfil. Fonte: próprio autor.



4.2 VIABILIDADE DA MONTAGEM DA DSSC

Uma vez tendo sido realizado o estudo da energia de cada um dos componentes da DSSC foi possível verificar quais configurações seriam energeticamente favoráveis. As Figuras 45 e 46 apresentam os diagramas de energia de todos os componentes da DSSC utilizando-se V_2O_5 xerogel e VO_2 , respectivamente.

Figura 45 - Diagrama de energia de todos os componentes da DSSC utilizando o V_2O_5 xerogel como semiconductor. Fonte: próprio autor.

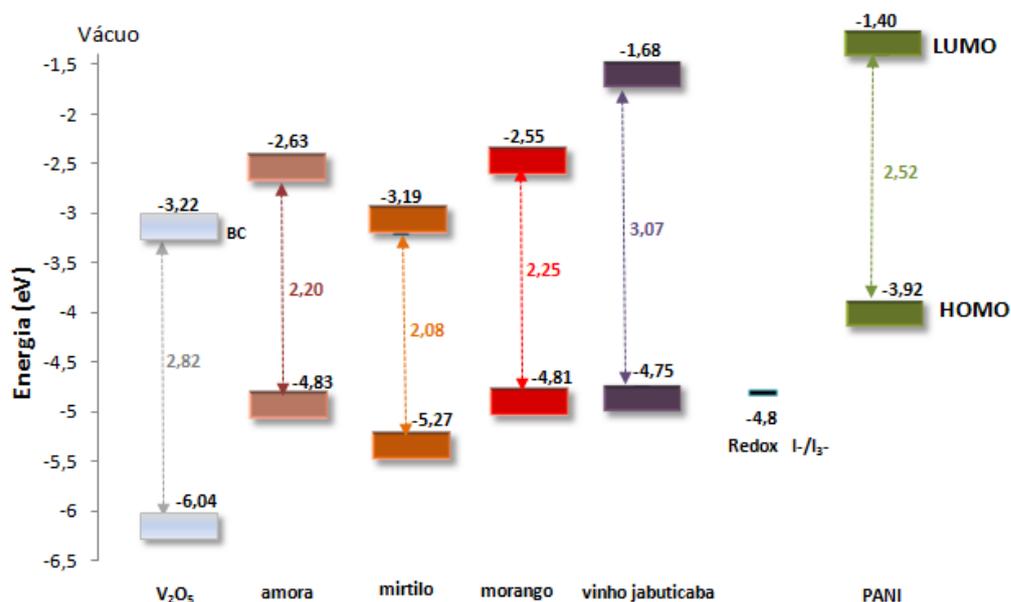
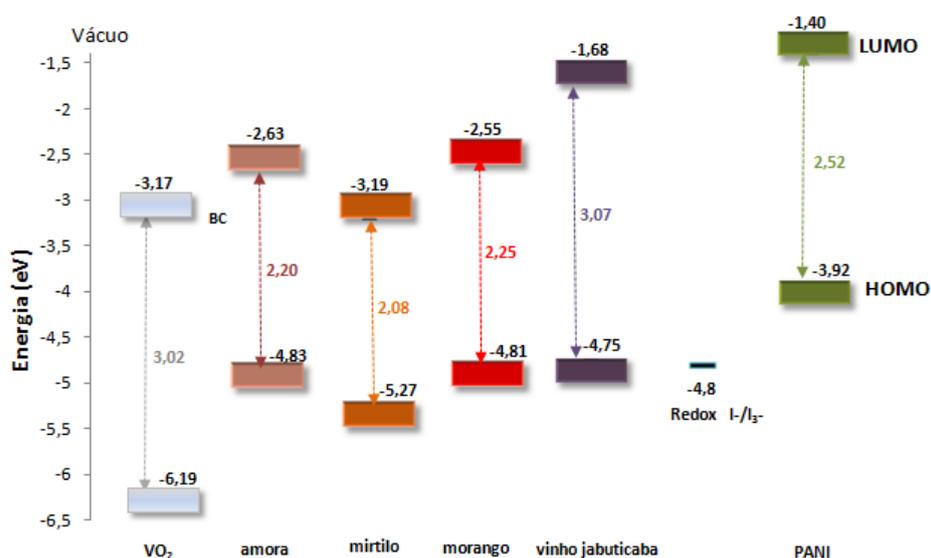


Figura 46 - Diagrama de energia de todos os componentes da DSSC utilizando o VO_2 como semiconductor. Fonte: próprio autor.



Para um melhor desempenho da DSSC, o semicondutor deve ter um valor de *bandgap* maior que o do corante, valores de *bandgap* amplos presentes no semicondutor é necessário para se evitar a corrosão em contato com o eletrólito.¹³ Os valores de *bandgap* dos semicondutores VO₂ e V₂O₅ (2,82 e 3,02 eV, respectivamente) foram maiores que os valores de *bandgap* dos corantes, indicando que a montagem das células solares utilizando-se esses componentes é energeticamente favorável.¹⁸ Os valores de *bandgap* dos sensibilizadores indicam que os extratos de amora, mirtilo e do morango absorvem radiação em regiões de comprimento de onda maiores que os semicondutores. A única exceção foi o vinho de jabuticaba, que apresentou um valor de *bandgap* superior ao dos semicondutores, ou seja, de 3,07 eV.

Outro fator importante a ser considerado no estudo da energia da DSSC é que o nível HOMO do corante deve ser menor que o potencial redox do eletrólito para que a recuperação do corante seja energeticamente favorável.¹⁷ Os corantes amora, o mirtilo e o morango atendem esse requisito. O vinho de jabuticaba, por possuir o valor do HOMO maior que o potencial redox, não será capaz de regenerar o corante e por sua vez, permitir o contínuo funcionamento da célula solar.

Por não atender a dois dos requisitos necessários para o melhor desempenho da DSSC, o vinho de jabuticaba não foi selecionado para a montagem da DSSC.

É importante observar que a banda de condução dos semicondutores (VO₂ e V₂O₅) deve estar suficientemente abaixo dos orbitais moleculares desocupados de mais baixa energia (LUMO) do corante para permitir a injeção adequada de elétrons fotogerados.^{17,18} Analisando os orbitais LUMO dos corantes, todos apresentam energia mais alta que a banda de condução dos semicondutores. Tendo em consideração estes valores, parece existir nas DSSCs capacidade necessária para a injeção de elétrons na banda de condução do semicondutor, uma vez que os valores calculados para o nível LUMO são mais positivos do que a energia da banda de condução dos semicondutores. A única exceção foi o corante mirtilo e a banda de condução do VO₂, demonstrando, assim, que a montagem dessa célula é energeticamente desfavorável. Uma vez que o corante mirtilo atende aos demais critérios acima apresentados, ainda sim ele foi selecionado para a

montagem da DSSC. A diferença de energia do nível LUMO e da banda de condução do semicondutor é chamada de força motriz para a injeção de elétrons, sendo apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Capacidade de injeção de elétrons na banda de condução dos semicondutores. Fonte: próprio autor.

Semicondutor/Corante	Capacidade de injeção de elétrons (eV)
VO ₂ /extrato de amora	0,54
VO ₂ /extrato de mirtilo	*
VO ₂ /extrato de morango	0,62
V ₂ O ₅ /extrato de amora	0,59
V ₂ O ₅ /extrato de mirtilo	0,03
V ₂ O ₅ /extrato de morango	0,67

*A banda de condução (BC) do VO₂ está em um nível de energia acima do LUMO do mirtilo.

Este cálculo teórico, assume que a banda de condução não sofre nenhuma alteração com a adsorção do corante à superfície do filme.^{74,76} Tendo em conta este cálculo, a injeção de elétrons na banda de condução dos semicondutores deve ser favorecida quando o corante adsorvido é o morango. Quanto maior a força de injeção dos elétrons na BC do semicondutor, maior a densidade de corrente do dispositivo.

O potencial máximo de recuperação do corante é dado pela diferença de energia entre o HOMO do corante e o potencial redox do eletrólito. Quanto maior a força de regeneração dos corantes, maior a vida útil do corante e menor o efeito recombinativo do par elétron/buraco, embora esse valor possa variar consoante a razão entre a concentração das espécies iônicas.^{74,75} A capacidade de regeneração dos corantes amora, mirtilo e morango é de 0,03 eV, 0,47 eV e 0,01 eV, respectivamente. Entre os corantes selecionados, o mirtilo é o que fornece maior potencial de recuperação do corante e, por consequência, maior vida útil.

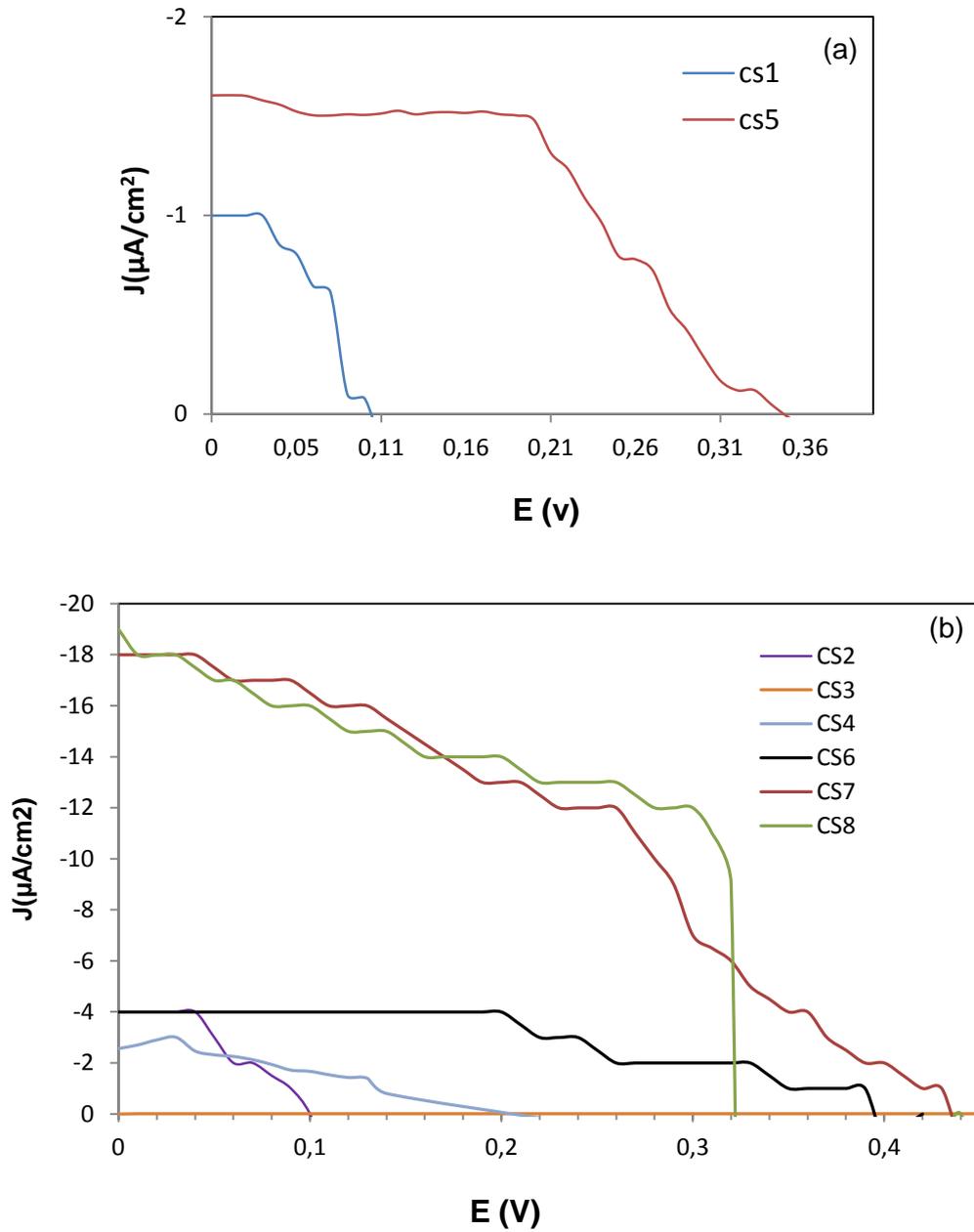
Entre os sensibilizadores selecionados, o extrato de mirtilo foi o que apresentou menor valor de *bandgap*. A diferença entre os níveis HOMO e LUMO está relacionada com as propriedades de absorção do corante. Quanto menor o valor de *bandgap* do corante, menor será a energia luminosa necessária para excitar o corante, havendo então, mais portadores de cargas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES

4.3.1 Caracterização fotovoltaica

As células solares foram caracterizadas pela curva corrente *versus* tensão (JxV) utilizando uma combinação de lâmpadas de LED contendo todos os espectros da região visível. Para efeito de comparação, as curvas J x V das células sem corante (CS1 e CS5) foram realizadas, estando apresentadas na Figura 47 (a). As curvas das DSSCs (CS2, CS3, CS6 e CS7) estão apresentadas na Figura 47 (b).

Figura 47- Curvas JxV das células solares: (a) sem a utilização de corante (b) com a utilização de corante. Fonte: próprio autor.



A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros usados na caracterização das células solares.

Tabela 7 - Parâmetros envolvidos na caracterização elétrica da célula solar. Fonte: próprio autor.

Células	V_{oc}(V)	J_{sc}($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	J_{sc}($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)	FF	η(%)
CS1	0,11	0,99	$9,90 \times 10^{-3}$	0,02	$2,00 \times 10^{-4}$
CS2	0,11	4,00	$8,00 \times 10^{-2}$	0,31	$1,34 \times 10^{-2}$
CS3	0,42	0,01	$5,00 \times 10^{-5}$	0,31	$6,51 \times 10^{-5}$
CS4	0,22	2,40	$2,40 \times 10^{-2}$	0,26	$1,36 \times 10^{-2}$
CS5	0,38	1,54	$1,54 \times 10^{-2}$	0,19	$1,11 \times 10^{-2}$
CS6	0,39	4,00	$4,00 \times 10^{-2}$	0,40	$6,24 \times 10^{-2}$
CS7	0,45	18,00	$1,80 \times 10^{-1}$	0,26	$2,09 \times 10^{-1}$
CS8	0,32	19,00	$1,90 \times 10^{-1}$	0,33	$1,99 \times 10^{-1}$

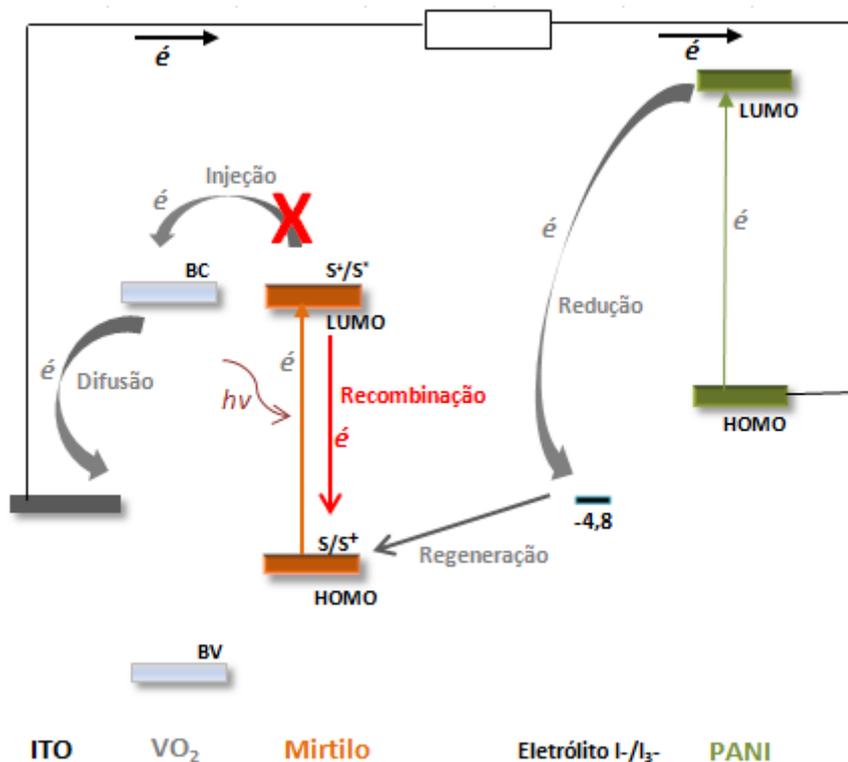
CS1) VO₂/eletrólito/PANI; **CS2)** VO₂/extrato de amora/eletrólito/PANI; **CS3)** VO₂/extrato de mirtilo/eletrólito/PANI; **CS4)** VO₂/extrato de morango/eletrólito/PANI; **CS5)** V₂O₅/eletrólito/PANI; **CS6)** V₂O₅/extrato de amora/eletrólito/PANI; **CS7)** V₂O₅/extrato de mirtilo/eletrólito/PANI; **CS8)** V₂O₅/extrato de morango/eletrólito/PANI

Analisando os dados apresentados na Tabela 7, é possível afirmar que, entre as células produzidas nesse trabalho, as que apresentaram maior eficiência foram as que utilizaram V₂O₅ xerogel como semicondutor (CS6, CS7 e CS8). Esse fato pode estar relacionado ao fato do VO₂ ser mais resistivo que o V₂O₅ xerogel, como foi possível verificar por meio das análises de voltametria cíclica desses materiais semicondutores.

As DSSCs (CS2, CS4, CS6, CS7 e CS8) apresentaram maior eficiência que as células solares sem a utilização do corante (CS1 e CS5) indicando que os corantes conseguiram sensibilizar os semicondutores. A única exceção é a célula solar CS3. A baixa eficiência apresentada pela célula solar CS3 pode estar relacionada ao fato do valor da energia da banda de condução do VO₂ ser maior que a energia do LUMO. O mais provável é que os elétrons do HOMO do mirtilo, uma vez excitados, são transferidos para o LUMO. No entanto, eles acabam retornando para seu estado inicial, ou seja, para o HOMO, ocorrendo a chamada recombinação de elétrons, Figura 48. Dessa

forma, além do mirtilo não ter conseguido sensibilizar a DSSC, ele ainda serviu como uma barreira física para os elétrons, como pode ser verificado pelo fato da eficiência da célula solar CS3 ter sido menor que a respectiva célula solar sem corante (CS1).

Figura 48 - Diagrama de energia da célula solar 3, CS3. Fonte: próprio autor.



Os valores de eficiência encontrados na literatura para célula solar flexível utilizando corantes naturais é abaixo de 1%.⁷⁷ A baixa eficiência encontrada se deve à vários fatores, entre eles: baixa pureza do corante, maior dificuldade mecânica na selagem da célula, baixa adsorção entre o semiconductor e o substrato, etc.

A PANI utilizada no contraeletrodo é reconhecida como um poderoso catalisador para a redução dos íons I₃⁻.⁷⁷ No entanto, eletrólitos líquidos tendem a causar instabilidade mecânica em células solares flexíveis, além de degradar o corante. Os baixos valores de eficiência apresentados também podem ter ocorrido devido à perda de corrente por recombinação, que usualmente ocorre no processo de redução e oxidação do iodo utilizado no eletrólito.

4.3.2 Espessura dos Filmes

Avaliou-se a espessura dos filmes dos dois tipos de células solares apresentadas no presente estudo: Tipo I: DSSC contendo o VO_2 como semicondutor (Figura 49); e Tipo II: DSSC contendo o V_2O_5 como semicondutor (Figura 50).

A espessura do semicondutor exerce um papel importante no desempenho das DSSCs. Um filme muito espesso pode favorecer reações de recombinação dentro da célula solar, já um filme muito fino pode não ter os sítios ativos necessários para adsorverem o corante e para transferência de carga. Se compararmos as duas imagens, verificamos que há uma grande variação na espessura dos filmes mesmo utilizando a mesma técnica de deposição. Essa diferença (VO_2 : 15 μm e V_2O_5 : 4 μm) muito provavelmente está relacionada a forma de deposição rudimentar e artesanal utilizada, não havendo reprodutibilidade.

A variação da espessura dos filmes ocorreu até mesmo nos filmes de PANI que possui deposição (eletropolimerização) mais controlada que os demais filmes. A morfologia do filme do contraeletrodo é um fator crucial que afeta o desempenho do DSSC, filmes mais porosos oferecem mais área de superfície para redução da reação eletrocatalítica.⁷⁸ Outro fato que deve ser considerado é a possibilidade de dispersão da PANI no eletrólito líquido,⁵⁹ o que pode ter ocorrido, por exemplo na célula solar apresentada na Figura 50. A espessura maior do eletrólito encontrada nessa DSSC, se comparada à DSSC apresentada na Figura 49, somada à pequena espessura do filme de PANI (1 μ) pode estar associada à dispersão do filme de PANI no eletrólito.

Figura 49 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal da célula solar utilizando o VO_2 como semicondutor. Fonte: próprio autor.

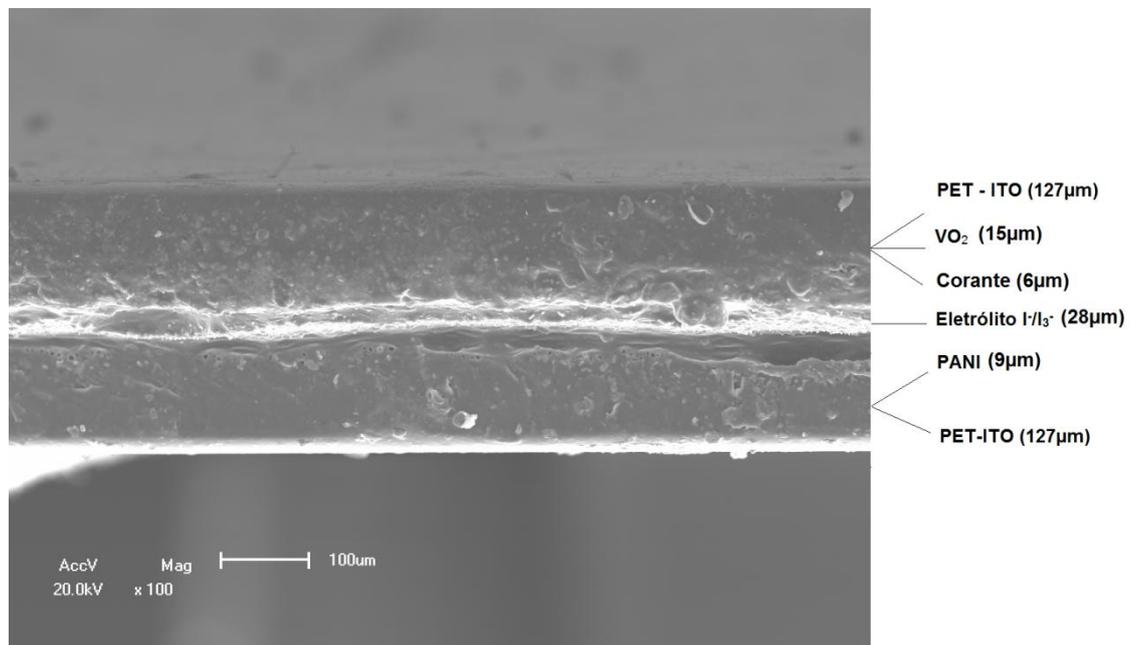
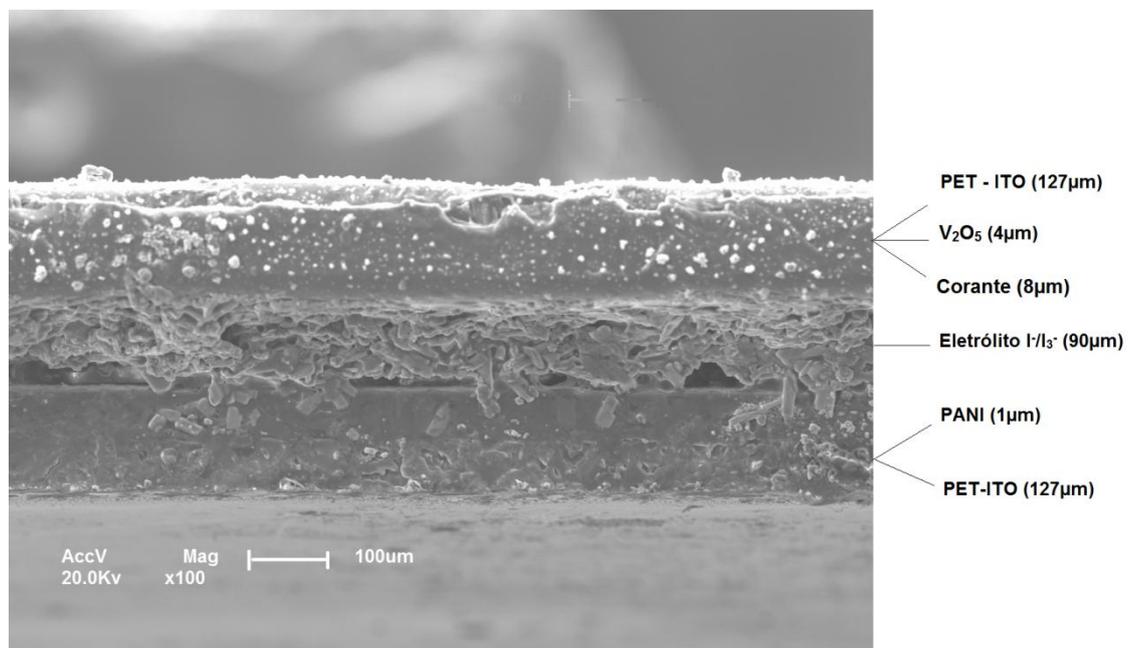


Figura 50 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal célula solar utilizando o V_2O_5 xerogel como semicondutor. Fonte: próprio autor.



5. CONCLUSÕES

No presente estudo foi possível demonstrar que tanto o V_2O_5 xerogel quanto o VO_2 podem ser empregados em DSSCs, em substituição ao semicondutor usado tradicionalmente, TiO_2 . Entre as células solares avaliadas, as que apresentaram maior eficiência (CS7 e CS8) foram as que utilizou-se o V_2O_5 xerogel como semicondutor. Por meio da técnica de Difração de Raios-X foi possível verificar a estrutura lamelar desse semicondutor.

Foram estudadas diversas condições para eletrodeposição de PANI. Por meio da técnica espectrofotometria UV-VIS foi possível determinar bandas de absorção características da PANI na sua forma condutora (sal de esmeraldina). Dessa forma, a PANI pode ser utilizada como contraeletrodo da DSSC, em substituição à platina, reduzindo assim, o custo da DSSC.

Por meio do estudo da energia dos orbitais de fronteira foi possível determinar quais os componentes foram mais energeticamente favoráveis para a montagem das células solares. O corante de vinho de jabuticaba não foi selecionado para a montagem da DSSC por não se enquadrar em dois critérios importantes:

- o valor de *bandgap* do corante deve ser menor que o do semicondutor;
- o nível HOMO do corante deve ser menor que o potencial redox do corante.

Os demais corantes (extrato de amora, extrato de mirtilo e extrato de morango) foram selecionados por se enquadrarem em dois ou mais dos critérios apresentados.

Em relação à eficiência das DSSCs, foi possível verificar que as DSSCs montadas sem o corante apresentaram menor eficiência que as DSSCs com corante. Dessa forma foi possível concluir que os corantes conseguiram sensibilizar os semicondutores. A ausência do sensibilizador favorece a perda de absorção de fótons fazendo com que menos elétrons circulem no circuito, por sua vez, reduzindo a eficiência da célula solar. A única exceção foi a célula solar CS3.

Dentre as DSSCs utilizando-se corante, a célula solar CS3 foi a que apresentou menor eficiência, o que pode ser atribuído ao fato da energia da banda de condução do semicondutor, VO_2 , ser maior que a do LUMO do mirtilo, de tal forma que, a transferência de elétrons do corante para o semicondutor não tenha sido energeticamente favorável.

A célula solar CS7 foi a que apresentou maior eficiência entre as DSSCs testadas no presente trabalho. Entre os corantes avaliados, o mirtilo foi o que apresentou menor valor de *bandgap* (2,08 eV), devido a sua área eletroquimicamente ativa, além de fornecer o maior potencial de recuperação do corante. Quanto menor o valor do *bandgap* do corante, menor a energia luminosa necessária para excitar o corante e maior a quantidade de elétrons injetados no semicondutor, ou seja, haverá mais portadores de carga dentro da célula solar. Esse fato parece ter influenciado positivamente no funcionamento dessa célula solar aumentando, assim, sua eficiência. Tal afirmação, no entanto, pode ser questionada se compararmos as células solares CS7 e CS8.

A célula solar CS8, apesar de ter o maior valor de *bandgap* entre os corantes analisados (2,25 eV) não apresentou baixa eficiência, se comparada às demais DSSCs analisadas. Nesse caso, outros fatores relacionando à energia da DSSC devem ser avaliados. Na célula solar CS8, a diferença de energia da BC do V_2O_5 xerogel e do corante de morango é superior a da célula solar CS7, de tal forma que, o elétron do corante, uma vez excitado, é facilmente injetado no semicondutor. Esse fato parece ter compensado o maior valor de *bandgap* encontrado no corante da célula solar CS7.

As DSSCs flexíveis ainda apresentam baixa eficiência se comparada às células rígidas. No entanto, vale ressaltar que substratos flexíveis conferem à célula solar vantagens como o fato de serem mais leves, o aumento da possibilidade de aplicação, além de poderem ser produzidas mais rapidamente e com menor custo, por produção rolo a rolo. Visando o baixo custo do dispositivo, também não foi usado nenhum processo de purificação nos corantes naturais.

Outro fator importante que pode ter reduzido a eficiência da DSSC é o uso de eletrólito líquido que acaba dispersando o contraeletrodo, no caso, a polianilina, PANI.

A alteração do eletrólito pode ser uma boa alternativa para se aumentar a eficiência da DSSC, assim como o uso de dopagem do semicondutor.

Um outro aspecto muito importante para melhorar o desempenho das DSSCs apresentadas no presente estudo seria o uso de técnicas de deposição de filmes que apresentem reprodutibilidade em relação à espessura dos filmes.

Outra dificuldade encontrada nas DSSCs flexíveis é a impossibilidade de se utilizar altas temperaturas no seu processo de fabricação do fotoanodo. Em células rígidas, após a deposição do semicondutor no substrato, utiliza-se, normalmente, altas temperaturas (400-500°C), o que apresenta diversas vantagens, como: aumentar a adsorção do semicondutor com o substrato, remoção de impurezas orgânicas, aumenta a cristalinidade, diminui reações de recombinação, aumenta os poros do semicondutor, etc. Alternativamente, novos pós tratamentos do fotoanodo têm sido estudados, como irradiação de microondas, deposição de vapor químico assistido por luz UV, etc. Além disso, novos materiais vêm sendo utilizados visando a melhora da eficiência desse tipo de célula. Além de novas configurações que também vêm sendo empregadas.

O uso de materiais alternativos, assim como de baixo custo e amplamente disponíveis pode ser um fator importante se considerarmos a necessidade de fornecimento de energia elétrica para regiões carentes e de difícil acesso. Nesse sentido, esse trabalho trás uma alternativa para atender aos objetivos do desenvolvimento sustentável (ODS).

6. REFERÊNCIAS

- [1] Hoffmann, A. S.; Carvalho, G. H. DE; Cardoso, R. A. F.; *Energy Policy*. **2019**, 132, 1143.
- [2] World Energy Outlook 2019, www.iea.org/weo2019, accessed on July 2022.
- [3] O'regan, B.; Gratzelt, M.; *Nature*. **1991**, 353, 6346.
- [4] <https://www.marketdataforecast.com/market-reports/dye-sensitized-solar-cells-market>, accessed on July 2023.
- [5] <https://globalsolaratlas.info/map?c=11.609193,8.261719,3>, accessed on January 2023.
- [6] <https://www.absolar.org.br/noticias/>, accessed on November 2022.
- [7] Lima, A. A.; Menezes, N. P.; Santos, S.; Amorim, B.; Thomazi, F.; Zanella, F.; Heilmann, A.; Burkarter, E.; Dartora, C.A.; *Revista Brasil.de Ens. de Fís.* **2020**,42, 2020.
- [8] Callister, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*, v. 5th ed, 2008, p. 912.
- [9] Nunes, V. F. *Dissert.Mest.– UFCE*; **2018**.
- [10] Coutinho, N. D. F. *Dissert.Mest.- UNICAMP* ; **2014**.
- [11] Albuquerque, L. S.; Ariasa, J. J. R.; Santosa, B. P.; Marquesa, M. F. V.; Monteiro, S.N, *J; Mat. Res. and Techn.* **2020**, 9, 7975.
- [12] <http://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, accessed on December 2022.
- [13] Brito, R. D. C. *Dissert.Mest.– UFRGS*; **2016**.
- [14] Kumar, Y.; Chhalodia, T.; Bedi, P. K. G.; Meena, P.L.; *Carb. Letters*. **2022**, 33, 35.

- [15] Iqbal, M. Z.; Khan, S.; *Sol. Energy*. **2018**, 160,130.
- [16] Prabavathy, N.; Shalini, S.; Balasundaraprabhu, R.; Velauthapillai, D.; Prasanna, S.; Muthukumarasamy, N.; *Int. J. of Ener. Res.* **2017**, 41, 1372.
- [17] Cole, J. M.; Pepe, G.; Al Bahri, O.K.; Cooper, O. K.; *Chem.Rev.* **2019**, 119,7279.
- [18] Shahzad, N.; Lutfullah; Perveen, T.; Pugliese, D.; Haq, S.; Fatima, N.; Salman, S. M.; Tagliaferro, A. Shahzad, M. I.; *Ren. and Sust. Energy Rev.* **2022**, 159, 112196.
- [19] Karim, N. A.; Mehmood, U.; Zahid, H. F.; Asif, T. *Sol. Energy*. **2019**, 185,165.
- [20] Krawczak, E.; *Aut., Pom. Gosp. Ochr. Środ.* **2019**, 9, 86.
- [21] Holliman, P. J.; Fattori, A.; Anthony, R.; Ketipearacch, U.; Connell, A.; Davies, M. L.; Jones, E.W.; *Mater. Lett: X.* **2019**, 1,100001.
- [22] Qi, J.; Hao, X.; Xhang, Q.; Li, Y.; Wang, H.; *J. of Alloys and Comp.* **2017**, 702, 366.
- [23] Yang, D.; Yang, R.; Priya, S.; Liu, S.; *Ang. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 4466.
- [24] <http://www.gcell.com>, accessed on July 2022.
- [25] Zatirostami, A. *Thin Sol. Films.* **2020**, 701, 137926.
- [26] Zhou, C.; Xi, Z.; Stacchiola, D.J.; Liu, M. *Ener.Science and Eng.* **2022**, 10, 1614.
- [27] Kazakova, E.L.; Berezina, O.Y.; Kirienko, D. A.; Markova, N. P.; *J. Sel. top. in nano elect. and comp.* **2014**, 2, 7.
- [28] Livage, J.; Pelletier, O.; Davidson, P.; *J. of Sol-Gel Science and Tech.* **2000**, 19, 275.
- [29] Guerra, E. M.; Silva, G. R.; Mulato, M.; *Sol. State Sciences.* **2009**, 11, 456.

- [30] Petukhova, Y. V.; Osmolowskaya, O. M.; Osmolowsky, M. G.; *J. of Phys: Conf. Series.* **2015**, 643, 1.
- [31] Tomar, N.; Agrawal, A.; Dhaka, V.S.; Surolia, P.K.; *Sol. Energy.* **2020**, 207, 59.
- [32] Omar, A.; Ali, M. S.; Rahim, N. A.; *Sol. Energy.* **2020**, 207, 1088.
- [33] Pallikkara, A.; Ramakrishnan, K.; *Int. Journ. of Energy Res.* **2021**, 45, 1425.
- [34] Pramananda, V.; Hadyan Fityay, T. A.; Misran, E.; *IOP Conf.Ser.: Mat. Science and Eng.* **2021**, 1122, 12104.
- [35] Kabir, F.; Bhuiyan, M. H.; Hossain, R.; Manir, S.; Rahaman, S.; Islam, T.; Ullah, S. M.; *Optik.* **2022**, 251,168452.
- [36] Iftikhar, H.; Sonai, G. G.; Hashmi, S. G.; Nogueira, A. F.; Lund, P.D.; *Materials.* **2019**, 12, 1998.
- [37] Agrawal, A.; Siddiqui, S.A.; Soni, A.; Sharma, G. D.; *Sol. Energy.* **2022**, 233, 378.
- [38] Li, G.; Gao, X.; *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1806478.
- [39] Fayaz, H.; Ahmad, M. S.; Pandey, A.K.; Rahim, N.A.; Tyagi, V.V. *Sol. Energy.* **2020**, 197, 1.
- [40] Amalina, A. N.; Suendo, V.; Reza, M.; Milana, P.; Sunarya, R. R.; Adhika, D. R.; Tanuwijava, V.V.; *Bulletin of Chem. Reaction Eng. & Catal.* **2019**, 14, 521.
- [41] Dwivedi, G.; Munjal, G.; Bhaskarwar, A. N.; Chaudhary, A. *Inorg. Chem. Com.* **2022**, 135, 109087.
- [42] Izumi, C. M. S. *Tese Dout. – USP.* **2006**.
- [43] Faez, R.; Reis, C.; Freitas, P. S.; Kosima, O. K.; Ruggeri, G.; Paoli, M. Polímeros Condutores. *Quím. Nova na Esc.* **2000**, 11.

- [44] Vendramini, G.; *Dis. Mest. – UFSCar*. **2014**.
- [45] Bayram, O.; Igman, E.; Guney, H.; Demir, Z.; Yurtcan, M. T.; Cirak, C.; Hasan, U. C.; Simsek, O.; *J. of Mat. Science: Mat. in Electr.* **2020**, 31, 10288.
- [46] Jiao, S.; Wen, S.; Zhou, Y.; Sun, Z.; Liu, Y.; Liu, R.; *Chem. Select.* **2021**, 6, 230.
- [47] Jose, R.; Thavasi, V.; Ramakrishna, S.; *J. of the American Cer. Soc.* **2009**, 92, 289.
- [48] Wang, J.; Nie, X.; Wang, W.; Zhao, Z.; Li, L.; Zhang, Z. *Optik.* **2021**, 242, 167245.
- [49] Shahrul, A.M.; Abdullah, M.H.; Mamat, M.H.; Syarifah Adilah, M.Y.; Samat, A.A.A.; Hamzah, I.H.; Yusnita, M.A.; Che Soh, Z.H. *Optik.* **2022**, 258, 168945.
- [50] Schneider, K.; *J. of Mat. Science: Mater. in Elect.* **2020**, 31, 10478.
- [51] Leonat, L.; Sbârcea, G.; Brañzoi, I. V.; *UPB Scient. Bulletin, Series B: Chem. and Mater. Science.* **2013**, 75, 111.
- [52] Moussallem, C.; Gohier, F.; Mallet, C.; Allain, M.; Frère, P.; *Tetrahedron.* **2012**, 68, 8617.
- [53] Demeter, D.; Jeux, V.; Blanchard, P.; Olivier, Y.; Comil, J.; Po, R.; Roncali, J.; *Adv. Funct. Mat.* **2013**, 23, 4854.
- [54] Tashtoush, N.; Jafar, M. M. A.-G.; *Int. J. of Applied Science and Techn.* **2019**, 9, 3.
- [55] Bera, B.; Esther, A. C. M.; Dey, A.; Mukhopadhyay, A. K. *Indian J. of Physics.* **2016**, 90, 687.
- [56] Khan, G. R.; Bhat, B. A.; *Micro and Nano Letters.* **2015**, 10, 607.
- [57] Sandoval, W. J. T.; *Tese Dout. – Universidad de Puerto Rico.* **2011**.
- [58] Ahmed, N.; Mahmood, R.; Umar, Z.A.; Liaquat, U.; Ul haq, M. A.; Ahmed,

R.; Ahmad, P.; Raza, S. R.A.; Baig, M. A.; *Physica B: Cond. Matter.* **2022**, 635,413841.

[59] Leuzinger, B. *Dis. Mest. – UFSJ.* **2018**.

[60] Ambalagi, S. M.; Devendrappa, M.; Nagaraja, S.; Sannakki, B.; *IOP Conf. Series: Mat. Science and Eng.* **2018**, 310,12081.

[61] Costa, E. S. *Acad.: Acceler. the world's res.* **2010**, 1.

[62] Farooq, S; Bilal, S.; Tahir, A. A.; Shah, A. H. A.; *Electroch. Science Adv.* **2021**, 1.

[63] Paul-nwokocha, O. N.; Ozuomba, J. O.; *Nigerian J. of Techn.* **2018**, 37, 135.

[64] Mendonça, L. T.; Bezerra, A. G.; Azevedo, W. M. De.; *Mat. Chem. and Phys.* **2021**, 273, 125084.

[65] Da costa, R. C.; De souza Jr., F. G.; *Polímeros.* **2014**, 24, 243.

[66] Gomes, A. R.; Costa, L.A.T.; Silva, M.P.A.; Tomé, N.S.R.; Cestarolli, D.T.; Guerra, E.M.; *Intern. J. of Electroch. Science.* **2022**, 17, 1.

[67] Mansour, A. F.; Elfalaky, A.; Maged, F. A. *IOSR J. of Applied Phys.* **2015**, 7, 37.

[68] Baker, A. G.; *Aro-the Scient. J. of Koya Univ.* **2019**, 7, 47.

[69] Barbosa, G. N.; Graeff, C. F.O.; Oliveira, H. P.; *Ecl. Quím.* **2005**, 30, 7.

[70] Jayaraj, S. K.; Paramasivam, T.; *J. of Environm. Chem. Eng.* **2019**, 7, 6.

[71] Sinha, D.; De, D.; Ayaz, A. *Spectr. Acta - Part A: Molec. and Biomol. Spectr.* **2018**, 193, 467.

[72] Abdullah, M. H.; Adilah, M.S.; Noorsal, E.; Azuranim, C.A.C.; Mamat, M.H.; Ahmad, M.K.; Banu, I.B.S.; Rusop, M.; *Optic. Mat.* **2022**, 133, 113016.

[73] Li, Z.; Ye, B.; Hu, X.; Ma, X.; Zhang, X.; Deng, Y.; *Electroch. Communic.*

2009, 11, 1768.

[74] Sequeira, S. I. H.; *Dis. Mest.* - Universidade de Lisboa. **2012**.

[75] Carvalho, I. C.; *Dis. Mest.* - UEPI. **2019**.

[76] Wang, S.; Gao, Y.; Su, X.; Yan, L.; *Chem. Res. in Chinese Univ.* **2018**, 34, 767.

[77] Miranda, D. O.; Dorneles, M. F.; Oréfice, R. L.; *SN Applied Scienc.* **2019**, 1, 1.

[78] Mohan, K.; Bora, A.; Roy, R. S.; Nath, B. C.; Solui, S.K.; *Sol. Energy.* **2019**, 186, 360.

[79] Gharbi, N., Sanchez, C., Livage, J., Lemerle, J., Nejem, L., & Lefebvre, J.; *Inorganic Chemistry.* **1982**, 21, 2758.

[80] Chouteau, S.; Mansouri, S., Mohamedou, M. L. O. N., Chaillou, J., Suleiman, A. O., Le Drogoff, B., & Chaker, M.; *Applied Surface Science.* **2021**, 554, 149661.

[81] Amorim, D. R. B.; *Tese Dout.*- USP. **2018**.

[82] Qin, Q.; Zhang, R.; *Electrochimica Acta.* **2013**, 89, 726.