# GIDEÃ TAQUES TRACTZ



GUARAPUAVA-PR 2019

## UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA ÁREA DE BIOCOMBUSTÍVEIS E ENERGIAS RENOVÁVEIS

## USO DE CORANTES NATURAIS EM CÉLULAS SOLARES DE TiO2

Dissertação de mestrado apresentado à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Gideã Taques Tractz Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues Prof. Dr. Everson do Prado Banczek

> GUARAPUAVA-PR 2019

Dedico este trabalho aos meus pais e a todos, que de alguma maneira me mostraram e me incentivaram a busca pelo conhecimento.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me proporcionar sabedoria necessária em toda minha caminhada profissional, por iluminar minha mente, e me dar força dia após dia, me mostrando sempre que de nada adiante a sabedoria, se não por em prática àqueles que necessitam.

Em segundo lugar agradeço a minha família, principalmente aos meus pais Advilso e Regiane, por acreditarem em mim e me darem todo o apoio necessário.

Ao meu querido orientador Prof Paulo, por estar comigo desde a iniciação científica, por ser mais que um orientador, e sim um amigo.

Ao meu professor co orientador Everson, pelo incentivo a pesquisa, e por me auxiliar em tantos momentos que precisei.

Aos meus amigos do "Adoradores", que me apoiaram indiretamente e me deram força nos momentos de dificuldades. Obrigado por me ouvirem e pela grande amizade.

A Aline Viomar, por me ensinar grande parte de tudo que sei na área de solar. Obrigado pela paciência.

Aos amigos do GPEL, Ana, Leticia, Dani, Tati, Guilherme, Bianca e Rodrigo, por todo o conhecimento transferido, as viagens em grupos realizadas, os cafés no Drops as tardes e por todo o momento de descontração no "lab". Vocês são incríveis!

Ao programa de Pós Graduação em Bioenergia e a UNICENTRO, que permitiram a realização deste trabalho.

A CAPES, pelo apoio financeiro concedido.

"Não é o que você faz, mas quanto amor você dedica no que faz que realmente importa" Santa Teresa de Calcutá

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS
LISTA DE TABELAS ix
LISTA DE EQUAÇÕESx
RESUMO xi
ABSTRACT xiii
I.INTRODUÇÃO1
I.I Células solares
i- Células solares sensibilizadas por corante4
i.i- Corantes7
II. OBJETIVOS
III.METODOLOGIA11
III.I Montagem da Célula11
III.II Técnicas de Caracterização12
IV.RESULTADOS E DISCUSSÕES17
IV. I Recombinação
V. CONCLUSÕES
VI.TRABALHOS FUTUROS40
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS41
VIII. CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS GERADAS DURANTE O MESTRADO49

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de funcionamento da CSSC, formadas por $TiO_2$ + corante, com
eletrólito a base de iodo
Figura 2. Esquema de funcionamento da metodologia de deposição do TiO <sub>2</sub> , sendo A)
Doctor Blading e B) Spin Coating
Figura 3. (A) Estrutura química geral das antocianidinas e (B) Esquema de quelatação
das antocianidinas na superfície de partículas de TiO28
Figura 4. Produtos naturais utilizados para a extração do corante e produção das CSSC.
Figura 5. Corantes extraídos e esquema de montagem em formato sanduíche das CSSCs
sendo, A) corante Ameixa; B) corante da Berinjela e C) corante do Hibisco 12
Figura 6. Equipamento utilizado para as medidas eletroquímicas
Figura 7. Esquema de energia dos orbitais atômicos para os semicondutores 15
Figura 8. Canhão de luz utilizado para as técnicas de intensidade luminosa modulada 16
Figura 9. Difratograma de raios X para o TiO <sub>2</sub> 17
Figura 10. Eficiência (%) em relação à espessura ( $\mu$ m) da célula solar produzida com
$TiO_2$ e hibisco sob incidência solar de 100 mw cm <sup>-2</sup> e aumento de imagem de 1000 x. 18
Figura 11. Imagens de MEV para os filmes de TiO <sub>2</sub> analisados sendo 11A micrografias
da partícula com aumento de 5000x e 11B micrografia do filme com aumento de 1000x.
Figura 12. UV-Vis para os corantes extraídos do hibisco da berinjela e da ameixa, com
solução etanoica acidificada
Figura 13. Espectros no infravermelho para os filmes de $TiO_2$ + corante extraído do
hibisco da ameixa e da berinjela
Figura 14. Medida de potencial de circuito aberto (mV) em função do tempo (s) para as
células solares com corantes da ameixa, berinjela e hibisco analisados sob iluminação de
100 mWcm <sup>-2</sup>
Figura 15. Fotocronoamperometria (FCA) para os sistemas estudados, sob iluminação
de 100 mW cm <sup>-2</sup>
Figura 16. Curvas de densidade de corrente em função do potencial para os diferentes
corantes estudados sob iluminação de 100 mW cm <sup>-2</sup>
Figura 17. Gráficos extraídos das curvas de densidade de corrente em função do

potencial, sob iluminação de 100 mw cm <sup>-2</sup> das células produzidas sendo A) fill factor, B)
o potencial de circuito aberto, C) densidade de curto circuito e D) a eficiência de
fotoconversão
Figura 18. A) Decaimento de carga e B) decaimento de potencial para as CSSC com
corante da ameixa, berinjla e hibisco
Figura 19.IMVS em A e IMPS em B para as CSSC com ameixa, hibisco e
berinjela29
Figura 20. Espectro de Absorção UV-Vis para os corantes da ameixa, berinjela e hibisco,
adsorvidos na superfície do TiO <sub>2</sub>
Figura 21. Voltamogramas cíclicos obtidos com carbono de eletrodo vítreo para os
corantes naturais estudados, extraídos sob solução etanoica acidificada32
Figura 22. Diagrama esquemático da posição dos orbitais HOMO e LUMO para os
corantes da ameixa, berinjela e hibisco
Figura 23. Espectroscopia de Impedância eletroquímica, diagrama de Nyquist, para os
sistemas estudados sem luz A) e com luz B), sob potência luminosa de 100 mW cm <sup>-2</sup> ,
com perturbação de 10mV
Figura 24. Espectroscopia de Impedância eletroquímica, modulo de Bode, para os
sistemas estudados sob iluminação de 100 mWcm-2 e perturbação de 10 mV35
Figura 25. Parâmetros de decaimento da célula em 22 dias sendo: A) Eca potencial
circuito aberto, B) jcc densidade de corrente e C Fator de preenchimento

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns corantes naturais utilizados em CSSC, com suas respectivas eficiências
em conversão de energia
Tabela 2. Comprimentos de onda máximos obtidos através da espectroscopia UV Vis.
Tabela 3. Possível composição da molécula do corante extraída dos produtos naturais sob
solução etanoica acidificada
<b>Tabela 4.</b> η <sub>FCA</sub> obtidas empregando-se a Equação 1
Tabela 5. Tempo de coleta e tempo de vida do eletrons extraído das curvas de IMPS e
IMVS e calculadas usando à Equação 6 e 7
<b>Tabela 6.</b> Valores de eficiência no $t = 0$ dia e $t= 22$ dias para os dispositivos analisados

# LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Potencial de circuito aberto do sistema fotovoltaico	13
Equação 2. Eficiência fotocronoamperométrica da célula solar	14
Equação 3. Eficiência global de conversão energética da célula solar	14
Equação 4. Gap via UV-Vis do corante	15
Equação 5. Orbital HOMO e LUMO do corante	.15
Equação 6. Gap Via HOMO e LUMO do corante	15
Equação 7. Tempo de recombinação do elétron	29
Equação 8. Tempo de coleta do elétron	29

## LISTA DE SIGLAS

Banda de Condução
Célula solar sensibilizada por corante
Potencial
Potencial de circuito aberto
Fotocronoamperometria
Óxido de estanho dopado com flúor
Orbital de mais baixa energia ocupado por elétrons
Espectroscopia de fotocorrente com intensidade modulada
Espectroscopia de fotovoltagem com intensidade modulada
Densidade de fotocorrente
Densidade de fotocorrente
Orbital de mais alta energia ocupado por elétrons
Eficiência em aproveitamento de energia
Eficiência fotocronoamperometrica em conversão de energia

## RESUMO

TRACTZ, Taques Gideã. **Uso de corantes naturais em células solares de TiO**<sub>2</sub>. 2019. Dissertação de Mestrado- Universidade Estadual do Centro Oeste, Unicentro. Guarapuava-PR. 2019

A queima de combustíveis fosseis libera na atmosfera altas quantidades de gases poluentes, que traz malefícios a fauna e a flora. Nesta perspectiva, as fontes de energias renováveis passam a ter alto destaque, pois são capazes de reduzir a emissão de poluentes e podem suprir a demanda energética mundial. Dentre as metodologias inovadoras e recentes sendo estudadas, encontra-se as células solares sensibilizadas por corante (CSSC). Estes sistemas utilizam um óxido semicondutor, como o TiO<sub>2</sub>, sendo na sua superfície impregnado um corante, que é responsável por absorver energia e ejetar os elétrons para a banda de valência (BV), fornecendo corrente elétrica. Com a finalidade de redução de custos, há a necessidade de se pesquisar novos corantes capazes de serem utilizados nesses dispositivos, como os extraídos de flores e frutos. Este trabalho tem como objetivo avaliar o uso de corantes naturais em dispositivos de TiO<sub>2</sub> de terceira geração. Os dispositivos foram caracterizados por: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia UV VIS, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF), Potencial de Circuito Aberto em Função do Tempo (E<sub>ca</sub>), Fotocronoamperometria, Voltametria Cíclica, e Curvas de Densidade de Corrente vs Potencial (j-E). Para as análises de recombinação foram utilizadas as técnicas de: Voltametria Cíclica, Espectroscopia de Fotocorrente com Intensidade Modulada (IMPS) e Espectroscopia de Fotovoltagem com Intensidade Modulada (IMVS). Todas as células solares tiveram adsorção do corante natural, com boa injeção de carga/descarga. As técnicas eletroquímicas mostraram que a melhor célula, com menor resistência a transferência de carga e com melhores parâmetros fotovoltaicos foi com o corante extraído da ameixa, que apresentou um  $j_{cc}=0,635$  mA cm<sup>-2</sup>,  $E_{ca}=522$  mV, FF=0,604,  $\tau_r$ = 0,51 s e  $\tau_c = 2,35$  ms e gap de 1,79 eV.

Palavras-Chave: Células de Gratzel, antocianinas, dispositivo fotovoltaico.

## ABSTRACT

# TRACTZ, Taques Gideã. **TiO<sub>2</sub> Dye sensitized solar cells with natural extract**. 2019. Dissertação de Mestrado- Universidade Estadual do Centro Oeste, Unicentro. Guarapuava-PR. 2019

The burning of fossil fuels, releases into the atmosphere high amounts of polluting gases, which brings harm to the fauna and flora. In this perspective, the sources of renewable energies come to have high prominence, since they are able to reduce the emission of pollutants and can supply the world energy demand. Among the innovative and recent methodologies being studied, there are dye senstized solar cells (DSSC). These systems use a semiconductor oxide, such as TiO<sub>2</sub>, on its impregnated surface, a dye, which is responsible for absorbing energy and ejecting the electrons to the valence band (BV), providing an electric current. In order to reduce costs, there is a need to research new dyes, capable of being used in these devices, such as those extracted from flowers and fruits for the use of natural products. This work aims to evaluate the use of natural dyes in third generation TiO<sub>2</sub> devices. The devices were characterized by: Scanning Electron Microscopy (SEM), UV VIS Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Open Circuit Potential as a Function of Time (Voc), Photocronoamperometry, Cyclic Voltammetry, and Curves of Current Density vs Potential (j-E). For the recombination analyzes, the following techniques were used: Cyclic Voltammetry, Photocurrent Spectroscopy with Modulated Intensity (IMPS) and Photovoltage Spectroscopy with Intensity Modulation (IMVS). All solar cells had natural dye adsorption, with good loading / unloading injection. The electrochemical techniques showed that the best cell, with lower resistance to transfer of charge and with better photovoltaic parameters was with the dye extracted from the plum, which presented a jsc  $= 0.635 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 522 \text{ mV}$ , FF = 0.604,  $\tau_r = 0.51$ ,  $\tau_c = 2.35 \text{ ms}$  and a gap of 1.79eV.

Key Words: Gratzel Cells, anthocyanins, PV cells.

## I. INTRODUÇÃO

Com a ascensão da Revolução Industrial no século XVIII, se intensificou a utilização de recursos não renováveis de energia e o mundo passou a ser visto como um depósito de gases poluentes. Estes combustíveis surgiram quando há milhões de anos a matéria orgânica, originadas da decomposição de organismos vivos, como plantas e animais, foi comprimida no subsolo, sofrendo um conjunto de alterações físico-químicas até proporcionar o que é conhecido hoje como petróleo (Lucchesi, 1998).

A queima destes combustíveis, derivados do petróleo, libera na atmosfera grandes quantidades de gases, como o  $CO_{2(g)}$  que é um dos principais causadores do efeito estufa do planeta. Óxidos de enxofre ( $SO_{x(g)}$ ) e de Nitrogênio ( $NO_{x(g)}$ ) também são produzidos a partir da queima dos mesmos, o que faz com que a contaminação atmosférica alcance patamares elevadíssimos.

Após a década de 70, com a crise e a elevação do preço do barril de petróleo, a humanidade começou a se preocupar e se conscientizar, com o desenvolvimento de novas metodologias de conversão de energia, para fins econômicos, utilizando recursos naturais. Devido a estes fatos citados, houve a necessidade da criação de normas e planejamentos, visando a redução do uso de metodologias poluentes. (Lucchesi, 1998) (Marques, 2007) (Fapesp, 2010).

Após o desenvolvimento do protocolo de Kyoto (1997), o mundo começou a concretizar as ações de inserção de novas metodologias de energia na matriz energética, visando um melhoramento econômico devido à alta do preço no barril de petróleo e principalmente redução da emissão de gases poluentes, que comprometem a fauna e a flora (PIVA, 2010). A preocupação com a fauna e a flora também instigou o uso de novas fontes de energia, sendo que seu ápice desencadeou o debate da Conferência da ONU em Estocolmo (1972), os estudos do Clube de Roma (1968-1976), entre outros, até a assinatura do Protocolo de Kyoto (1997), que previa medidas concretas para a redução da emissão de gases poluentes, entre eles o uso de recursos renováveis de energia (PIVA, 2010).

Mesmo com toda essa diversificação devido as fontes renováveis de energia, em 2009 a Petrobras conseguiu bater seu recorde na extração do petróleo e consequentemente seu refinamento, alcançando a marca de produção de 2 mil barris diários, que consequentemente libera altas quantidades de poluentes e desencadeia uma série de poluições (Ross, 2013) :

✓ Poluição atmosférica: É uma das maiores consequências da queima de combustíveis fosseis, que afeta a saúde humana, o clima e o ecossistema. Considera-se poluente atmosférico qualquer substância presente no ar, que principalmente dependendo da sua concentração pode

ser nocivo ou ofensivo à saúde. Os principais gases causadores desta poluição são o monóxido de carbono e o trióxido de nitrogênio (Drum *et al.*, 2014).

✓ Contaminação do solo e/ou de águas superficiais subterrâneas: Proveniente da disposição inadequada de resíduos sólidos resultantes dos processos da indústria química (Mariano, 2001).

✓ Poluição sonora: Devido ao uso de equipamentos e operações que geram ruídos elevados (Mariano, 2001).

As fontes de Energias Renováveis, empregadas também com o intuito de diminuir as poluições citadas, correspondem à cerca de 18,9% no mundo e 41,9% no Brasil, sendo este último com destaque a biomassa da cana e a energia hidráulica (15,6% e 14,0% respectivamente). No entanto, ainda há grande dependência de diversos países para o uso de recursos não renováveis de energia como as termelétricas, responsáveis por abastecer, com energia elétrica grandes regiões ao redor do mundo.

Em 2008 o consumo de energia elétrica estava estimado em 19,1 trilhões KWh, sendo esperado um aumento para 35,2 trilhões KWh para o ano de 2035. O consumo de eletricidade está projetado para um aumento de 1,7% ao ano para países membros da OECD (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico), sendo o maior e mais rápido consumo esperado, de 5% ao ano nos países da China e da India (Alwani *et al.*, 2016).

No Brasil, no ano de 2010, o consumo de energia elétrica era equivalente a 456,5 mil GWh, com média de crescimento de 4,8 % ano, com uma estimativa próxima a 730,1 mil GWh para 2020, sendo que a classe com mais uso é a Industrial, seguida da residencial (Mendonça, 2011). Em 2015, o custo médio de energia elétrica por MW/h diminuiu e se aproximou de R\$45, porém em 2016, comparando aos três anos atrás, a indústria teve um aumento de custo da energia elétrica em 57,7%, devido ao uso de fontes alternativas de energia, como as termelétricas, ratificando a importância de novas fontes de energia com custos reduzidos (Firjan, 2016).

Nota-se nos dados expostos, que futuramente o consumo de energia alcançará patamares elevadíssimos, fazendo com que o custo se eleve e seja necessário o investimento para o uso de fontes de energia econômicas e sustentáveis. Dentre elas, a energia oriunda do sol torna-se uma alternativa bastante promissora.

O Brasil possui altos índices de incidência solar, em toda a região, chegando a valores 6,5 kWh/m<sup>2</sup>, porém um mínimo dessa energia é utilizado (< 2,7% no Brasil e ~ <1,4% no mundo), ratificando a necessidade da pesquisa e desenvolvimento de novos materiais capazes de converterem energia solar em energia elétrica, como as células solares (EPE, 2017) (Diaz, 2017)

### **I.I Células solares**

O dispositivo capaz de realizar a transformação da energia oriunda do sol para energia elétrica é conhecido como célula fotovoltaica. O funcionamento deste dispositivo, baseado no efeito fotoelétrico, data de anos e foi descoberto por Edmund Bacquerel em 1839 (Vallera, 2010).

No ano de 2012, para facilitar o desenvolvimento e a comercialização de dispositivos fotovoltaicos, a Agência Nacional de Energia Elétrica publica a resolução Normativa nº 482/2012 (ANEEL, 2018):

"Desde 17 de abril de 2012, quando entrou em vigor a **Resolução Normativa ANEEL nº 482/2012**, o consumidor brasileiro pode gerar sua própria energia elétrica a partir de fontes renováveis ou cogeração qualificada e inclusive fornecer o excedente para a rede de distribuição de sua localidade. Trata-se da micro e da minigeração distribuídas de energia elétrica, inovações que podem aliar economia financeira, consciência socioambiental e autossustentabilidade"

Devido a facilidade no quesito armazenamento de energia visto que o consumidor pode fornecer a rede o excesso de energia durante o dia, e utilizar o fornecido no período da noite, onde não há incidência solar, diversas classes de dispositivos foram comercializados no Brasil, com intuito de suprir a demanda energética, utilizando a energia solar e diminuir os efeitos causados pela emissão de gases poluentes. Dentre os sistemas desenvolvidos e estudados, destaca-se as células solares de silício.

Células solares de silício são produzidas pelo uso de silício monocristalino e policristalino que sofrem dopagem, gerando estruturas chamadas de junção n (com excesso de elétrons) e junção p (com excesso de cargas positivas). Juntas, quando montadas em formato sanduíche, geram um fluxo de elétrons e consequentemente uma diferença de potencial. Este tipo de célula domina mercado mundial apresenta um dado limite termodinâmico de conversão de energia, conhecido como limite de Shockley- Queisser, que descreve a máxima eficiência teórica para estes sistemas (Baccaro e Gutz, 2017). No caso do silício, que apresenta um *band gap* de 1,1 eV, a máxima eficiência teórica alcançada por esse dispositivo é 29%, sendo que, hoje, no mercado,

já existem células de mesmo material com eficiência próxima a 22% (Vitoretti *et al.*, 2017). As células de terceira geração, chamadas de células solares sensibilizadas por corante (CSSC), teoricamente são dispositivos capazes de ultrapassarem o limite de Shockley Quessey, por isso vem tendo grande foco de estudo nas últimas décadas (Vitoretti *et al.*, 2017).

#### i- Células solares sensibilizadas por corante

Com o principal objetivo de reduzir custos e expandir o uso de dispositivos fotovoltaicos ao redor do mundo, o desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corante (CSSC), do inglês DSSC (*Dye Sensitized Solar Cell*, comercializadas como *Dye Cell*®) vem crescendo muito nas últimas décadas (Hagfeldt *et al.*, 2010). Este sistema é baseado no uso de um semicondutor nanocristalino de elevada área superficial, sendo este impregnado com um corante fotossensível capaz de absorver luz solar e ejetar seus elétrons, gerando corrente elétrica. No final do século XX, desenvolveu-se um dispositivo fotovoltaico baseado na junção de eletrodos nanoestruturados de TiO<sub>2</sub>, com fotossensibilizante eficiente em injeção de elétrons, que alcançou uma eficiência energética de 7,9% sendo que atualmente, valores de até 13% podem ser encontrados quando se utiliza corantes baseados em porfirina de Zn(II) e eletrólitos líquidos de Co(II)/ Co(III) (O'Regan e Gratzel, 1991) (Sonai *et al.*, 2015).

O TiO<sub>2</sub> apresenta diversas propriedades que o alavancam no uso de dispositivos fotovoltaicos de terceira geração, visto que ele apresenta um band gap que varia de 3,0 eV a 3,2 eV, é termodinamicamente estável, é facilmente preparado por suspensões coloidais e se encontra em diferentes formas e fases, como a anatase, rutilo e a brookita, sendo que as duas primeiras fases apresentam estrutura tetragronal e a última ortorrômbica. (Hagfeldt *et al.*, 2010) (Vitoretti *et al.*, 2017).

A anatase uma fase intermediária, mais utilizada em sistemas solares, pois apresenta uma menor área de superfície e orientação cristalográfica o que diminui a capacidade de armadilhamento de elétrons (Vitoretti *et al.*, 2017). Como sua forma estrutural é densa e empacotada, formam-se partículas aglomeradas de elevada área superficial, como demonstrado por Pratsinis em 1997.

É relatado que esta fase também potencializa a eficiência de dispositivos fotovoltaicos por apresentar uma elevada área superficial por volume, e menor capacidade de recombinação de elétrons quando comparada a fase rutilo, visto que esta última é preparada a temperaturas na faixa de 600°C a 1200°C, o que resulta em uma maior cristalização do material e consequentemente em um maior tamanho do grão (Vitoretti *et al.*, 2017) (Muniz *et al.*, 2011).

O princípio de funcionamento destes dispositivos, com as reações que regem o sistema, demonstrado na Figura 1, é baseado na capacidade que o corante possui em ejetar elétrons para a banda de condução do semicondutor.

**Figura 1.** Esquema de funcionamento da CSSC, formadas por  $TiO_2$  + corante, com eletrólito a base de iodo, sendo reação 1 fotoexcitação, 2 injeção, 3 transporte, 4 difusão, 5 regeneração, e 6,7 e 8 reações de recombinação.



FONTE: O autor (2017)

As reações fotoquímicas que movem a conversão de energia solar em energia elétrica, como visível na Figura 1, são demonstradas a seguir.

Fotoexcitação:  $S + hv \rightarrow S^*$ Injeção:  $S^* \rightarrow S^+ + (e^- || TiO_2)$ Transporte:  $e^- + || Pt \rightarrow (e^- || Pt)$ Difusão:  $I_3^- + 2e^-(Pt) \rightarrow 3I^-$ Regeneração:  $2S^+ 3I^- \rightarrow 2S + I_3^-$ Recombinação 6:  $(e^- || TiO_2) + S^+ \rightarrow TiO_2 + S$ Recombinação 7:  $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ Recombinação 8:  $S^* \rightarrow S$  Quando a luz solar incide o dispositivo, elétrons do corante passam para um nível maior de energia, na etapa 1, conhecida como fotoexcitação e, consequentemente para a banda de condução do semicondutor, na etapa 2 conhecida como injeção. Esses elétrons percorrem um circuito externo até encontrarem o contra eletrodo na etapa 3, denominada transporte. O eletrólito por sua vez é responsável por realizar a intermediação das cargas e proporcionar um fluxo contínuo de corrente (Al Alwani et al., 2016). Na etapa 4 conhecida como difusão e na etapa 5, ocorre a regeneração do corante (Thavasi *et al.*, 2009)

Um dos efeitos que diminui a capacidade de fotoconversão de energia em dispositivos fotovoltaicos é conhecido com recombinação, dado pelas etapas 6, 7 e 8 (Frank *et al.*, 2004) Neste o elétron excitado, vindo do corante, se recombina com o eletrólito, antes de atravessar o circuito externo, reduzindo assim o intermediador e impedindo a formação de uma corrente elétrica que pode ser aproveitada, gerando perdas de energia por calor (Hagfeldt *et al.*, 2010). Toda reconstituição do estado fundamental do corante, antes do elétron percorrer o circuito externo causa perda de energia no sistema e diminui a eficiência de fotoconversão do dispositivo (Hagfeldt *et al.*, 2010). O uso de óxidos que agem como barreira energética, mudança no intermediador de cargas, variação do pH na solução do corante, inserção de grupos volumosos na estrutura química do corante, entre outras técnicas, são utilizadas e vem sendo estudadas para minimizar este efeito e, consequentemente potencializar o sistema solar produzido (Guimaraes *et al.*, 2017).

O anodo do dispositivo é formado por um material semicondutor nanocristalino, depositado em um substrato condutor, através de técnicas, como *Spin Coating*, *Doctor Blading*, *Sputtering*, entre outros, sendo as duas primeiras bastante utilizadas, por possuírem fácil manipulação e produzirem filmes com boa porosidade e elevada área superficial, o que é um fator primordial para a produção de dispositivos fotovoltaicos que se baseiam na adsorção de corantes (Firdaus *et al.*, 2012). Estes, variando o número de camadas, geram filmes de diferentes espessuras, que é capaz de adsorver mais ou menos corante e por consequência produzir células com diferentes eficiências em aproveitamento de energia (Tractz, 2016). A metodologia de deposição, utilizando a técnica de *Doctor blading* e *Spin Coating*, é demonstrada na Figura 2A-B.

Na metodologia *Doctor Blading* (Figura 2A), algumas gotas da pasta semicondutora são derramadas na superfície do filme condutor, enquanto uma haste espalha o óxido, formando uma camada uniforme. Já no *Spin Coating* (Figura 2B), gostas do TiO<sub>2</sub> são colocadas sob o filme condutor a determinada velocidade de rotação, que gira até a formação do filme (Firdaus *et al.*, 2012).

**Figura 2.** Esquema de funcionamento da metodologia de deposição do TiO<sub>2</sub>, sendo A) *Doctor Blading* e B) *Spin Coating*.



#### FONTE: O autor (2017)

O material que desempenha um papel fundamental no bom funcionamento do dispositivo é o corante fotossensível, o qual necessita apresentar diversas propriedades químicas e fotoquímicas para que possa ser utilizado em CSSC.

#### i.i- Corantes

Os corantes mais utilizados atualmente são os complexos metálicos baseados em rutênio, como o N719 (Di- tetrabutilamônio cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil-4,4' dicarboxilato) rutênio (II)) contendo vários grupos coordenantes, capazes de se adsorverem na superfície do semicondutor. Estes apresentam uma boa absorção no espectro solar, chegando até mesmo a absorver na região do infravermelho. Porém possuem complexas rotas sintéticas e foram devidamente desenvolvidos para aplicação nestes sistemas, o que encarece o custo do mesmo, chegando a valores próximos a R\$ 9000,00 por grama do corante e muitas vezes é este custo, o responsável pelo uso destes dispositivos em larga escala ainda não acontecer (Sigma Aldrich, 2018) (Agnaldo, 2006). Por isso o desenvolvimento e estudos de novos corantes, usados para a geração de energia são extremamente importantes.

Como alternativa aos corantes sintéticos diversos pesquisadores vêm desenvolvendo CSSC com corantes naturais obtidos por meio de produtos naturais, que apesar de apresentarem baixo aproveitamento energético (Tabela 1), quando comparados aos corantes comerciais, apresentam baixo custo, o que viabiliza seu uso (Shalini *et al.*, 2018) (Hosseinezhad *et al.*, 2018) (Kumara *et al.*, 2013).

Corante	Nome Comum	Eficiência	Referência
		( <b>η</b> )	
Ixora L.	Coral	0,76%	Lim et. al, 2016
Bougainvillea L.	Primavera	0,21%	Lim et. al, 2016
Luffa cylindrica L.	Bucha	0,13%	Kumara <i>et. al</i> , 2017
Clitoria ternatea L.	Cunhã	0,05%	Wongcharee et. al, 2007
Petroselinum crispum L.	Salsa	0,07%	Alwani et. al, 2016
Curcuma longa L.	Açafrão da Terra	0,36%	Alwani et. al, 2016
Crocus sativus L.	Açafrão	0,52%	Hosseinnezhad, 2018
Aristotelia chilensis L.	Maquiberry	0,14%	Richhariya e Kumar, 2018
Rhoe spathacea L.	Abacaxi roxo	1,49%	Narayan, 2012

 Tabela 1. Alguns corantes naturais utilizados em CSSC, com suas respectivas eficiências em conversão de energia

Fonte: Kumara et al., 2017.

As antocianinas são uma classe de metabólitos de flores e frutas, que proporcionam uma coloração bastante característica em produtos naturais como a uva, berinjela, ameixa e hibisco. São hidrossolúveis e facilmente extraídos em solução etanoica acidificada. As antocianinas, dentre elas as antocianidinas (Figura 3A) apresentam diferentes grupos auxocromos na estrutura, como as carbonilas (C=O) e as hidroxilas (OH) que são os responsáveis por absorver energia e ancorarem na superfície do semicondutor (Figura 3B) (Kumara *et al.*, 2017).

**Figura 3.** (A) Estrutura química geral das antocianidinas e (B) Esquema de quelatação das antocianidinas na superfície de partículas de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: O autor (2017). Adaptado de Kumara et al., 2017.

Como antocianidinas extraídas de inúmeros produtos naturais e de diferentes metodologias de extração apresentam estruturas distintas, estas apresentam variadas performances de injeção de cargas, sendo encontrados valores de eficiência energética de 0,04%; 0,24%; 0,35%; 0,69%, entre outros, como demonstrado na Tabela 1 (Kumara *et al.*, 2017).

O desperdício de alimentos hoje, alcança patamares elevados, sendo que na Europa, cerca de 222 milhões de toneladas de alimentos por ano são desperdiçados, como mostra a pesquisa da Agencia das Nações Unidas. No Brasil, há também uma alta taxa, principalmente durante o manuseio e logística de produção, provando que utilizar resíduos naturais para a geração de energia elétrica é uma alternativa bastante viável (Ecycle).

Este trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar células solares produzidas com corante de baixo custo ricos em antocianinas e extraído da ameixa, berinjela e hibisco, caracterizando-as eletroquímicamente.

## **II. OBJETIVOS**

## **Objetivo geral:**

Estudar o comportamento eletroquímico das CSSC de FTO/TiO<sub>2</sub>/corante natural, eletrólito/Pt /FTO

## **Objetivos específicos:**

1. Caracterizar físicoquímicamente o filme de TiO<sub>2</sub> em FTO;

2. Caracterizar espectrometricamente os corantes naturais extraídos da berinjela, ameixa e hibisco;

3. Analisar fotoeletroquímicamente as CSSC geradas com os diferentes corantes naturais propostos.

## III. METODOLOGIA

#### III.I Montagem da Célula

A pasta de TiO<sub>2</sub> foi preparada de acordo com a metodologia descrita por Paurussulo, 2013, utilizando-se 3 g de TiO<sub>2</sub> anatase (SIGMA ALDRICH), 0,1 mL de acetil acetona (VETEC), 0,1 ml de Triton X (VETEC), 1 mL de polietileno glicol 200 (SYNTH) e 4 mL de água deionizada. A pasta foi depositada sob substrato condutor FTO (óxido de estanho dopado com flúor ~7  $\Omega$  sq<sup>-1</sup>), via *Doctor Blading* e *Spin Coating*, calcinada a 450 °C por 30 minutos e depois impregnado por imersão em 25 mL da solução etanoica do corante 70% (ANIDROL) com 3% de ácido cítrico (NEON) em massa dos produto naturais, sendo eles a Berinjela (*Solanum Melongena*), Ameixa (*Prunus Domestica*) e o Hibisco (*Hibiscus Sabdariffa*), como mostra a Figura 4 (Hamadaian *et al.*, 2014) (Lopes *et al.*, 2007) (Tractz *et al.*, 2018).





FONTE: Tractz et al., 2018

Como contra eletrodo foi usado Platina depositada sob FTO utilizando-se uma célula composta de 3 eletrodos: eletrodo de trabalho, o de vidro FTO, o eletrodo de referência um prata cloreto de prata  $(Ag_{(s)}/AgCl_{(s)})$  e como contra eletrodo uma placa de platina. A solução eletrolítica foi preparada através de K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 1.10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> dissolvida em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl. Foram realizados 4 ciclos com velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup> vs  $(Ag_{(s)}/AgCl_{(s)})$  de E= -

0,5V a E=0,5 V (Viomar *et al.*, 2016). A célula foi montada em formato sanduíche, como mostra a Figura 5A-C, de área ativa equivalente a  $0,2 \text{ cm}^2$ , com um eletrólito a base de iodo consistindo de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de terc butil piridina, 0,6 mol L<sup>-1</sup> de iodeto de tetrabutilamônio, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de iodeto de lítio e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de iodo ressublimado, solubilizado em metoxipropionitrila (Viomar *et al.*, 2016) (Parussulo, 2013).

Figura 5. Corantes extraídos e esquema de montagem em formato sanduíche das CSSCs sendo, A) corante Ameixa; B) corante da Berinjela e C) corante do Hibisco.



FONTE: Tractz et al., 2018

### III.II Técnicas de Caracterização

Para verificar a cristalinadade do óxido semicondutor, foi realizado a medida de raios X, em um difratômetro D2 Phaser, Bruker, com radiação CuK $\alpha$  = 1,54 em 30 kV, 10 mA com velocidade de varredura 0,5 °s<sup>-1</sup> e detector LynxEye, Bruker e ângulo varrido de 20 a 75 graus.

A morfologia dos filmes produzidos, e a espessura dos mesmos, foi determinada utilizando microscopia eletrônica de varredura, em um microscópio eletrônico Tescan<sup>®</sup> Vesga 3 com detector SE e filamento de tungstênio a 20 kV e WD de 10 e 15 mm.

Com fins de se verificar qual a faixa de absorção do corante no espectro eletromagnético, e qual deverá possuir maior capacidade de absorção de energia nessa região, as soluções do corante foram analisadas por UV-VIS, em um espectrofotômetro UV-Vis- 320G, Gehaka, a temperatura de 25 °C, em uma faixa de 320 a 800 nm.

Para verificar a presença do corante no filme de TiO<sub>2</sub>, foi realizado a medida de espectroscopia vibracional da região do infravermelho com transformada de Fourier (IV- TF), empregando pastilha de KBr 10% em um espectrofotômetro infravermelho de feixe duplo por transformada de Fourier, marca Agilent Tecnologies, modelo Cary 600 Series FTIR, faixa espectral de 2500 cm<sup>-1</sup> a 500 cm<sup>-1</sup>.

As medidas eletroquímicas foram obtidas em um potenciostato Zahner modelo Zennium Eletrochemical Workstation, acoplado ao Xpot e LOT Oriel- Quantum Design GmbHsimulador solar, com lâmpada de Xenônio e diâmetro do feixe de 25 nm, como mostra a Figura 6. A potência solar utilizada foi de 100 mW cm<sup>-2</sup>, sob temperatura de 25 °C em uma área da célula delimitada de 0,2 cm<sup>2</sup>, com um espectro solar padrão a AM1.5G (O'Brian e Gratzel, 1991).

Figura 6. Equipamento utilizado para as medidas eletroquímicas



Fonte: O autor (2018)

O potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) que pode ser calculado através da Equação 1, é um parâmetro extremamente utilizado para caracterização de CSSC. É independente da área da célula e constante sobre temperatura e iluminação.<sup>4,7,9</sup>

$$E_{ca} = E_t ln(1 + \frac{J_{cc}}{I_o}) (1)$$

Em que, Et é a voltagem térmica, Io é o fluxo de fótons irradiados e jcc a densidade

corrente de curto circuito. O potencial de circuito aberto foi alcançado quando o  $E_{ca}$  se manteve constante em uma variação de ±0,10 mV por 30 segundos.

A fotocronoamperometria foi realizada durante 660 segundos, sendo a fonte de iluminação interrompida e restabelecida a cada 60 segundos, com o objetivo de verificar a capacidade de injeção de cargas e a forma de carregamento e descarregamento da célula solar. (Maia, 2016). Nas curvas fotocronoamperométricas pode-se calcular também a eficiência fotocronoamperométrica do corante utilizado ( $\eta_{FCA}$ ), comparando com uma célula solar produzida sem corante (Equação 2), que diz respeito a capacidade de recobrimento ( $\Theta$ ) do corante na superfície do TiO<sub>2</sub>. Na Equação 2, j<sub>TiO2+corante</sub> representa o filme após a adsorção do corante e j<sub>TiO2</sub>, antes da impregnação (10 mA cm<sup>-2</sup>).

$$\Theta = \eta_{FCA} = \frac{j_{TiO2+corante} - j_{TiO2}}{j_{TiO2+corante}}$$
(2)

As curvas de densidade de corrente em função do potencial (jxE) foram utilizadas, com o propósito de se obter os parâmetros fotovoltaicos necessários para cálculo da eficiência energética do sistema produzido, através da Equação 3 (Wongcharee *et al.*, 2007).

$$\eta = \frac{j_{cc} E_{ca} FF 100\%}{P_{in}} \quad (3)$$

Em que  $\eta$  representa a eficiência energética,  $j_{cc}$  a corrente de curto circuito,  $E_{ca}$  o potencial de circuito aberto, FF o fator de preenchimento e  $P_{in}$  a potência incidente.

Para cálculo dos níveis de energia dos corantes, demonstrado na Figura 7, foi utilizado os espectros UV-VIS dos corantes adsorvidos na superfície do TiO<sub>2</sub>, empregando-se a Equação 4, como demonstrado por Roncaselli e colaboradores (Roncaselli, 2016). O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Ocean Optics (USB-2000) acoplado a uma lâmpada de tungstênio com fibra ótica para amostras sólidas, em uma faixa de varredura de 400 a 900 nm.





Fonte: O autor (2019)

Para o cálculo do da energia do orbital  $E_{HOMO}$  (*Highest Occupied Molecular Orbital* – Orbital molecular de maior energia ocupado por elétrons) foram realizadas voltametrias cíclicas sob eletrodo de carbono vítreo, com eletrólito KCl 0,1 mol L e potencial de aplicação de E=-1V a E= 1V, sendo acrescentado no cálculo um valor de 4,4 eV (Equação 5) característico do fator de correção devido ao eletrodo de referência de Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub> utilizado, como demonstrado por Crespilho e colaboradores (Crespilho *et al*, 2006).

$$E_{gap} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(4,137 \times 10^{-15})(3 \times 10^8)}{\lambda} = \frac{1241,1}{\lambda} \ eV \qquad (4)$$

$$E_{HOMO} = -E_{ox} + (-4, 4 \ eV) \quad (5)$$

O valor do E<sub>LUMO</sub> (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital-* Orbital molecular de mais baixa energia não ocupado por elétrons) foi estimado com base na Equação 6.

$$Egap = E_{LUMO} - E_{HOMO} \qquad (6)$$

Para as medidas de recombinação, foram utilizadas técnicas de intensidade modulada, com o canhão de luz na horizontal, como mostra a Figura 8.

### Figura 8. Canhão de luz utilizado para as técnicas de intensidade luminosa modulada



Fonte: O autor (2018)

Para cálculo do tempo de recombinação dos elétrons, a técnica de espectroscopia de fotovoltagem com intensidade modulada foi utilizada (IMVS) e a técnica de espectroscopia de fotocorrente com intensidade modulada (IMPS) foi utilizada para cálculo do tempo de coleta.

A carga da célula foi determinada por Decaimento de Fotovoltagem Transiente em que a célula e iluminada por 10 segundos com intensidade de 100 mW cm<sup>-2</sup> e, em seguida, a luz e apagada e o decaimento do potencial monitorado de 0 a 10 segundos até o curto circuito. A carga (Q) foi então extraída por integração da corrente transiente seguindo a metodologia proposta por Boshloo e Hagfeldt (Boschloo e Hagfeldt, 2005).

A espectroscopia de Impedância eletroquímica foi obtida em uma amplitude de 10 mV, com frequência inicial de 100 mHz até 10 kHz, para verificar o comportamento da CSSC com luz e sem luz.

## **IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

A Figura 9 apresenta o difratograma de raios X para as partículas de TiO<sub>2</sub>.



Figura 9. Difratograma de raios X para o TiO<sub>2</sub>.

O TiO<sub>2</sub> utilizado apresentou picos característicos de uma fase única cristalina anatase para as partículas, observado pelo pico principal e intenso referente a fase em 20 de 25,30° no plano (101) e também pelos picos de difração em 20 de 37,82°, 48,04°, 53,91°, 55,08°, 62,62°, 68,70° e 7,41°, que representam célula unitária anatase do TiO<sub>2</sub>. Os picos apresentados foram definidos e estreitos decorrentes de uma estrutura organizada e consequentemente um pó cristalino e homogêneo. Não houve a formação de picos secundários, o que afirmou a pureza elevada do TiO<sub>2</sub>. Realizou-se a catalogação dos picos por comparação com a ficha cristalográfica PDF 71-1166 do software EVA<sup>®</sup>, referente ao TiO<sub>2</sub> em estrutura anatase.

Os resultados das curvas de densidade de corrente vs potencial (jxE), em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiriam a construção de uma curva da eficiência da célula solar, em relação a espessura do filme, sendo demonstrado na Figura 10.

**Figura 10**. A) Eficiência (%) em relação à espessura (μm) da célula solar produzida com TiO<sub>2</sub> e hibisco sob incidência solar de 100 mw cm<sup>-2</sup> e ampliação de imagem de 1000 x e B imagem de MEV.



Verifica-se analisando a Figura 10, que filmes depositados através da metodologia *Spin Coating* geram filmes mais finos, enquanto os depositados via *Doctor Blading* são mais espessos. Um melhor valor de eficiência ( $\eta$ ~0,16%) foi encontrado para os filmes com espessura próxima a 23 µm, sendo que se esse valor sofre variações com o aumento/diminuição da espessura do. Isto se deve ao fato de que filmes com espessura muito baixa possuem maior facilidade de se quebrarem durante e queima, gerando defeitos que impedem a passagem de corrente e, filmes muito espessos, tendem a formar filmes com menor eficiência energética por terem maior dificuldade de difusão dos elétrons na interface FTO/TiO<sub>2</sub> (Guimaraes, 2016). A eficiência da célula também está extremamente relacionada com a morfologia e disposição das partículas no filme (Hagfeldt *et al.*, 2010)

Na Figura 11A-B, são demonstradas as imagens de MEV obtidas para as partículas em A e para o filme em B que apresentou melhor eficiência energética de fotoconversão.

**Figura 11.** Imagens de MEV para os filmes de TiO<sub>2</sub> analisados sendo 11A micrografias da partícula e 11B micrografia do filme.



O TiO<sub>2</sub> apresentou morfologia não definida, composta por aglomerados. De acordo com Costa *et al.*,2007 e Pratsinis, 1997, partículas com tamanhos menores que 1  $\mu$ m geralmente tendem a se aglomerar devido à elevada energia superficial associada à extensa área superficial das partículas. Muniz e colaboradores em 2011, comprovaram que o TiO<sub>2</sub> anatase apresenta uma maior densidade de agrupamento e maior área de superfície por unidade de volume em relação a fase rutilo e a fase brookita, aumentando seu uso como aceptor de elétrons.

Observa-se também na Figura 11B, que os filmes depositados via metodologia *Doctor Blading*, apresentaram uma boa uniformidade superficial, não apresentando elevados defeitos, como trincas e rachaduras, que pudessem diminuir em grande escala os parâmetros fotoeletroquímico das células (Tractz *et al*, 2018).

O corante, como descrito, desempenha papel fundamental no funcionamento da célula, sendo que os espectros de UV-Vis para os soluções produzidas e testadas encontram-se na Figura 12.

Figura 12. UV-Vis para os corantes extraídos do hibisco da berinjela e da ameixa, com solução etanoica acidificada



No espectro da Figura 12, percebe-se que todas as soluções absorvem na região visível, com um intenso pico na região próxima a 540 nm, característico do anel pirano na estrutura das antocianinas (Lopes *et al.*, 2007). Nota-se também que dentre todos os corantes testados, aquele que obteve maior região de absorção no espectro eletromagnético, foi o corante do Hibisco, absorvendo em toda a região de 300 nm até próximo de 600 nm, com a maior absorbância quando comparado aos demais. Todos os corantes também absorvem em menores comprimentos de onda, na região da radiação ultravioleta. Nenhum dos corantes testados, é capaz de absorver na região do infravermelho (>650nm), como acontece com os corantes comerciais, sendo este um dos fatores dos fotossensibilizantes naturais serem menos eficientes que os comerciais, pois apresentam uma limitação de conversão energética (Hagfeldt *et al.*, 2010).

Na Tabela 2, encontram-se os comprimentos de onda de maior absorção para os corantes analisados.

Corante	$\lambda_{máx}(nm)$
Ameixa	537
Berinjela	541
Hibisco	540

Tabela 2. Comprimentos de onda máximos obtidos através da espectroscopia UV Vis

É importante destacar que não foram testadas outras metodologias de extração, que pudessem ocasionar em uma maior concentração de espécies ativas e consequentemente deslocar e/ou aumentar a banda energética (Kumara *et al.*, 2017)

Na Figura 13, encontram-se os espectros de infravermelho para os filmes após a impregnação.

**Figura 13.** Espectros no infravermelho para os filmes de TiO<sub>2</sub> + corante extraído do hibisco da ameixa e da berinjela



Número de onda (cm<sup>-1</sup>)

 Tabela 3. Possível composição da molécula do corante extraída dos produtos naturais sob solução etanoica acidificada

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Composição	Valor de
	previsível	Referência (cm <sup>-1</sup> )
870	-CH=CH <sub>2</sub>	900
1068	-OH	1075
1400	C=O	1410
1675	C=C	1475
2350	NC=O	2350

Fonte: Pavia, 2010

De acordo com os espectros da Figura 13, observa-se bandas intensas nas regiões de 870 cm<sup>-1</sup>, 1068 cm<sup>-1</sup>, 1400 cm<sup>-1</sup>, 1675 cm<sup>-1</sup> e 2350 cm<sup>-1</sup>. Todos os corantes apresentaram bandas equivalentes, comprovando que as mesmas espécies se adsorveram na superfície do TiO<sub>2</sub>, visto

que apenas uma metodologia de extração foi utilizada. A diferença na intensidade está relacionada com a concentração das espécies ativas, pois alguns produtos naturais apresentam espécies ativas em maior concentração, quando comparado a outros (Pavia, 2010).

A banda da região de 870 cm<sup>-1</sup> refere-se à presença de grupos CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, adsorvido no semicondutor, em uma maior concentração para o corante da ameixa (Ghann *et al.*, 2017). A banda da região de 1068 cm<sup>-1</sup> está relacionada com a presença de grupos OH, já esperado na estrutura das antocianinas e a banda na região de 1400 cm<sup>-1</sup> refere-se à presença de grupos carboxílicos e/ou alcenos conjugados (Pavia, 2010). A região de 1675 cm<sup>-1</sup> é devido à presença de grupos aromáticos (Pavia, 2010). Em 2350 cm<sup>-1</sup> a banda é atribuída à presença dos grupos NC=O, mais intensa para o corante extraído da berinjela (Pavia, 2010). Estiramentos do TiO<sub>2</sub> aparecem em regiões de menor número de onda no espectro do infravermelho, sendo encobertos pela presença do corante (Ismail, 2005) (Navio *et al.*, 1999)

Na Figura 14, encontram-se as medidas do potencial de circuito aberto em função do tempo.

Figura 14. Medida de potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) em função do tempo (t) para as células solares com corantes da ameixa, berinjela e hibisco analisados sob iluminação de 100 mWcm<sup>-2</sup>



Nota-se na Figura 14, que o maior valor de potencial obtido para a CSSC foi à produzida com o corante extraído da ameixa, próximo a  $E_{ca}$ = 513 mV, seguido do corante do Hibisco,

gerando uma célula com o  $E_{ca}$ = 484 mV. A célula com menor potencial estável após 200 segundos foi para a célula com a berinjela ( $E_{ca}$ = 481 mV).

Estudos demonstram que o potencial está relacionado com os efeitos de recombinação de cargas na interface do dispositivo, sendo que quanto menores esses, mais observáveis são esses processos (Viomar *et al.*, 2016) (Shintaku *et al.*,2018). Neste sentido, denota-se que as perdas por recombinação, foram mais pronunciáveis para a célula produzida com a berinjela, porém só poderão ser confirmadas com técnicas mais avançadas que serão estudadas posteriormente.

A pequena variação dos potenciais com relação ao tempo está relacionada com a intensidade luminosa da lâmpada utilizada, que causa o aquecimento do sistema e influencia na injeção de elétrons, visto que quando a temperatura do dispositivo é estabilizada, o potencial também sofre estabilização (Berginc *et al.*, 2007). Esse fenômeno ocorre devido aos chamados *"trap states"*, que são estados de energia concentrados abaixo da banda de condução do óxido, que prendem os elétrons e impedem sua passagem para o circuito externo. Quando ocorre um aumento da energia, oriundo de forma luminosa e/ou calor, esses elétrons ganham energia suficiente para serem ejetados para a BC do óxido, gerando assim uma devida corrente (Barea *et al*, 2018)

Na Figura 15, encontram-se as medidas de fotocronoamperometria para as células solares produzidas.





Embasando-se nas medidas fotocronoamperometricas, percebe-se que todos os sistemas estudados foram fotossensíveis, visto que com a incidência de luz houve um aumento na corrente gerada pelo sistema, e quando a lâmpada foi desligada, a corrente tendeu a carga nula, evidenciando que sem luz não há injeção de cargas. Percebe-se também uma excelente carga e descarga do dispositivo, pois o seu carregamento/descarregamento é instantâneo, mostrando que as reações que regem o dispositivo são rápidas. O melhor valor de corrente obtido foi para a célula produzida com a ameixa, em um valor próximo a j=0,62 mA cm<sup>-2</sup>, confirmando que para essa célula, houve uma maior passagem de um fluxo de corrente pelo circuito externo (Hangsfeldt *et al.*, 2010).

A célula produzida com corante extraído da berinjela apresentou um menor valor de fotocorrete jcc = 0.35 mA cm<sup>-2</sup> sendo esse estável durante o tempo analisado.

Estes valores mais baixos de corrente, quando comparado com dados da literatura, que se aproximam de 0,53 mA cm<sup>-2</sup> e 2,2 mA cm<sup>-2</sup>, para as células produzidas com corantes extraídos da cebola roxa e uva respectivamente, podem ser devido ao uso do eletrólito líquido utilizado, visto que não foram utilizados materiais que garantiram um selamento eficiente do dispositivo (Al Alwanni *et al.*, 2016) (Hosseinnezhad *et al.*, 2017).

De acordo com os dados extraídos das curvas FCA (Tabela 4), o sistema que apresentou maior eficiência em produção de corrente foi a célula solar com o corante extraído da ameixa, com  $\eta_{FCA} = 0.75\pm0.06\%$ . A presença de correntes mais altas estão relacionadas a maior concentração de grupos cromóforos e na eficiência destes em absorver energia, verificada por uma análise visual, após a extração do mesmo, devido a uma coloração mais intensa e característica do filme quando comparada aos demais (Hangfeldt *et al*, 2010)

Corante	<b>П</b> FCA (%)
Berinjela	0,71±0,06
Hibisco	0,73±0,01
Ameixa	$0,75\pm0,06$

Tabela 4. n<sub>FCA</sub> obtidas empregando-se a Equação 1

Como a eficiência obtida está relacionada com a questão do recobrimento de espécies ativas no filme de TiO<sub>2</sub>, pelas moléculas do corante, sugere-se que o corante extraído da ameixa, apresenta maior capacidade de recobrimento.

Com relação à degradação do corante, nota-se que todos os sistemas estudados com

exceção daquele produzido com corante da ameixa permaneceram estáveis durante o tempo analisado de 600 segundos, o que era esperado, visto que Patrocínio e Ilha, 2010 demonstraram que corantes naturais extraídos da amora são capazes de manterem os parâmetros fotovoltaicos estáveis por dias, sem sofrerem qualquer tipo de deterioração. Um leve decaimento da corrente para o sistema produzido com a ameixa, próximo à 100 segundos, está relacionado com os processos difusionais do dispositivos, visto de forma mais evidenciada em processos que utilizam corantes comerciais na composição, como o N3, N719 e N749 (Gratzel, 2001 e Gratzel, 2003). Estudos mais avançados de degradação dos parâmetros fotovoltaicos utilizando corantes naturais, não foram encontrados na literatura e serão analisados posteriormente.

Na Figura 16 é mostrado as curvas j-E obtidas e na Figura 17A-D é os parâmetros fotovoltaicos extraídos.





Figura 17. Gráficos extraídos das curvas de densidade de corrente em função do potencial, sob iluminação de 100 mw cm<sup>-2</sup> das células produzidas sendo A) fill factor, B) o potencial de circuito aberto, C) densidade de curto circuito e D) a eficiência de fotoconversão



Os sistemas apresentaram baixos parâmetros fotovoltaicos quando comparado ao uso de corantes comerciais, o que já era esperado, pois corantes extraídos de produtos naturais ricos em antocianinas apresentam a limitação de absorverem energia até a região do visível (Calogero e Di Marco, 2008). Esta limitação foi comprovada nos espectros da Figura 12 e pela ausência de grupos auxocromos eficientes, como COOH, SCN, entre outros (Figura 13), que se ancoram facilmente na superfície do TiO<sub>2</sub> e deslocam a banda energética absortiva para maiores comprimentos de onda (Hangsfeldt *et al.*, 2010)

Para o fator de preenchimento (Figura 17A), que está relacionado com a idealidade da célula, o maior valor encontrado foi de FF =  $0,60 \pm 0,09$  para o sistema com corante da ameixa (Viomar *et al.*, 2016).

O valor desses resultados são promissores, visto que na literatura que utilizam corantes naturais o fator de preenchimento foi inferior, para alguns frutos ricos em antocianinas, como a berinjela, jabuticaba e o hibisco, descrito e estudado por Narayan (Narayan, 2012).

A célula que apresentou maior eficiência em aproveitamento energético foi a produzida com corante da ameixa, fornecendo um sistema com  $\eta$ = 0,20% ±0,05. Este resultado comprova

que para o TiO<sub>2</sub>, o corante da ameixa atingiu uma série de fatores, como gap adequado, boa ancoragem na superfície do óxido, longo tempo de vida do estado excitado, entre outros fatores, quando comparado aos demais corantes testados (Hagfeldt *et al.*, 2010)

O Hibisco e a Berinjela apresentaram eficiências energéticas de respectivamente  $\eta$ = 0,17%±0,03 e  $\eta$ = 0,15%±0,06, sendo esses devido aos valores de corrente obtidos, visto que maiores valores de corrente apresentam células com maiores eficiências, devido ao maior fluxo de corrente gerado pelo sistema.

Em geral, células solares produzidas com corantes naturais apresentam eficiência próxima a valores de 0,05%, 0,15% e 0,37% raramente chegando a valores maiores que 1%, como mostrado na Tabela 1 (Narayan, 2012) (Kumara *et al.*, 2017). O método extrativo utilizado e a selagem do dispositivo para as análises fotoeletroquímicas estão relacionados com os parâmetros aqui encontrados, porém não foram avaliados de forma independente (Al Alwanni *et al.*, 2016) (Kumara *et al.*, 2013)

#### IV. I Recombinação

A Figura 18A-B ilustra o decaimento de fotovoltagem e decaimento da carga respectivamente determinada pela técnica de extração de carga em função do tempo, para as células analisadas.

Figura 18. A) Decaimento de carga e B) decaimento de potencial para as CSSC com corante da ameixa, berinjla e hibisco



Quando a lâmpada foi desligada, a fotovoltagem dacaiu por um período de segundos em 18B. Como esta medida é realizada em condição de potencial de circuito aberto, assume-se que a corrente de curto circuito é zero, sendo assim, o resultado pode ser atribuido as reações de recombinação que ocorrem no dispositivo. Por outro lado, a técnica da Figura 18A, ocorre em corrente de curto circuito, onde assume-se que o potencial é nulo, sendo assim, os resultados obtidos estão relacionados com a concentração de elétrons na superficie do fotoanodo de TiO<sub>2</sub>.

Na Figura 18B, quando a lampada foi ligada, a fotovoltagem alcançou valores próximos a 450 mV para todas as células. Na mesma Figura, observa-se que elevados valores de decaimento de fotovoltagem são encontrados para a célula produzida com corante da ameixa (380 mV em 1 segundo de decaimento). Esta medida, quando associada ao da Figura 18A, que mostra uma maior densidade de eletrons na BC do TiO<sub>2</sub> para a mesma célula (0,025  $\mu$ C cm<sup>-2</sup>) indica que as reações de recombinação são menos intensas nesta célula e mais pronunciáveis na célula com corante da berinjela, que apresentou um decaimento para 350 mV, no primeiro segundo e uma carga de 0,017  $\mu$ C cm<sup>-2</sup> na mesma condição.

Baixas concentrações de substâncias ativas no corante, adsorção de grupos coordenantes na superfície do  $TiO_2$  e a posição dos grupos cromóforos e auxocromos, podem estar

relacionados aos resultados,como demonstrado por Hangsfeldt *et al*. Os resultados aqui obtidos, são inferiores quando comparados aos corentes com base em rutênio, e as técnicas posteriores foram utilizadas para uma melhor análise do dispositivo (Hangsfeldt *et al*, 2010).

A curva de IMVS mostrada na Figura 19A e IMPS da Figura 19B foram utilizadas para calcular o tempo de coleta ( $\tau_c$ ) e o tempo de vida do eletron ( $\tau_c$ ), quantificando os resultados das medidas anteriores



Figura 19. IMVS em A e IMPS em B para as CSSC com ameixa, hibisco e berinjela.

Ambas as técnicas da Figura 19A-B baseiam-se na técnica do potencial de circuito aberto para o IMVS, onde a corrente é nula e, na técnica da corrente de curto circuito, onde assume-se que o potencial é nulo. O tempo de vida dos eletrons pode ser obtido pela técnica de IMVS, de acordo com a equação abaixo

$$\tau_r(IMVS) = \frac{1}{2\pi f_r}$$
(Equação 7)

Em que,  $f_r$  é o ponto mínimo da frequência (em Hz), da reposta de IMVS. Da mesma maneira, a Equação 8 é utilizada para o cálculo do eletron coletado ( $\tau_c$ ) utilizando a resposta de IMPS.

$$\tau_c (IMPS) = \frac{1}{2\pi f_c}$$
(Equação 8)

Em que  $f_c$  é o ponto mínimo de freqûencia (em Hz) na reposta IMPS. Os resultados de  $\tau_c e \tau_r s$ ão mostrados na Tabela 5.

Corante	$\tau_{c}$ (ms)	$\tau_{r}(s)$
Ameixa	2,35	0,51
Berinjela	8,54	0,18
Hibisco	3,80	0,30

**Tabela 5.** Tempo de coleta e tempo de vida do elétron extraído das curvas de IMPS e IMVS ecalculadas usando à Equação 7 e 8.

De acordo com a Tabela 5, o corante da ameixa obteve o melhor tempo de vida do eletron, de 0,51 segundos e o melhor resultado para o tempo de coleta de 2,35 mili segundos, quando comparado ao hibisco e a berinjela respectivamente. Com uma alta capacidade de ejetar seu eletrons, a célula sensibilizada com corante da ameixa, indica possuir uma maior concentração de elétrons no semicondutor, como analisado pelas medidas de extração de carga (Figura 18A), sugerindo que os eletrons são coletados em um curto período de tempo, quando comparado aos demais.

Na literatura para células de TiO<sub>2</sub> com corante N719, foram encontrados  $\tau_c$  próximo a 39 milisegundo e  $\tau_r$  a 0,14 segundo, mostrando que os corantes naturais apresentam baixas eficiências não por apresentarem efeitos de recombinação pronunciáveis, e sim por mostrarem baixa extração de carga, quando comparado aos corantes rutenados. Este efeito assume-se estar relacionado com a baixa região de absorção no espetro eletromagnético da molécula dos corantes naturais analisados, como observado na Figura 12 (Viomar, 2018).

O espectro de absorção dos corantes e do corante coordenado na superfície do  $TiO_2$ (Figura 20), fornecem informações importantes, sobre a performance óptica e eletroquímica das CSSC, como demonstrado por Crespilho e colaboradores (Crespilho *et al*, 2006).

Figura 20. Espectro de Absorção UV VIS para os corantes da ameixa, berinjela e hibisco, adsorvidos na superfície do TiO<sub>2</sub>



Durante a sensibilização, é esperado que os grupos hidroxilas do corante se liguem ao semicondutor, pela condensação dos hidrogênios da hidroxila, presentes na molécula da solução. Na Figura 20, observa-se que todos os filmes apresentaram uma ampla faixa de absorção na região visivel do espectro eletromagnético (510-600 nm), confimando a presença de antocianidinas que absorvem nessa faixa. A célula com ameixa, mostrou melhores resultados de concentração, devido a uma banda de maior absorbância, como indicado também nas curvas j-E. Foi obtido também, que todos os sistemas não são capazes de absorverem na região do infravermelho (>700 nm), o que limita parcialmente a colheita de luz destes dispositivos, gerando baixa densidade de elétrons na superficie do TiO<sub>2</sub>, como reportado pela extração de carga (Peter *et al*, 2002).

Como demonstado por Hosseinnezhad e colaboradores, 2018, o comportamento eletroquímico dos corantes naturais foram investigados usando a voltametria cíclica, para avaliar a transferencia de cargas do corante para o fotoeletrodo de TiO<sub>2</sub> e, o resultado é mostrado na Figura 21.

Figura 21. Voltamogramas cíclicos para os corantes naturais estudados, extraidos sob solução etanoica acidificada e obtidos com eletrodo de carbono vítreo.



Na Figura 21, observa-se que os picos de potencial de oxidação para os corantes extraídos da ameixa, berinjela e hibisco foram determinados com valores de +0,49V, 0,51V e 0,50 V respectivamente. O potencial do estado HOMO ( $E_{HOMO}$ ) foi calculado usando um fator de correção de 4,4 V para o eletrodo de referência  $Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}$  (Crespilho *et al*, 2006). Valores de -4,89 eV, -4,91 eV e -4,90 eV foram encontrados para a ameixa, berinjela e hibisco respectivamente para o  $E_{HOMO}$ . O valor de  $E_{gap}$  foi estimado usando o espectro da Figura 20, como descrito por Hosseinnezhad *et al* and Crespilho *et al* (Hosseinnezhad *et al*, 2010; Crespilho *et al*, 2006). O valor do potencial do estado LUMO ( $E_{LUMO}$ ) foi calculado pela subtração do  $E_{HOMO}$  com o  $E_{gap}$ , como demonstrado por Barea *et al* (Barea *et al.*, 2010). O band gap do TiO<sub>2</sub> foi calculado pelo método de Kubelka- Munk, como descrito em trabalhos publicados pelo grupo de pesquisa (Dias *et al*, 2018).

Utilizando os dados da voltametria e das medidas de UV-VIS, foi possível realizar a esquematização da Figura 22.



Os elétrons do estado LUMO podem ser ejetados para a BC do semicondutor se o nível LUMO dos corantes naturais for suficientemente mais positivo, quando comparado a BC do TiO<sub>2</sub>. A Figura 22 mostra que todos os corantes analisados são maiores que a banda de condução do semicondutor, favorecendo a injeção de elétrons, propiciando altos valores de eficiência de coleta, como calculado pelas técnicas de espectroscopia de fotocorrente e fotovoltagem com intensidade modulada (Kumara *et al*, 2013).

Os corantes apresentaram  $E_{gap}$  de 1,73 eV, 1,79 eV e 1,68 eV para a berinjela, ameixa e hibisco, e esses valores estão próximos aos encontrados na literatura quando há o uso de solução etanoica acidificada para a extração de substâncias ativas. Para o corante extraído da ameixa, as perdas por recombinação são reduzidas, devido ao orbital HOMO estar positivamente deslocado, resultando em uma célula com melhores parâmetros fotoeletroquímicos, quando comparado aos outros corantes analisados, e como demonstrado por Kumara *et al* e Gratzel *et al* (Kumara *et al*, 2013; Gratzel *et al*, 2001). Este resultado é equivalente ao obtido usando as

medidas de IMVS, devido que o dispositivo produzido com corante extraído da ameixa, apresentou um maior tempo de recombinação ( $\tau_r = 0.51$  s) (Barea *et al*, 2010).

Para a berinjela, o  $E_{HOMO}$  está negativamente deslocado comparado aos demais, apresentando altas características de estabilidade eletrônica, que consequentemente, favorece a recombinação de elétrons, como mostrado pela curva de IMVS ( $\tau_r = 0.18$  s) (Barea *et al*, 2010)

Na Figura 23A-B é mostrado o resultado obtido através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para asCSSC com os corantes testados.

**Figura 23.** Espectroscopia de impedância eletroquímica, diagrama de Nyquist, para os sistemas estudados sem luz (A) e com luz (B), sob potência luminosa de 100 mW cm<sup>-2</sup> com perturbação de 10 mV.



O diagrama de Nyquist para as CSSC mostra três semicírculos que podem ser evidenciados devido a transferência de carga do contra eletrodo (altas frequências), a recombinação e difusão do elétron na banda de condução do TiO<sub>2</sub> (frequência intermediária) e a difusão do elétron em regiões de baixa frequência. No caso dos corantes naturais testados, apenas um semicirculo foi observado, e este comportamento indica-se estar relacionado com a coleta da carga no fotoanodo. Como todas as células produzidas mostraram baixa produção de carga (Figura 18A), houve uma pequena taxa de transferência de elétrons para o contra eletrodo, impedindo o crescimento do arco a altas frequências, fenômeno esse verificado em alguns sistemas produzidos com corantes naturais (Nissfolk *et al.*, 2006)

Nota-se na Figura 23A-B, que todas as células são fotossensíveis, visto que as mesmas apresentam uma alta resistência à passagem de elétrons no escuro (Figura 23A). Percebe-se um maior arco capacitivo para a célula produzida com o corante extraído da berinjela, comprovando uma maior resistência a transferência de carga para esse sistema, quando comparado aos demais (Wolynec, 2013) (Lim *et al.*, 2016). Dentre todos os corantes testados, o extraído da ameixa apresenta menor resistência a transferência de carga, o que facilita a passagem de elétrons pelo sistema.

Na Figura 24, encontram-se os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica obtidas pelo modulo de Bode, para as células estudadas.





Nota-se na Figura 24 que todos os dispositivos apresentaram a mesma resistência de eletrólito e diferentes valores de módulo de impedância. Maiores valores de módulo de

impedância indicam maior resistência para que o processo ocorra. A sequência decrescente de resistência à transferência de carga obtida obedece a seguinte ordem (Wolynec, 2013) (Wang *et al.*, 2010):

$$Rt_{berinjela} > Rt_{hibisco} > Rt_{ameixa}$$

Este resultado já era esperado devido que a ameixa apresenta maiores valores de corrente, como já observado.

Na Figura 25A-C são mostrados os resultados obtidos através da verificação dos parâmetros fotovoltaicos analisados variando o tempo, com fins de análise de degradação dos corantes.

Figura 25. Parâmetros de decaimento da célula em 22 dias sendo: A) Eca potencial de circuito aberto; B) jcc densidade de corrente e C) FF fator de preenchimento.



A performance das células foram monitoradas por 22 dias (528 horas) para investigar os efeitos do corante e do eletrólito na superfície do semicondutor. Todos os dispositivos foram mantidos em temperatura ambiente (~25 °C) sofrendo as variações padrões de temperatura e exposição à luz.

Com relação ao potencial, nota-se que a célula da ameixa teve um aumento quando

comparada a condição inicial, porém esse foi insignificante quando comparado a decaimento da j<sub>cc</sub> (Figura 25B), o que levou em um alto decaimento da eficiência após 22 dias como mostrado na Tabela 3.

Nota-se também, que os valores de eficiência em conversão energética estão relacionados com a densidade de fotocorrente do dispositivo, visto que o decaimento de  $j_{cc}$  provoca uma grande queda na eficiência ( $\eta$ ) (Heo *et al.*, 2013).

Dentre todos os corantes analisados, após os 22 dias, todos com exceção do hibisco (queda de apenas 0,2 % em comparação com t= 0 e t= 22dias) decaíram sua eficiência de maneira pronunciada. Como demonstrado por Patrocinio e colaboradores, as células solares produzidas com corantes naturais mantém seus parâmetros fotoeletroquímicos por semanas, sendo que a diminuição dos valores aqui encontrados, assume-se ser devido a evaporação do eletrólito (Patrocinio e Ilha, 2010). Como não foram testadas metodologias de selamento, proveniente da alta volatilidade dos compostos orgânicos utilizados para a fabricação do mesmo, os parâmetros foram decaindo à medida que o corante evaporava, sendo comprovado nos resultados obtidos e também através da análise visual.

Corante	<b>η</b> (%) t=0 dias	<b>Ŋ</b> (%) t= 22dias
Ameixa	0,20	0,06
Berinjela	0,15	0,05
Hibisco	0,16	0,14

**Tabela 6.** Valores de eficiência no t = 0 dia e t = 22 dias para os dispositivos analisados

Outro ponto observado, foi que, com relação à densidade de fotocorrente dos dispositivos, todos aumentaram após 4 dias (96 horas), comprovando que o eletrólito utilizado leva algumas horas para permear o óxido impregnado do sistema (TiO<sub>2</sub> + corante), garantindo assim uma melhor regeneração do corante e uma menor perda por recombinação, como mostrado também pelo leve aumento de  $E_{ca}$  na condição final quando comparado a condição inicial (*Heo et al.*, 2013) (Duffy *et al.*, 2000).

De acordo com todo o exposto neste trabalho, nota-se que a berinjela apresenta melhores características para ser aplicada em células solares. Para verificar a viabilidade da produção de CSSCs com corante extraído deste produto, se faz necessário um estudo socioeconômico, que aqui não foi apresentado. Nota-se também, que ainda há um longo caminho a ser percorrido, em busca de fontes eficientes de energia, essa oriunda metodologias renováveis de conversão,

para que se possa suprir a alta demanda energética mundial.

## V. CONCLUSÕES

Os difratogramas de raios X confirmaram que o TiO<sub>2</sub> apresenta estrutura anatase. Os resultados da miscroscopia eletrônica de varredura do TiO<sub>2</sub> em FTO com diferentes espessuras, empregando a medida j-E demonstraram que o filme de TiO<sub>2</sub> com espessura próxima a 23  $\mu$ m apresenta maior eficiência da ordem de 0,16%.

Os corantes apresentaram bandas de absorbância próximas, sendo a maior observada para o corante do hibisco, com comprimento de onda equivalente a 540 nm. Os resultados da espectroscopia no infravermelho, demonstraram banda características de corantes naturais, com alta similaridade entre si, porém a banda na região de 2300 cm<sup>-1</sup> foi menos intensa para o corante do hibisco.

Todas as células solares produzidas foram fotossensíveis, com ótimo tempo de carga/descarga e todos os corantes testados absorvem energia até no máximo na região do visível, em um comprimento de onda próximo a 600 nm. O melhor resultado de aproveitamento de energia foi obtido para a célula produzida com o corante extraído da ameixa (com menor resistência a transferência de carga), tendo como parâmetros fotovoltaicos um j<sub>cc</sub>= 0,635 mA cm<sup>-2</sup>,  $E_{ca}$ = 522 mV, FF= 0,604 como demonstrado pelas curvas de densidade de corrente em função do potencial.

Com relação aos tempos de recombinação e coleta, a célula produzida com corante extraído da ameixa apresentou melhores resultados quando comparados aos demais, de  $\tau_c = 2,35$  milisegundos e  $\tau_r = 0,51$  segundos, comprovando que os baixos valores de eficiência energética obtidos para células com produtos naturais, quando comparadas ao uso de corantes rutenados, é proveniente da baixa capacidade de extração de carga do corante, sob radiação eletromagnética (Q= 0,025  $\mu$ C cm<sup>-2</sup> para o sistema com corante da ameixa).

É necessário um tempo próximo à quatro dias para garantir certa permeabilidade do eletrólito no TiO<sub>2</sub> e potencializar as condições eletroquímicas iniciais.

## VI. TRABALHOS FUTUROS

- Verificar a metodologia de selagem do dispositivo, visando melhores parâmetros fotoeletroquímicos;
- Produção e utilização de eletrólitos em gel, que possam ser aplicados em CSSC's;
- Obtenção dos dados de Resistência de recombinação e tempo de vida do elétron empregando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

## VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agnaldo, J.S; Bastos, J.B.V; Cressoni, J.C; Viswanathan, G.M. *Células solares de TiO*<sub>2</sub> *sensibilizados por corante*. Revista Brasileira do Ensino Física. 28, 77. **2006**.

Al Alwani, M. A. M; Mohamad, A. B; Ludin, N. A; Kadum, A. A. H; Sopian, K. *Renewable* and sustainable energy reviews. *Dye* – sensitized solar cells. *Development, structure, operation* principles, electron kinects, characterisation, synthesis materials and natural photosensitizers. Renewable and sustainable energy reviews. 65. 183-213. **2016**.

Agência Nacional de Energia Eletrical (ANEEL). Resolução normativa 482/2012. Disponível em: http://www2.aneel.gov.br/cedoc/ren2012482.pdf> Acesso dia 15 de janeiro de **2019**.

Baccaro, A. L. B; Gutz, I. G. R. Fotoeletrocatálise em semicondutores: dos princípios básicos ate sua conformação a nanoescala. Química Nova. 41, 3. 2018.

Barea, E. M.; Zafer, C.; Gultekin, B.; Aydin, B.; Koyuncu, S.; Icli, S.; Santiago, F. F.; Bisquert, J.; *Quantification of the Effects of Recombination and Injection in the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on N-Substituted Carbazole Dyes*. The jornal of physical chemistry C, **2010**, *114*, 19840

Berginc, M; Krasovec, U, O; Jankovec, M; Topic, M. *The effect of temperature on the performance of dye sensitized solar cells based on a propyl-methyl-imidazolium iodide electrolyte*. Solar energy materials and solar cells. 91, 821-828. **2007**.

Bordignon, C. L; Francescatto, V; Nienow, A. A; Cauvete, E; Reginatto, F. H. *Influência do pH da solução extrativa no teor d e antocianinas em frutos de morango*. Revista ciência e tecnologia de alimentos. 2009.29.183-18.

Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; *Activation Energy of Electron Transport in Dye-Sensitized TiO*<sub>2</sub> *Solar Cells*. The Journal of physical Chemistry B. **2005**, 109, 12093.

Calogero, G; Di Marco, G. *Red sicilian Orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye sensitized solar cells*. Solar energy materials and solar cells. 92, 1341-1346. **2008**.

Costa, A.C.F.M; Ramalho, M.A.F; Neiva, L.S, Alves, S; Kiminami R.H.G.A; Gama L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. **2007**, 2.3: 14-19.

Crespilho, F. N.; Zucolotto, V.; Junior, J. R. S.; Carvalho, A. J. F.; Nart, F. C.; Junior, O. N. O.; *Electrochemistry of layer by layer films: A review*. International Journal Of electrochemical Science. **2006**, 1, 151.

Dias, B.; Tractz, G. T.; Viomar, A.; Maia, G. A. R.; Da Cunha, M. T.; Rodrigues, P. R. P.; *Photoelectrochemical Behavior of the Cell FTO/TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/N719 Obtained from the Pechini and Precipitation of Cerium Oxide Methods*. Journal of electronic materials. **2018**, 47, 9

Diaz. Petróleo. Disponível em:< http://gestar.org.ar/nota/ver/id/1305> Acesso dia 20 de fevereiro de **2018**.

Dimitrou. A, Christidou.V. *Causes and Consequences of Air Pollution and Environmental Injustice as Critical Issues for Science and Environmental Education*. Democritus University of Thrace. University of Thessal.Greece.Disponível em: http:// www.intechopen.com.Acesso dia 15 de janeiro de 2018.

Drumm, F. C; Gerhardt, A.E; Fernandes, G. D; Chagas, P; Sucolotti, M. S; Kemerich, P. D. C. *Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores*. Revista eletrônica em gestão educação e tecnologia digital. 18. 1. **2014**.

Drumm, F. C; Gerhardt, A.E; Fernandes, G. D; Chagas, P; Sucolotti, M. S; Kemerich, P. D. C. *Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores*. Revista eletrônica em gestão educação e tecnologia digital. V.18. n1. P.66-78. 2014.

Duffy, N. W; Peter, L. M; Rajapakse, R. M. G; Wijayantha, K. G. U. *Investigation of kinects* of the back reaction of electrons with tri-iodide in dye sensitized nanocrystalline photovoltaic cells. Journal of psysical chemistry. 104, 8916-8919. **2000**.

Ecycle. Desperdício de Alimentos. Disponível em : <u>https://www.ecycle.com.br/3007-</u> <u>desperdicio-de-alimentos</u>. Acesso dia 25 de fevereiro de 2019.

EPE balanço nacional. Disponível em: <www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dadosabertos/publicacoes/Balanco-Energetico-Nacional-2017> Acesso dia 20 de fevereiro de **2018**. Fapesp. *Um futuro com energia sustentável. Iluminando o caminho*. Academia Brasileira de ciências. **2010**.

Firdaus, C. M; Rizam, M. S. B. S; Rusop, M; Hidayah, S. R. *Characterization of ZnO and ZnO: TiO2 thin films prepared by sol – gel spray spin coating technique*. Engineering procedia. 41, 1367-1373. **2012**.

Firjan, Federação das indústrias do Rio de Janeiro. *Boletim de conjuntura do setor elétrico brasileiro*. Pesquisas e estudos socioeconômicos. 2016.

Frank, A; Kopidakis, N; Lagemaat, J, V. *Electrons in nanostructured TiO2 solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties.* 248, 1165-1179, **2004**.

Ghan, W.; Kang, H.; Sheikh, T.; Yadav, S.; Gil, T. C.; Nesbitt, F.; Uddin, J.; *Fabrication, optimization and characterization of natural dye sensitized solar cell*. Scientific Reports. 2016, 7, 41470

Gratzel, M. *Dye sensitized solar cells*. Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews. 4. 145-153. **2003**.

Gratzel, M. Photoelectrochemical cells. Nature. 414, 338. 2001.

Guimarães, R. R. Influência das interfaces TiO<sub>2</sub>/Corante, TiO<sub>2</sub>/eletrólito e Rutilo/Anatase sobre a eficiência de fotoconversão das células de Gratzel. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de São Paulo. **2016**.

Guimares, R. R; Parussulo, A. L. A; Matias, T. A; Toma, H. E; Araki, K. *Electrostatic blocking barrier as na effective strategy to inhibit electron recombination in DSSCs*. Electrochimica Acta. 255.92-92 . **2017**.

Hamadaian, M; Ghomi, J. S; Hosseinpour, M; Masoomi, R; Jabbaru, V. Uses of new natural dye photosensitizers in fabrication of high potential dye-sentitized solar cells (DSSCs). Materials science in semiconductor processing. 27.733-739. **2014**.

Hagfeldt, A. Boschloo, G. Sun, L; Kloo, L; Pettersson, H. *Dye sensitized Solar Cells*. Chemical Reviews. 110, 11. **2010**.

Heo, N; Jun, Y; Park, J. H; *Dye molecules in electrolytes: new approach for suppression of dye –desorption in dye sensitized solar cells.* Scientific Reports. Nature. 3, 1712. **2013**.

Hosseinnezhad, M; Rouhani, S; Gharanjig, K. *Extraction and application of natural pigments for fabrication of Green dye sensitized solar cells*. Opto- Electronics Review. 26, 165-171. **2018**.

Ismail, A. A. Synthesis, Characterization of Y2O3/Fe2O3/TiO2 Nanoparticles by Sol Gel Method. Apllyed Cathalysis B Environmental. 58, 1, **2005**.

Kumara, N. T. R. N; Ekanayake, P; Lim, A; Iskandar, M; Ming, L. C. Study of the enhancement of cell performance of dye sensitized solar cells sensitized with nephelium lappaceum (f: sapindaceae). Journal of solar energy engineering. 2013, 135. **2013**.

Kumara, N. T. R. N; Lim, A; Lim, C. M; Petra, M. I; Ekanayake, P. *Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells*. A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 78. 301-317. **2017**.

Lim, A; Ekanayake, P; Lim, L. B. L; Bandara, J. M. R. S. *CO dominant effect of selected natural dye sensitizers in DSSC performance*. Spectrochimica acta part A. Molecular and biomolecular spectroscopy. 167. 26-31. **2016** 

Lopes, T. J; Xavier, M. F; Quadri, M. G. N; Quadri, M. B. *Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e estabilidade*. Revista brasileira de agrociência. 13. 3. 291-297.
2007.

Lucchesi, F. L. Petróleo. Estudos avançados. 12, 33. 1998.

Maia, G. A. R. *Caracterização de sistemas fotovoltaicos híbridos a base de óxido de zinco*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Centro Oeste. Guarapuava. **2017**.

Mariano, J. B. *Impactos ambientais do refino de petróleo*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. **2001**.

Marques, S. Energias fosseis versus Energia renováveis: proposta de intervenção de educação ambiental no 1° ciclo do ensino básico. Tese de Doutorado. Universidade do Minho- Instituto de estudos da criança. Braga. **2007**.

Mendonça, Consumo de energia elétrica. Disponível em : < <u>https://www.osetoreletrico.com.br/consumo-de-energia-deve-crescer-48-ate-2020/</u>> Acesso dia 08 de agosto de 2018.

Muniz, E. C.; Goes, M. S.; Silva, J.J.; Varela, J. A.; Joanni, E.; Parra, R.; Bueno, P. R.; Synthesis and characterization of mesoporous TiO<sub>2</sub> nanostructured films prepared by a modified sol–gel method for application in dye solar cells. Ceramic International. 2011, 37, 1017

Muniz, E. C; Góes, M. S; Silva, J. J; Varela, J. A; Joanni, E; Parra, R; Buenno, P. R; *Synthesis and characterization of mesoporous TiO2 nanostructured films prepared by a modified sol gel method for application in dye solar cells.* Ceramics International. 37, 1017. **2011**.

Narayan, M. R. *Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers*. Renewable and sustainable energy reviews. 16, 208-215. **2012**.

Navio, J.A; Colon, G; Macias, M; Real, C; Litter, M. I. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped titânia semicondutors prepared from TiO2 and iron (III) acetylacetonate. *Journal of Molecular cathalysis A. Chemical.* 103, 6. **1993**.

Nissfolk, J.; Fredin, K.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; *Recombination and Transport Processes in Dye-Sensitized Solar Cells Investigated under Working Conditions*, Journal of physical chemistry letters, 110, 17715, **2006**.

O'Regan, B; Gratzel, M; A low cost, high efficency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO2 films. Nature. 353, 24. **1991**.

Parussulo, A. L. A. *Conceitos supramoleculares e morfologia interfacial em células solares de TiO*<sub>2</sub>. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. **2013**.

Patrocínio, A. O; Ilha, N. Y. M. *Em busca da sustentabilidade: células solares sensibilizadas por extratos naturais.* Química Nova. 33, 3. **2010**.

Pavia, D. L Introdução a Espectroscopia. 2010. 4º edição. Editora Cengage Learning.

Pereira, E. B; Martins, F. R; Abreu, S. L; Ruther, R. *Atlas brasileiro de energia solar (brazilian athlas of solar energy)*. Swera. 1 Edição. **2016**.

Peter, L. M.; Duffy, N. W.; Wang, R. L.; Wijayantha, K. G. U.; *Transport and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. Journal of electroanalytical Chemistry.* 2002, 524, 127.

Piva, R. B. *Economia ambiental sustentável: Os combustíveis fosseis e as alternativas energéticas*. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do sul. **2010**.

Pratsinis, S. E.; *Flame aerosol synthesis of ceramic powders*. Progress in Energy and combustion science. **1997**, 24, 197

Richhariya, G.; Kumar, A.; *Fabrication and characterization of mixed dye: Natural and synthetic organic dye.* Optical Materials. **2018**, 79, 296

Roncaselli, L. K. M. *Fabricação e caracterização elétrica de filmes nanoestruturados de derivados de polietiofeno*. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. **2016**.

Ross, B. C. *Economia de petróleo e desenvolvimento: estudo exploratório sobre as perspectivas do pré- sal brasileiro*. Dissertação de mestrado. Universidade federal do Rio Grande do Norte. Natal. **2013**.

Shalini, S; Balasundaraprabhu; Kumar, T. S; Sivakumaran, K; Kanna, M. D. Synergstic effect of sodium and yeast in improving the efficiency of dssc sensitized with extract from petals of *Kigelia Africana*. Optical Materials. 79, 210-219. **2018**.

Shintaku, N; Hiramoto, M; Izawa, S. *Effect of trap assisted recombination on open circuit voltage loss in phthalocyanine/fullerene solar cells. Organic Electronics.* Organic Electronics. 55, 69-74. **2018**.

SigmaAldrich.CoranteBlackDye.Disponívelem:http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=black+dye&interface=All&N=0&mode=match partialmax&lang=pt&region=BR&focus=product. Acesso dia 18 de maio de 2018.

Sonai, G. G; Melo, M. A; Nunes, J.H.B, Junior, J. D.M; Nogueira, A. F. *Células solares* sensibilizadas com corantes naturais. Um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. Química Nova. 38, 10. **2015** 

Thavasi, V; Renugopalakrishnan, V; Jose, R; Ramakrishna, S. *Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells*. Materials science engineering R. 63, 81-99. **2009**.

Tractz, G. T. Aplicação *de corantes naturais e comerciais em células solares*. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Estadual do Centro Oeste. **2016**.

Tractz, G. T.; Maia, G. A. R.; Dias, B. V.; Banczek, E. P.; Cunha, M. T.; Rodrigues, P. R. P.; *Estudo de células solares híbridas de TiO2 com corantes naturais. Revista Virtual de Química.* **2018**, *10*, 1074.

Tractz, G. T.; Maia, G. A. R.; Dias, B. V.; Banczek, E.; Molinares, M. A.; Cunha, M. T.; Rodrigues, P. R. P.; *Influence of deposition methodology and heating treatment on dye sensitized solar cell with natural extract;* Orbital The Electronic Journal Of Chemistry. **2018**, 10,204

Tractz, G. T; Maia, G. A. R; Dias, B. V; Ignachwski, F; Rodrigues, P. R. P. Avaliação da adsorção e estudo eletroquímico de células solares produzidas com TiO2 e corante extraído do hibiscus. Química Nova. 41, 5, **2018**.

Tractz,G. T.; Viomar, A.; Dias, B.; De lima, C.; Bancezek, E. P.; Da Cunha, M. T.; Antunes, S.R.; Rodrigues, S. R.; *Recombination study of dye sensitized solar cell with natural extract*.Journal of the brazilian chemical society, No prelo, **2018**.

Vallêra, A. M. *Meio século de História Fotovoltaica*. Gazeta de Física. Faculdade de ciências da universidade de Lisboa. 2006 .

Viomar, A. Desenvolvimento e caracterização de célula solar sensibilizada por corantes composta de TiO2 e Nb2O5. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Centro Oeste, **2018**.

Viomar, A; Maia, G. A. R; Scremin, F. R; Khalil, N. M; Cunha, M. T; Antunes, A. C; Rodrigues, P. R. P. *Influência do método de obtenção de partículas de Nb2O5 empregadas em células solares sensibilizadas por corante compostas de TiO2/ Nb2O5*. Revista Virtual de Química. 8.03. 889-900. **2016**.

Vitoretti, A. B. F; Vaz, R; Pena, A. L; Ferrari, J. L; Shiavon, M. A. *Aplicação de dióxido de titânio em células solares*. Revista virtual de química. 4, 9. **2017**.

Wang, H; Nicholson, P. G; Peter, L; Zakeeruddin, S. M; Gratzel, M; *Transport and interfacial transfer of electrons in dye sensitized solar cells utilizing a Co(dbbip)2 redox shuttle. Journal of physical chemistry.* 114, 14300-14306. **2010**.

Wolynec, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. Editora da Universidade de São Paulo.2013.

Wongcharee, K; Meeyoo, V; Chavadej, S. *Dye sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue peã flowers*. Solar energy materials and solar cells. 91, 566-571. **2007**.

## VIII. CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS GERADAS DURANTE O MESTRADO

#### **ARTIGO 1- QUALIS B3 INTERDISCIPLINAR**



Volume 13 – Nº 147 – Março / 2018 XXXVIII International Sodebras Congress 14 a 16 de dezembro – Florianópolis – SC.

#### PRODUÇÃO DE CÉLULA SOLAR COM CORANTE NATURAL EXTRAÍDO DA ACACIA DECURRENS

#### PRODUCTION OF DYE SENSITIZED SOLAR CELL WITH NATURAL DYE EXTRACTED FROM ACACIA DECURRENS

GIDEÃ T. TRACTZ<sup>1</sup>; ALINE VIOMAR<sup>1</sup>; ANA P. C MATHEUS<sup>1</sup>; GUILHERME ARIELO R. MAIA<sup>1</sup> EVERSON P. BANCZEK<sup>1</sup>; MAICO T. CUNHA<sup>1</sup>; PAULO R. P. RODRIGUES<sup>1</sup>

#### 1 - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE - GUARAPUAVA-PR

gide.tractz@hotmail.com; alineviomar@gmail.com; apc.matheus@gmail.com; guilherme.arielo@gmail.com; edopradobanczek@yahoo.com.br; maico\_tc@yahoo.com.br; prprodrigues@gmail.com

ISSN 1809-3957

Resumo - Células solares sensibilizadas por corante são dispositivos fotovoltaicos que realizam a conversão de energia solar em energia elétrica, baseado na injeção dos elétrons do corante para a banda de condução do semicondutor. Devido ao custo elevado dos corantes comerciais usados nestes dispositivos, podem ser utilizados corantes naturais, capazes de gerarem células menos eficientes, porém com um baixo custo. O objetivo deste trabalho foi produzir uma célula solar com corante, extraído da árvore Acacia Decurrens. As técnicas utilizadas foram: Espectroscopia UV VIS; potencial de circuito aberto (Eca), fotocronoamperometria e curvas jzE. A espectroscopia mostrou que o corante absorve na região da radiação tendo a célula como parâmetros fotovoltaicos um Eca= 522 mV;  $j= 0,12 mA cm^2$ ; FF=0,661 e eficiência em fotoconversão de elétrons de  $\eta=0,04\%$ 

## Palavras-chave: Sustentabilidade. Energia renovável. Célula fotovoltaica.

Abstract – Dye sensitized solar cells are photovoltaic devices capable of making the conversion of solar energy to electricity, based on dye charge injection to the semiconductor conduction band. Due to high cost of commercial dyes used in these devices, natural dyes can be used, producing low efficiency cells, but with low cost. The purpose of this work was produce a Dye sensitized solar cell with natural dye extracted from Acaia Decurrens tree. The techniques used were: UV Vis Spectroscopy, open circuit potential, photocronoamperometry and j-V curves. The spectroscopy showed that the cell produced absorbs only under visible light, with photovoltaic parameters of Voc= 522 mV j=  $0,12 \text{ mA cm}^2$ ; FF=0,661 and  $\eta$ =0,04%.

Keywords: Sustentability. Renewable energy. Photovoltaic cell.

#### I. INTRODUÇÃO

Devido à necessidade de diminuir a emissão de gases poluentes, a pesquisa em bioenergia vem tendo grande valor nas últimas décadas, visando o uso de novas metodologias sustentáveis de conversão de energia que minimizem o impacto ambiental. Dentre essas, encontra-se a energia fotovoltaica, que consiste em fazer uso da energia proveniente do sol, para gerar eletricidade (OLIVEIRA, 2017) (LONGO e PAOLI, 2003).

Volume 13 - Nº 147 - Março / 2018.

Células solares sensibilizadas por corante (CSSC) pertencem à terceira geração de dispositivos fotovoltaicos e vem sendo extremamente estudadas, pois apresentam um menor custo quando comparadas as células de silicio monocristalino e silício policristalino, porém apresentam uma eficiência em aproveitamento de energia reduzido (RAGA e SANTIAGO, 2012). Sua composição está baseada no uso de um semicondutor nanocristalino, depositado em um substrato condutor, que ao ser impregnado por um corante adequado, é capaz de gerar uma corrente elétrica através do efeito fotoelétrico. O esquema de funcionamento destes dispositivos é dado na Figura 1 (GRATZEL, 2001).

#### Figura 1 - Esquema de funcionamento de células solares sensibilizadas por corante

Fonte: O autor, 2017.



Quando a luz solar incide no dispositivo, elétrons do corante são ejetados do orbital HOMO para o orbital LUMO. Através da diferença de energia entre os orbitais, o elétron é transportado para a banda de condução do semicondutor (TiO<sub>2</sub>), onde percorre um circuito externo, até encontrar o contra eletrodo (FTO/Pt), gerando uma corrente elétrica. Todo o processo de intermediação de cargas é garantido pelo uso do eletrólito (I<sub>3</sub>'/31') (GRATZEL, 2003).

O corante desempenha o papel de absorver energia no dispositivo, por isso seu uso é de extrema importância. Os corantes utilizados para fabricação destes são corantes organometálicos, grande parte baseados em rutênio, que apresentam ótima eficiência em fotoconversão, pois

141

#### **ARTIGO 2- QUALIS B1 INTERDISCIPLINAR**

http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170212

Quim. Nova, Vol. 41, No. 5, 512-518, 2018

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO E ESTUDO ELETROQUÍMICO DE CÉLULAS SOLARES PRODUZIDAS COM TiO₂ E CORANTE EXTRAÍDO DO *HIBISCUS* 

Gideã T. Tractz, Guilherme A. R. Maia, Bianca V. Dias, Franciely Ignachewski e Paulo R. P. Rodrigues\* Departamento de Química, Universidade Estadual do Centro Oeste, Campus CEDETEG, 85040-080 Guarapuava – PR, Brasil

Recebido em 05/10/2017; aceito em 19/02/2018; publicado na web em 08/03/2018

EVALUATION OF ADSORPTION AND ELECTROCHEMICAL STUDY OF SOLAR CELLS PRODUCED WITH TiO<sub>2</sub> AND DYE EXTRACTED FROM *HIBISCUS*. Dye-sensitized solar cells using natural dyes have lower cost when compared to ruthenium-based dyes. This paper aims to evaluate, electrochemically, solar cells composed of TiO<sub>2</sub> with dye extracted from the *Hibiscus* (var. *Sabdariffu*) and propose an adsorption model capable of predicting the adsorption mechanism of the dye on the semiconductor surface. The characterization techniques used were: Fourier Transform Infrared Spectroscopy, UV-VIS Spectroscopy, Measurement of the Open Circuit Potential, Photocronoamperometry, and Current Density Curves vs. Potential. The infrared spectroscopy confirmed there was adsorption of dye on the TiO<sub>2</sub> surface. The adsorption isotherm with the better value of linear coefficient (R= 0.9874) was the Langmuir isotherm. The electrochemical techniques showed that the best cell prepared from a solution with a concentration of 5.27 mg L<sup>-1</sup> of the natural dye, had an E<sub>va</sub> = 516 mV, j = 0.15 mA cm<sup>2</sup> and an energy efficiency (η) of 0.15%.

Keywords: photovoltaic cells; natural dyes; anthocyanin.

#### INTRODUÇÃO

Com o principal objetivo de reduzir custos e expandir o uso de dispositivos fotovoltaicos ao redor do mundo, o desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corante (CSSC) vem crescendo muito nas últimas décadas. Gratzel *et al.*,<sup>1</sup> em 1991, desenvolveram um dispositivo fotovoltaico baseado na junção de eletrodos nanoestruturados de TiO<sub>2</sub>, com fotossensibilizante eficiente em injeção de elétrons, que alcançou um aproveitamento energético de 7,9% sendo que valores de até 13% podem ser encontrados quando se utiliza corantes baseados em porfirina de Zn(II) e eletrólitos líquidos contendo Co(II)/ Co(III).<sup>1,2</sup>

O princípio de funcionamento destes dispositivos, demonstrado na Figura 1 é baseado na capacidade que o corante possui em ejetar elétrons para a banda de condução do semicondutor. Quando a luz solar incide o dispositivo (hv), elétrons do corante passam para um nível maior de energia (LUMO) e consequentemente para a banda de condução do semicondutor. Esses elétrons percorrem um circuito externo até encontrarem o contra eletrodo (FTO||Pt). O eletrólito ( $[I/I_3]$ ) por sua vez é responsável por realizar a intermediação das cargas e proporcionar um fluxo contínuo de corrente.<sup>3</sup>

O anodo do dispositivo é formado por um material semicondutor nanocristalino, depositado em um substrato condutor e impregnado por um fotossensibilizante. O contra eletrodo, geralmente formado por platina é o responsável por receber os elétrons, fechando o circuito. E por usa vez, o eletrólito, realiza a intermediação de cargas, ou seja, sofre redução, para regenerar o corante e se oxida posteriormente, recebendo os elétrons oriundos da platina. Estas reações, com seus respectivos tempos de vida são apresentados na Tabela 1.<sup>3,4</sup>

Os corantes mais utilizados são os complexos metálicos baseados em rutênio, contendo grupos coordenantes, capazes de se adsorverem na superfície do semicondutor. Estes apresentam uma boa absorção no espectro solar, chegando a absorver na região do infravermelho. Apresentam complexas rotas sintéticas e foram devidamente desenvolvidos para aplicação nestes sistemas, o que encarece o custo do mesmo, chegando a valores próximos a U\$ 3,000.00 <sup>4-6</sup> por grama do

\*e-mail: prprodrigues@gmail.com



Figura I. Esquema de funcionamento da CSSC, formada por TiO<sub>2</sub> + corante, com eletrólito contendo par redox  $l'\Pi_3^-$ , sendo (•) a representação da molécula do corante, (O) moléculas de TiO<sub>2</sub> e (e) elétrons que percorrem o sistema

**Tabela 1.** Principais reações interfaciais em CSSC, com seus respectivos tempos de vida, para a célula solar de TiO<sub>2</sub>, impregnado com corante Ditetrabutilamônio cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil-4,4' dicarboxilato) rutênio (II), conhecido comercialmente como N719, com eletrólito contendo par redox  $I/I_1$ <sup>5</sup>

Reação		Tempo de vida (s)
Anodo	1) S + hv = S* (Absorção de luz)	10-13
	2) $S^* + e^-(ELT) = S + ELT^-(oxidação do eletrólito)$	10-6
Cátodo	3) e <sup>-</sup>    <sub>Pl</sub> + ELT <sup>+</sup> = ELT (regeneração do eletrólito)	10-5

#### **ARTIGO 3- QUALIS B2 INTERDISCIPLINAR**



Orbital: The Electronic Journal of Chemistry journal homepage: www.orbital.ufms.br e-ISSN 1984-6428



FULL PAPER

## Influence of Deposition Methodology and Heating Treatment on Dye Sensitized Solar Cell with Natural Extract

| Vol 10 || No. 3 || Special Issue May 2<u>018 |</u>

Gideã Taques Tractz\*, Guilherme Arielo Rodrigues Maia, Bianca Vanjura Dias, Everson do Prado Banczek, Mauricio Alfaro Molinares, Maico Taras da Cunha, and Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Universidade Estadual do Centro Oeste, Campus CEDETEG, Departamento de Química, Rua Simeão Varela de Sá, 03, Vila Carli, Guarapuava-PR, Brazil.

Article history: Received: 27 October 2017; revised: 04 January 2018; accepted: 06 February 2018. Available online: 19 May 2018. DOI: http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v10i3.1101

#### Abstract:

In this study, it was investigated the photovoltaic parameters of Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) and the thin coating morphology of TiO<sub>2</sub> by Doctor Blading and Spin Coating methods, sintered at 450 °C and 450 °C with a heating rate of 0.4 °C s<sup>-1</sup>, using a natural dye extract from Hibiscus. These properties were studied by scanning electron microscopy (SEM), photochronoamperometry and curves j-V. It was demonstrated that all solar cells produced are photosensitive with an excellent charge injection. The cell with a better energy conversion (jsc = 0.53 mA cm<sup>2</sup>; Voc= 0.471 V and FF= 0.518), uniform and flawless morphology was obtained to cell coated by Doctor Blading method, with a heat treatment of 450 °C/0.4 °C s<sup>-1</sup>.

Keywords: anthocyanins; gratzel cells; hibiscus; PV cells

#### 1. Introduction

Dye sensitized solar cell (DSSC) is a low cost solar cell, belonging to the 3<sup>rd</sup> generation group of PV (photovoltaic) devices [1]. These systems are based on dye sensitization of semiconductor

films, as: TiO<sub>2</sub>, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and others [2].

Figure 1 shows a schematic representation of the DSSC assembly and the typical operation of these systems.



Figure 1. Schematic structure of the DSSC with dye extract from Hibiscus.

\*Corresponding author. E-mail: sigide.tractz@hotmail.com

#### **ARTIGO 4-QUALIS B2 INTERDISCIPLINAR**



#### Artigo

## Estudo de Células Solares Híbridas de TiO<sub>2</sub> com Corantes Naturais

Tractz, G. T.; Maia, G. A. R.; Dias, B. V.; Banczek, E. P.; Cunha, M. T.; Rodrigues, P. R. P.\*

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (4), 1074-1086. Data de publicação na Web: 6 de agosto de 2018

http://rvq.sbq.org.br

#### Study of TiO<sub>2</sub> Hybrid Solar Cells with Natural Dyes

Abstract: Dye-sensitized solar cells (DSSC's) are devices that can convert sunlight to energy and have in composition a semiconductor oxide and a suitable photosensitizer. Due to the high cost, the research for new materials applied in solar cells arouses great interest. This work aims to study hybrid solar cells of FTO/TiO<sub>2</sub>/dye interface, produced with different low cost natural photosensitizers, extracted in acidified ethanoic solution of different natural products: plum, grape, urucum and eggplant. The techniques of characterization used were: UV-VIS Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Open Circuit Potential as function of time (Voc), Photocronoamperometry curves (PCA) and Photocurrent Density Curves as function of Potential (j-V). The dyes tested in the DSSC presented the character of photosensitivity, with the adsorption in TiO<sub>2</sub> films and the maximum absorption on the visible region. The DSSC with the best photovoltaic parameters was using the dye extracted from the plum, generating a solar cell with  $\eta = 0.12\pm0.03\%$ ,  $V_{oc} = 572\pm12$  mV, FF = 0.57\pm0.01 and  $j_{sc} = 0.40\pm0.09$  mA cm<sup>-2</sup>.

Keywords: Sustentability; DSSC; Gratzel Cell.

#### Resumo

Células solares sensibilizadas por corante (CSSC) são dispositivos que aproveitam a luz do sol para gerar energia e possuem na composição um óxido semicondutor e um fotossensibilizador adequado. Devido ao custo elevado, a pesquisa por novos materiais aplicados nas células solares desperta grande interesse. Este trabalho tem como objetivo estudar células solares híbridas de interface FTO/TiO<sub>2</sub>/corante produzidas com diferentes fotossensibilizadores naturais de baixo custo, extraídos em solução etanoica acidificada, de diferentes produtos naturais: ameixa, uva, urucum e berinjela. As técnicas de caracterização utilizadas foram: Espectroscopia na região do ultravioleta-visivel (UV-VIS), Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF), medidas do Potencial de Circuito Aberto em função do tempo (E<sub>ca</sub>), curvas Fotocronoamperométricas (FCA) e Curvas de Densidade de Fotocorrente em função do Potencial (j-E). Os corantes testados nas cSSC apresentaram caráter de fotossensibilidade, com adsorção nos filmes de TiO<sub>2</sub> e absorção máxima na região do visível. A CSSC com melhores parâmetros fotovoltaicos foi empregando-se o corante extraído da ameixa, gerando uma célula solar com  $\eta = 0,12\pm0,03, E_{ca} = 572\pm12 \text{ mV}, \text{FF} = 0,57\pm0,01 e j_{cc} = 0,40\pm0,09 \text{ mA cm}^2.$ 

Palavras-chave: Sustentabilidade; CSSC; Célula de Gratzel.

\* Universidade Estadual do Centro Oeste, Departamento de Química, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, n°03, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

prprodrigues@gmail.com

DOI: 10.21577/1984-6835.20180075

Rev. Virtual Quim. |Vol 10| |No. 4| |1074-1086|



#### Artigo 5-QUALIS B1 INTERDISCIPLINAR

## Article

http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180186 J. Braz. Chem. Soc., Vol. 30, No. 2, 371-378, 2019 Printed in Brazil - ©2019 Sociedade Brasileira de Química



Gideã T. Tractz,<sup>a</sup> Aline Viomar,<sup>a</sup> Bianca V. Dias,<sup>a</sup> Camila A. de Lima, <sup>©</sup>a Everson P. Banczek,<sup>a</sup> Maico T. da Cunha,<sup>a</sup> Sandra R. M. Antunes<sup>b</sup> and Paulo R. P. Rodrigues<sup>©</sup>\*<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual do Centro Oeste, Campus Centro Educacional de Desenvolvimento Tecnológico de Guarapuava (Cedeteg), 85040-080 Guarapuava-PR, Brazil

> <sup>b</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Campus Uvaranas, 84030-900 Ponta Grossa-PR, Brazil

Natural dyes can be used in dye sensitized solar cells (DSSCs) to generate low-cost devices, although with low light harvesting because of energy losses from the recombination process. This study investigates recombination reactions in DSSCs with natural dyes extracted from eggplants, plums, and hibiscus flowers. Titanium dioxide films were coated on a fluorine-doped tin oxide glass conductor substrate by the doctor blading method and impregnated in a dye solution for 24 h. Electrodeposited platinum was used as the cathode, and  $I_3^{-}/I^-$  as the redox couple. The techniques employed were: intensity modulated photovoltage spectroscopy, intensity modulated photocurrent spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy, charge extraction, and cyclic voltammetry. The results show that cells containing plum dye exhibited the best photovoltaic parameters, with high values of gap, charge extraction, and potential, being less resitive to charge transfer with an electron lifetime of 0.51 s, collection time of 8.54 ms, and charge efficiency collection of 0.99.

Keywords: Gratzel cell, IMVS, IMPS photovoltaic devices

#### Introduction

The increasing energy demand to support economic growth and reduce the greenhouse effect caused by the oil product combustion, has led to the search for development of clean energy alternatives to fossil fuel combustion.<sup>1</sup> Solar energy is an important resource because of its inexhaustibility and pollution-free character.<sup>1,2</sup>

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) are devices that can convert sunlight to electricity by a photovoltaic effect, theoretically exceeding the Shockley-Queisser limit.<sup>2</sup> Light harvesting is provided by the use of a semiconductor material with an ideal sensitizer, which can absorb the light and eject electrons to an excited state (lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) level; Figure 1).<sup>3,4</sup> The use of an electrolyte is necessary to intermediate the charges and allow an electron flow.<sup>5-7</sup>

The most promising method for light conversion in DSSCs is via nanocrystalline  $TiO_2$ , sensitized with ruthenium complexes, such as *cis*-[Ru (2,2'-bipyridil4,4'-dicarboxylic acid)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (N3) and  $(Bu_4N)_2[Ru$  (2,2'-bypiridil-4,4'-dicarboxylic acid)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (N719). However, these molecules have a high cost that gives impetus to the search for lower-cost materials such as natural dyes, containing flavonoids, as anthocyanins.<sup>7</sup>

Anthocyanins, present in a wide variety of flowers and fruits, have auxochrome groups such as COOH and OH that absorb light in a visible energy range from sunlight, in a less efficient way when compared with ruthenium-based dyes, but the cost can make their use viable.<sup>5</sup> Energy conversion is promoted by the charge carriers, and the operational principle of DSSCs has important characteristics.

The generation and separation of charge carriers produce voltage and current in these devices, under solar illumination.<sup>6</sup> Electron transport in nanocrystalline oxide can be limited by the reaction of the  $I_3$ - before reaching the substrate or returning to the LUMO state, as depicted in Figure 1 (reactions 6-8).<sup>8</sup> These reactions are known as recombination reactions, and they decrease the device solar energy efficiency.<sup>9</sup>

The key of the efficiency cell is the competition between reactions 3 and 7 (Figure 1). In reaction 3, the electrons

<sup>\*</sup>e-mail: prprodrigues@gmail.com