

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA-PPGQ
Associação UEL – UEPG - UNICENTRO

Letícia Fernanda Gonçalves Larsson

**Análise do comportamento eletroquímico de 2-Mercaptobenzotiazol em
Célula Solar Sensibilizada por corante**

GUARAPUAVA

2024

LETÍCIA FERNANDA GONÇALVES LARSSON

Análise do comportamento eletroquímico de 2 Mercaptobenzotiazol em Célula Solar Sensibilizada por corante

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Doutor em Química, no curso de Pós-Graduação em Química, doutorado Associado UEL/ UEPG/ UNICENTRO.

Orientador: Doutor Paulo Rogério Pinto
Rodrigues

GUARAPUAVA

2024

Catálogo na Publicação
Rede de Bibliotecas da Unicentro

Larsson, Letícia Fernanda Gonçalves

L334a

Análise do comportamento eletroquímico de 2-Mercaptobenzotiazol em
Célula Solar Sensibilizada por corante / Letícia Fernanda Gonçalves
Larsson. -- Guarapuava, 2024.
xiv, 82 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste em
Associação Ampla com UEL/UEPG, Programa de Pós-Graduação em
Química. Área de concentração: Química, 2024.

Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Banca Examinadora: Everson do Prado Banczek, Eryza Guimarães de
Castro, Henrique de Santana, César Augusto Dartora

Bibliografia

1. Coadsorvente. 2. Recombinação eletrônica. 3. Energia solar. I. Título. II.
Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 540

LETÍCIA FERNANDA GONÇALVES LARSSON

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE 2 – MERCAPTOBENZOTIAZOL EM CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE.

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, para a obtenção do título de Doutor.

Aprovado em 27 de fevereiro de 2024.

Prof. Dr. Everson do Prado Banczek (UNICENTRO)

Prof^ª. Dr^ª. Eryza Guimarães de Castro (UNICENTRO)

Prof. Dr. Henrique de Santana (UEL)

Prof. Dr. César Augusto Dartora (UFPR)

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues (Orientador)

GUARAPUAVA-PR

2024



ePROTOCOLO

Correspondência Interna 004/2024. Documento: Folhaderosto.pdf.

Assinatura Avançada realizada por: Eryza Guimaraes de Castro (XXX.294.729-XX) em 28/02/2024 11:13, Henrique de Santana (XXX.438.259-XX)

em 28/02/2024 11:40 Local: UEL/CCE/QUI, Paulo Rogerio Pinto Rodrigues (XXX.659.059-XX) em 01/03/2024 16:44 Local: UNICE/DEQ.

Assinatura Simples realizada por: Cesar Augusto Dartora (XXX.197.730-XX) em 28/02/2024 15:50, Everson do Prado Banczek (XXX.527.539-XX)

em 28/02/2024 17:01 Local: CIDADAO.

Inserido ao documento 760.652 por: Eryza Guimaraes de Castro em: 28/02/2024 11:11.



Documento assinado nos termos do Art. 38 do Decreto Estadual nº 7304/2021.

A autenticidade deste documento pode ser validada no endereço:
<https://www.eprotocolo.pr.gov.br/spiweb/validarDocumento> com o código:
27fceaef416d6736298a441a94c42aef.

Tudo o que fizerem, façam de todo coração, como para o Senhor, e não para os homens, sabendo que receberão do Senhor a recompensa da herança; É a Cristo, o Senhor, que vocês estão servindo.

Colossenses 3:23-24

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me proporcionou esse e mais tantos sonhos vividos. A Ele eu dedico não só essa Tese, mas também a minha vida.

Ao professor Dr. Paulo R. P. Rodrigues que me direcionou nestes quatro anos de trabalho e me deu conselhos valiosos, que acreditou em mim mais do que eu mesma. Sua vida é uma inspiração.

A minha família Eric e Elenice por todo o apoio e amor. Pela paciência, cuidado e dedicação. Obrigada!

Aos meus amigos de laboratório Eduarda, Giovanna, Sara, Rafael e principalmente ao Gideã e a Ana. Obrigada por cada momento, risada, choro, conselho, torcida. Vocês são essenciais e me ensinaram mais do que qualquer faculdade poderia ensinar! Vou sentir saudade todos os dias.

Ao professor Dr. Everson e ao professor Dr. Maico por toda ajuda com equipamentos e discussão de resultados.

Aos meus amigos de vida, de igreja (Lê, Naty, Ny, Tata, Ray, Karina e Dheny) e de escritório, principalmente ao Paulo pelas conversas intermináveis e conselhos de sempre.

Ao GPEL.

A UNICENTRO pelos 10 anos de ensino.

A CAPES pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

As Agências de Fomento Araucária, CNPq e FINEP pelo suporte a pesquisa.

E todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

RESUMO

LARSSON, L. F. G. **Análise do comportamento eletroquímico de 2 Mercaptobenzotiazol em Célula Solar Sensibilizada por corante.** Tese de Doutorado em Química, Físico Química, Eletroquímica, Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava – PR, Brasil, 2024.

As células solares sensibilizadas por corantes (CSSC) são dispositivos pertencentes a classe de terceira geração e tem demonstrado um aumento constante na eficiência de conversão de energia. Porém, um dos problemas encontrados para esses dispositivos são as reações de recombinação eletrônica, e podem ser entendidos como processos entre o elétron da banda de condução do TiO_2 e eletrólito, que impedem o transporte de elétrons no circuito elétrico, consequentemente diminuindo a eficiência da célula. Materiais capazes de se ancorar a superfície do óxido semiconductor, conhecidos como coadsorventes tem sido empregues em CSSC com o objetivo de promover o bloqueio entre óxido e eletrólito. O 2-Mercaptobenzotiazol (2-MBT), utilizado como inibidor de corrosão, possui em sua estrutura átomos de enxofre capazes de se coordenar formando complexos hidrofóbicos, possibilitando, portanto, a formação de um filme protetor na célula. O principal objetivo deste trabalho foi empregar o 2-MBT e avaliar seu desempenho como coadsorvente em CSSC. Foram realizadas variações como a concentração de 2-MBT, tipo de inserção e tempo de impregnação para determinar os melhores parâmetros de funcionamento da célula. As células compostas por eletrodo de trabalho ($\text{FTO}/\text{TiO}_2/2\text{-MBT}$) foram analisadas por curvas j-E, fotocronoamperometria, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), espectroscopia de foto-corrente (IMPS) e foto-voltagem com intensidade modulada (IMVS), extração de carga e a solução de corante e coadsorvente foram avaliadas por Espectroscopia UV/Visível. Os resultados mostraram que a adição 2-MBT na concentração de 2 mg mL^{-1} aumentou a densidade de corrente da célula de $9,7 \text{ mA cm}^{-2}$ para $11,4 \text{ mA cm}^{-2}$, promovendo um aumento de 20,5% da eficiência da célula quando comparada a célula convencional. Os testes eletroquímicos mostraram que a adição de 2-MBT em pequenas quantidades causou a diminuição da resistência elétrica da célula indicando que há adsorção em regiões espaçadas do TiO_2 não preenchidas pelo corante, promovendo uma desorganização da dupla camada elétrica que auxilia na injeção de elétrons da célula, provocando maiores densidades de corrente e indicando que a injeção e transporte de elétrons no dispositivo foi facilitada.

Palavras-chave: coadsorvente; recombinação eletrônica; energia solar.

ABSTRACT

LARSSON, L. F. G. **Analysis of the electrochemical behavior of 2-Mercaptobenzothiazole in Dye-Sensitized Solar Cell.** Chemistry Thesis, Physical Chemistry, Electrochemistry, State University of Midwest, Guarapuava – PR, Brasil, 2024.

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) are third-generation devices that have shown a steady increase in energy conversion efficiency. However, one of the problems encountered for these devices is electronic recombination reactions, which can be understood as processes between the electron from the conduction band of TiO_2 and the electrolyte, hindering electron transport in the electrical circuit, consequently reducing the cell's efficiency. Materials capable of anchoring to the surface of the semiconductor oxide, known as coadsorbents, have been employed in DSSCs with the aim of promoting blocking between oxide and electrolyte. 2-Mercaptobenzothiazole (2-MBT), used as a corrosion inhibitor, has sulfur atoms in its structure capable of coordinating to form hydrophobic complexes, thus enabling the formation of a protective film in the cell. The main objective of this work was to employ 2-MBT and evaluate its performance as a coadsorbent in DSSCs. Variations such as the concentration of 2-MBT, type of insertion, and impregnation time were carried out to determine the best cell operating parameters. Cells composed of working electrode (FTO/ TiO_2 /2-MBT) were analyzed by j-E curves, photocurrent chronopotentiometry, chronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), photocurrent spectroscopy (IMPS), and modulated intensity photo-voltage (IMVS). Charge extraction and the dye and coadsorbent solution were evaluated by UV/Visible spectroscopy. The results showed that the addition of 2-MBT at a concentration of 2 mg mL^{-1} increased the cell current density from 9.7 mA cm^{-2} to 11.4 mA cm^{-2} , promoting a 20.5% increase in cell efficiency compared to the conventional cell. Electrochemical tests showed that the addition of 2-MBT in small amounts caused a decrease in the electrical resistance of the cell, indicating adsorption in TiO_2 regions not filled by the dye, promoting disorganization of the electrical double layer that aids in electron injection from the cell, resulting in higher current densities, and indicating that the injection and transport of electrons in the device were facilitated.

Key words: Coadsorbent; charge recombination, solar energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz Energética Mundial 2021.....	5
Figura 2. Emissões e aquecimento esperado até 2100.	6
Figura 3. Funcionamento de uma célula solar de junção p/n	8
Figura 4. Gerações de células solares.	9
Figura 5. Representação das bandas de valência e de condução em materiais.....	13
Figura 6. Estrutura química dos complexos de rutênio. a) N3, b) N719 e c) black dye	15
Figura 7. Esquema de funcionamento de uma CSSC.....	18
Figura 8. Esquema das reações de recombinação das células solares sensibilizadas por corante	20
Figura 9. Representação esquemática da curva j-E para células solares.....	27
Figura 10. Preparação da pasta de TiO ₂	30
Figura 11. Montagem CSSC no formato sanduíche.....	33
Figura 12. Representação do simulador solar e da célula eletroquímica utilizada para as técnicas de curva de densidade de corrente x potencial e fotocronoamperometria. Medida realizada com lâmpada de Xenônio e potência incidente de 100 mW cm ⁻² ...	34
Figura 13. Representação da célula eletroquímica utilizada para as técnicas com intensidade modulada de luz, decaimento de potencial e EIE.	35
Figura 14. Fotocronoamperometria para as células de TiO ₂ com e sem corante N719 sob iluminação de 100 mW cm ⁻² em lâmpada de Xe, com interrupção da luz ligada e desligada no intervalo de 60 segundos.	36
Figura 15. Curva j-E obtida para as células solares de TiO ₂ sensibilizada com corante de rutênio N719 () e com a presença de 2-MBT ().	38
Figura 16. Espectro de UV-Vis para a solução de N719, 2-MBT e a mistura de ambos	39
Figura 17. Parâmetros fotovoltaicos para as células solares com diferentes concentrações de 2-mercaptobenzotiazol (0,0 a 10 mg mL ⁻¹).....	41
Figura 18. Diagramas de Nyquist para as células com diferentes concentrações de 2- MBT	42
Figura 19. Esquema do circuito equivalente da CSSC.....	45
Figura 20. Verificação da isoterma de Langmuir para o 2-MBT na interfase TiO ₂ /N719/eletrolito.	47

Figura 21. Cronoamperograma a sobretensão de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ para o fotoanodo de TiO_2 e adição de N719 e 2-MBT.....	48
Figura 22. Comparação entre adsorção do 2-MBT no dispositivo: sensibilização simultânea da placa de TiO_2 com mistura entre N719 e 2-MBT e adsorção da placa em soluções separadas.	50
Figura 23. Parâmetros fotovoltaicos para a célula de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de 2-MBT com variados tempos de impregnação.	51
Figura 24. Gráfico de uma extração de carga típico para CSSC.....	54
Figura 25. Variação da carga em função do tempo para as células de 12 e 24 horas de impregnação.....	55
Figura 26. Curvas obtidas para as CSSC de $1,0$ e $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de 2-MBT e TiO_2 impregnado com N719 como medida de referência. Período de incidência luminosa de 60 s com potência de 100 mW cm^{-2}	56
Figura 27. Diagrama tipo Nyquist para CSSC de $\text{TiO}_2/\text{N719}$, com a presença de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de 2-MBT.	57
Figura 28. Capacitância como função da frequência para as células de melhores resultados.....	58
Figura 29. Modelo de dupla camada elétrica segundo Helmholtz.....	59
Figura 30. Modelo de DCE de Gouy & Chapman.....	60
Figura 31. Modelo de DCE combinando a compacta e difusa	61
Figura 32. Modelo de DCE tripla de Grahame	62
Figura 33. Modelo Gouy (1910) & Chapman (1913) para CSSC a base de $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{N719}/\text{MBT}$	63
Figura 34. Capacitância como uma função da frequência para as células de 1 mg mL^{-1} e 10 mg mL^{-1}	64
Figura 35. Modelo STERN, para CSSC a base de $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{N719}/\text{MBT}$	65
Figura 36. Visão geral esquemática do mecanismo de passivação 2-MBT na superfície de TiO_2	66
Figura 37. Curva de decaimento de carga x tempo para as células de TiO_2 com adição de 2-MBT.	67
Figura 38. Diagrama tipo Bode obtidos por medidas de espectroscopia de fotovoltagem com intensidade modulada (IMVS) para CSSC com inserção de 2-MBT.....	68

Figura 39. Diagrama tipo Bode obtidos por medidas de espectroscopia de fotocorrente com intensidade modulada (IMPS) para células sensibilizadas por N719 + 2-MBT.	69
Figura 40. Dados extraídos de IMPS e IMVS para os respectivos tempos de reação.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estado da arte da aplicação de coadsorventes em CSSC.....	24
Tabela 2. Estrutura e propriedades físico-químicas do 2-mercaptobenzotiazol.	25
Tabela 3. Variáveis para a inserção de 2-Mercaptobenzotiazol na célula solar.....	32
Tabela 4. Resistências da célula solar obtidas pelo diagrama de Nyquist.....	46
Tabela 5. Parâmetros fotovoltaicos para as células de 2-MBT com variação de tempo de impregnação.....	53
Tabela 6. Tempo de coleta e tempo de vida eletrônico extraído das curvas de IMVS e IMPS.	70

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CE – Contra eletrodo

C_{DCE} – Capacitância da dupla camada elétrica

CO₂ – Dióxido de carbono

CSSC – Célula solar sensibilizada por corante (*Dye Sensitized Solar Cell*)

E_{ca} – Potencial de Circuito Aberto

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

FF – Fator de forma (*fill factor*)

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor (*Fluor-doped Tin Oxide*)

HOMO – Orbital ocupado de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

IEA – Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency*)

IMPS – Espectroscopia de Fotocorrente com Intensidade Modulada (*Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy*)

IMVS – Espectroscopia de Fotovoltagem com Intensidade Modulada (*Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy*)

j-V – Técnica de densidade de corrente *versus* potencial

j_{cc} – densidade de corrente de curto circuito

LUMO – orbital ocupado de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

2-MBT – 2-Mercaptobenzotiazol

η – Eficiência de conversão de energia

Pt – Platina

$P_{m\acute{a}x}$ – Potência máxima

R_{CE} – Resistência do contra eletrodo

R_{WE} – Resistência do eletrodo de trabalho

SnO_2 – Dióxido de estanho

τ_d – Tempo de transição eletrônico

τ_e – Tempo de vida eletrônico

TiO_2 - Dióxido de titânio

$E_{m\acute{a}x}$ – Tensão máxima

TW – Tera Watts

UV-Vis – Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo Geral.....	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	5
3.1 Perspectivas atuais e energia renovável.....	5
3.2 Célula Solar	7
3.2.1 Células solares de primeira geração.....	9
3.2.2 Células solares de segunda geração.....	10
3.2.3 Células solares de terceira geração.....	10
3.3 Célula solar sensibilizada por corante (CSSC)	11
3.4 Componentes da célula solar: Fotoanodo.....	11
3.4.1 Dióxido de titânio (TiO ₂).....	11
3.4.2 Corante sensibilizador	14
3.4.3 Contra eletrodo	16
3.4.4 Eletrólito.....	16
3.5 Princípio de funcionamento de uma CSSC.....	17
3.6 Recombinação eletrônica.....	19
3.7 Coadsorventes em CSSC	22
3.8 2-Mercaptobenzotiazol.....	25
3.9 Caracterização de células solares	25
4. METODOLOGIA	30
1. Limpeza do substrato	30
2. Preparo do filme de TiO ₂	30
3. Sensibilização dos filmes.....	31
4. Contra eletrodo	31
5. Eletrólito.....	31
6. Inserção de 2-MBT	32
7. Caracterização do coadsorvente	33
8. Caracterização do filme de fotoanodo	Erro! Indicador não definido.
9. Montagem da célula solar.....	33
4.10 Técnicas de caracterização Eletroquímica.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36

5.1	Avaliação dos parâmetros fotovoltaicos da célula.....	36
5.2	Inserção de 2-MBT e funcionamento da célula.....	37
5.3	Espectroscopia UV-Vis	39
5.4	Variação da concentração de coadsorvente	40
5.5	Sensibilização da célula.....	49
5.6	Tempo de impregnação	51
5.7	Caracterização eletroquímica da célula solar	56
6	CONCLUSÕES	73
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
8	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	Erro! Indicador não definido.

1. INTRODUÇÃO

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), apesar da Pandemia de Covid-19 induzir uma queda significativa nas emissões de CO₂, a rápida recuperação econômica, associada ao constante avanço tecnológico e ao crescimento populacional intensificaram a urgência por fontes energéticas renováveis, pois em 2021 houve um aumento de 6% no consumo de eletricidade e como consequência, as emissões de CO₂ provenientes da geração de energia aumentaram em 2,1 bilhões de toneladas, totalizando 36,3 bilhões de toneladas emitidos ao ano, superando níveis históricos (IEA, 2022; ZHANG, *et al*, 2022).

Provenientes de recursos naturais, as fontes de energia renovável são sustentáveis, não poluentes e possuem ciclo de renovação em curta escala de tempo. Entre elas estão a energia eólica, biomassa e solar. A energia solar, considerada fonte inesgotável de energia, é uma excelente alternativa energética em relação aos combustíveis fósseis pois não produz nenhum tipo de poluição ou ruído, além de poder ser utilizada como fonte de energia térmica e elétrica (VITORETI *et al*, 2017).

Os dispositivos fotovoltaicos convertem a energia solar diretamente em energia elétrica sob iluminação. O progresso em relação a estes dispositivos permitiu que eles sejam atualmente considerados como candidatos atraentes para pequena (residencial) e grande escala (usinas de energia). As células podem ser geralmente classificadas, de acordo com o material utilizado e são divididos em três categorias principais: i) inorgânico, ii) orgânico e iii) híbrido. (MANTHOU *et al*, 2015).

As células solares sensibilizadas por corante (CSSC) pertencem a terceira geração de dispositivos criados para a conversão de energia solar em elétrica. Criada por Grätzel e colaboradores (1991) com o objetivo de substituir as células de primeira geração de silício monocristalino, a CSSC apresenta baixo custo em relação as demais, facilidade de produção e elevada estabilidade. As CSSCs funcionam em ambientes fechados e/ou em condições de pouca luz, flexíveis, e sua eficiência é invariável para a temperatura de operação (VOUGIOUKALAKIS; *et al*, 2011).

As células solares são compostas por 2 fotoeletrodos depositados em substratos vítreos condutores (geralmente de SnO₂ dopado com flúor): o fotoanodo, formado por um óxido que promove o transporte de elétrons, sensibilizado por um

corante orgânico capaz de absorver energia solar e gerar pares elétron-buraco. O fotocátodo é composto por uma camada de catalisador depositado em FTO e em contato com as placas é colocado um eletrólito líquido ou polimérico, normalmente iodeto/triiodeto (I^-/I_3^-) responsável por promover a regeneração do corante (TRACTZ et al, 2020a).

O funcionamento da CSSC ocorre em cinco etapas, sendo elas: absorção da luz incidente, formação de portadores de carga, transporte e armazenamento em seus respectivos fotoeletrodos (TRINO, 2014). Ao longo dos anos, muitos estudos têm sido realizados para garantir o aperfeiçoamento dos dispositivos com uma elevada conversão eletrônica. Porém, os fatores limitantes das CSSC são as reações de recombinação eletrônica. Devido a recombinação, os elétrons deixam não atingem o contra eletrodo e por consequência, deixam de percorrer o circuito externo da célula e passam por três outras possíveis reações, causando minimização da transferência de corrente elétrica. (RODRIGUES, 2021).

Outro problema enfrentado pelas CSSC é a agregação intramolecular do corante na superfície do TiO_2 . Apesar de essencial para o desempenho solar, se não controlada, o excesso de moléculas coordenadas ao óxido aumenta a distância de difusão eletrônica e pode potencializar a reação de recombinação. Estudos recentes mostram que a ancoragem do fotoânodo por moléculas coadsorventes com ligação π deslocalizada ou com presença de heteroátomos (N, O ou S), promove a região de bloqueio da reação de recombinação entre TiO_2 e eletrólito na superfície celular (ALVAREZ et al, 2022; BUENE et al, 2020; RODRIGUES et al, 2021).

Os coadsorventes são em geral pequenas moléculas orgânicas anfifílicas que possuem grupos ancoradores em uma de suas extremidades, capazes de se ligar a superfície do óxido semiconductor. Uma das extremidades, a hidrofóbica atua como uma barreira entre o semiconductor e o eletrólito, impedindo que o elétron permeie a barreira até o eletrólito. Associado às moléculas do fotossensibilizador, proporcionam uma camada mais compacta quando comparado à superfície preenchida apenas por corante (MANTHOU et al, 2015; RODRIGUES et al, 2021).

O 2-Mercaptobenzotiazol (2-MBT), amplamente utilizado como inibidor de corrosão por sua capacidade de adsorção à interface metal-solução, pode existir em um tautômero, na forma tiol com o grupo (-SH) e a forma tiona (-NH). Quando a dupla

ligação está na forma tiol, o enxofre é capaz de ancorar-se ao TiO_2 com a formação de um complexo (YANG et al, 2008) e promover uma barreira protetora.

O 2-MBT e seus derivados estão presentes em diversas aplicações, e demonstraram propriedades surpreendentes como inibidores de corrosão e na indústria farmacêutica, como anti-inflamatório, antifúngico, etc (AZAM e SURES, 2012).

Este trabalho tem como especificidade estudar a inserção de 2-Mercaptobenzotiazol como molécula coadsorvente em célula solar sensibilizada por corante, e verificar sua influência nos parâmetros fotovoltaicos do dispositivo, visando diminuir a recombinação eletrônica da célula.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência da inserção de 2-Mercaptobenzotiazol (2-MBT) em célula solar sensibilizada por corante e sua influência no transporte de cargas.

2.2 Objetivos Específicos

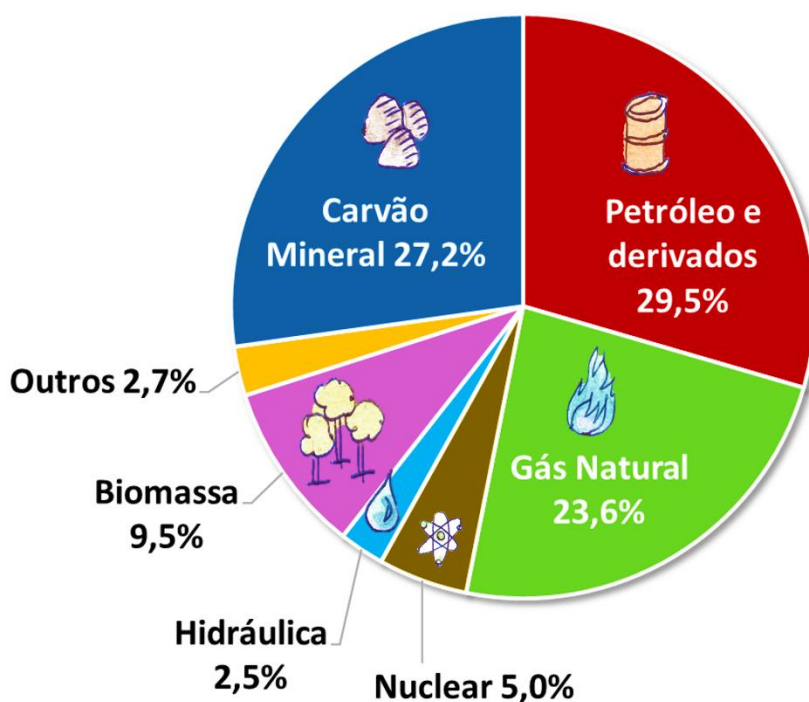
- Adicionar diferentes concentrações de 2-MBT em CSSC e avaliar a sua influência no transporte de cargas bem como na recombinação eletrônica;
- Aperfeiçoar os parâmetros fotovoltaicos por meio de alterações nos componentes da célula;
- Caracterizar o material e identificar o mecanismo de adsorção.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Perspectivas atuais e energia renovável

O consumo energético está intrinsecamente aliado ao crescimento populacional e o desenvolvimento dos países. Entre as várias formas de energia algumas se destacam no cenário mundial como as mais utilizadas, sendo divididas em dois grandes grupos (Figura 1), as não renováveis que se concentram em combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão mineral) e nuclear, e as renováveis que são os casos das energias hidráulica, eólica, geotérmica, biomassa e energia solar (BRUMMETT, 2004).

Figura 1. Matriz Energética Mundial 2021.



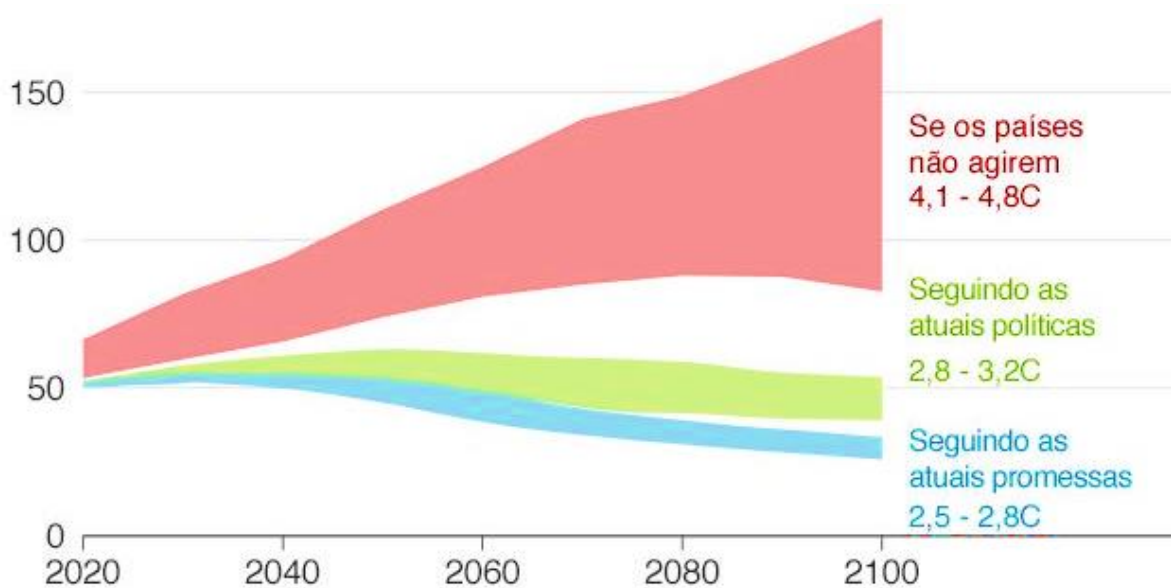
Fonte: IEA, 2023.

O uso de recursos não renováveis como fonte principal de energia tem acarretado extensos problemas ambientais e danos à saúde humana. O petróleo ainda é motivo de muitos conflitos entre países, principalmente os que dependem quase que exclusivamente dessa fonte energética e a queima do mesmo ocasiona a

liberação dos gases do efeito estufa, principal responsável pelo aquecimento global (TORRES, 2012).

Segundo a Agência Espacial Norte Americana (NASA), setembro de 2023 foi o mês mais quente já registrado na história do planeta, apresentando um acréscimo de 1,4°C na temperatura mundial de janeiro a setembro em relação ao período pré-industrial (1850-1900) (COPERNICUS, 2023). A partir desta situação e do crescimento tecnológico e populacional, surge a necessidade de intensificar a utilização de fontes renováveis que possam substituir o uso de combustíveis fósseis, e que sejam renováveis e não poluentes (OLIVEIRA, 2008). Na figura 2 estão representados os valores de aumento das emissões de CO₂ e o aquecimento global esperado até 2100.

Figura 2. Emissões e aquecimento esperado até 2100.



Fonte: Climate Action Tracker

Grande parte das energias primárias existentes é obtida indiretamente a partir do sol e a radiação proveniente deste é uma promissora fonte energética por não produzir ruídos nem qualquer tipo de poluição e por ser praticamente inesgotável. O sol emite cerca de 1021 J/h, sendo essa energia maior em uma hora que a quantidade que o mundo utiliza em um ano. A energia é emitida em todo o espectro solar, desde o ultravioleta ao infravermelho, encontrando-se a maior parte da radiação recebida na região do visível (WU et al, 2017).

O sol é a maior fonte de energia inesgotável, e duas vezes o consumo global de energia atual poderia ser fornecido cobrindo uma área equivalente a aproximadamente 1% da superfície da Terra com células solares com uma eficiência de coleta de 10%. Diante disso, o desenvolvimento de células solares de alta eficiência e baixo custo é essencial para a adoção em larga escala da energia solar como alternativa à energia não renovável (AL-AWANI, 2016).

A quantidade de energia solar que atinge a superfície do planeta é tão vasta que, em um ano, é cerca de duas vezes mais do que será obtido de todas as fontes não renováveis da Terra, como carvão, petróleo, gás natural e urânio extraído, combinadas. A energia solar pode ser utilizada como fonte de energia térmica e elétrica, sendo a elétrica obtida pelo efeito fotovoltaico através de células solares. A tecnologia fotovoltaica tem sido considerada a mais promissora entre todas as novas tecnologias de energia por ser abundante, limpa, segura e acessível (WU et al, 2017).

As matrizes renováveis são responsáveis por 83,79% de toda a matriz energética do Brasil, sendo que o ano de 2023 apresentou o maior aumento da geração solar da história, com um acréscimo de 3 Gigawatts. Entretanto, apesar de possuir um grande potencial para gerar eletricidade a partir do sol, estar localizado em uma região privilegiada onde o local menos ensolarado no Brasil é capaz de gerar mais eletricidade solar do que no local mais ensolarado da Alemanha, um dos líderes no uso da energia fotovoltaica, o país ainda possui pouca implementação deste tipo de energia, tendo apenas uma parcela de 2,7% na participação da matriz energética nacional somada a energia geotérmica e eólica (EPE, 2023).

3.2 Célula Solar

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez por Edmond Becquerel em 1839, quando o físico observou que certos materiais geram corrente elétrica quando expostos à luz e pode ser explicado como o desenvolvimento de uma fotovoltagem entre dois eletrodos de materiais diferentes imersos em uma solução eletrolítica quando incide sobre eles energia luminosa (VITORETI; *et al*, 2017).

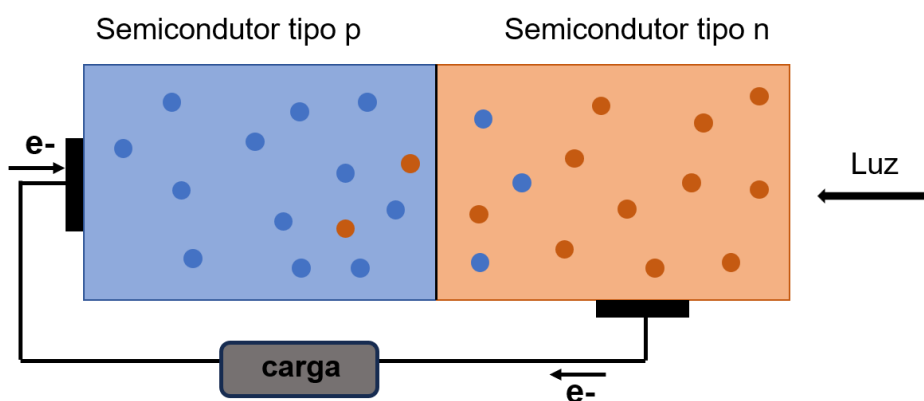
A geração de energia elétrica a partir da radiação solar acontece por dispositivos fotovoltaicos, que absorvem a luz visível a partir de uma camada ativa, ou seja, condutora de elétrons, promovendo a separação de cargas. Essas cargas

migram em direções opostas polarizando os eletrodos e gerando a corrente elétrica que alimenta os dispositivos eletrônicos (GUIMARÃES et al, 2017).

Em 1883 Charles Fritts criou a primeira célula fotovoltaica utilizando selênio como semicondutor revestido com uma fina película de ouro para formar as junções e a célula obteve 1% de eficiência energética. A primeira célula solar a apresentar um valor satisfatório de eficiência foi com Chapin e colaboradores em 1954, utilizando silício. Desde então, o aprimoramento da composição e arquitetura resultaram em capacidades de conversão cada vez melhores, de modo que os dispositivos atualmente comercializados apresentam eficiência entre 20-25% (MATTOS, 2023).

As células solares (Figura 3) são constituídas por um material com características intermediárias entre um isolante e um condutor e para que este material seja capaz de gerar corrente elétrica, torna-se necessário acrescentar elementos (dopantes) com excesso (tipo n) ou deficiência de elétrons (tipo p). Os dispositivos são formados por uma junção p/n, onde separadamente, ambas são eletricamente neutras, mas ao serem unidas, um campo elétrico é criado devido aos elétrons livres do semicondutor tipo n que ocupam os vazios da estrutura do semicondutor tipo p (MAIA, 2017).

Figura 3. Funcionamento de uma célula solar de junção p/n



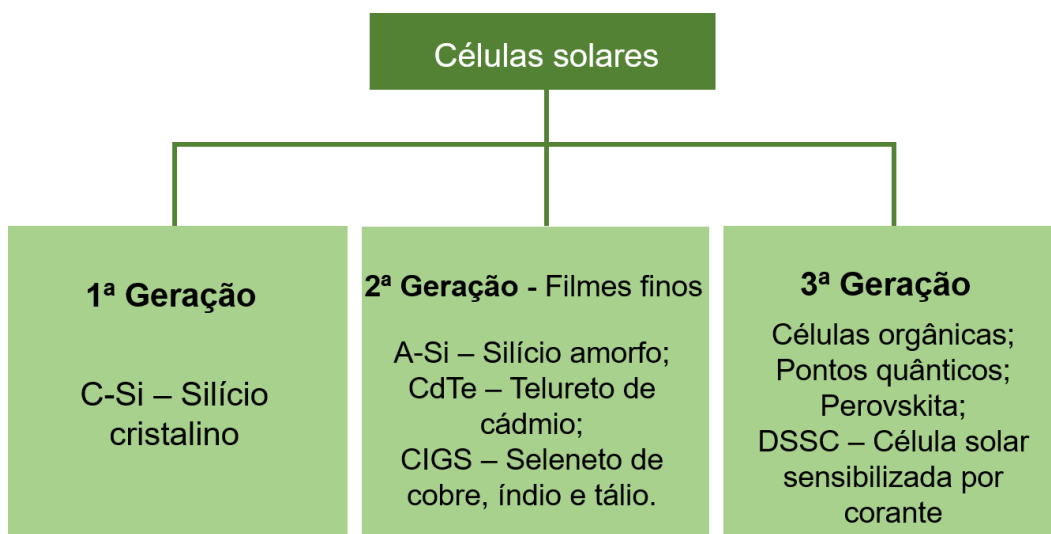
Fonte: (O autor, 2024).

Ao incidir luz sobre a célula fotovoltaica, os fótons se chocam com outros elétrons da estrutura do metal fornecendo-lhes energia e transformando-os em condutores. Devido ao campo elétrico gerado pela junção p/n, os elétrons são orientados e fluem da camada “p” para a camada “n”, formando o efeito fotovoltaico.

Para coletar a eletricidade gerada, utilizam-se filamentos condutores conectados em cada lado das células, que fecham o circuito, tornando a eletricidade gerada aproveitável (BRITO, 2014).

As células solares são divididas em 3 classes de dispositivos (figura 4) e foram criadas buscando três principais objetivos: alta eficiência, baixo custo de produção e estabilidade.

Figura 4. Gerações de células solares.



Fonte: (O autor, 2024).

3.2.1 Células solares de primeira geração

As células solares são dispositivos fotovoltaicos que geram corrente elétrica a partir da absorção da luz do Sol e podem ser classificadas em três gerações conforme demonstrado pela figura 4. A primeira geração baseia-se na utilização de silício monocristalino como camada ativa e oferece eficiência de conversão de energia para uso comercial, em torno de 15%–20%. Recebeu esse nome por se tratar da primeira tecnologia a ser comercializada em 1950 e até os dias atuais corresponde a maior parcela no mercado de células solares sendo responsável pela produção de cerca de 90% dos dispositivos fotovoltaicos (BOGDANOV et al, 2019).

A escolha pelo semicondutor de silício se deve pela abundância na crosta terrestre, atoxicidade e facilidade de dopagem. Porém, a necessidade de produzir bastões cilíndricos de elevada pureza e poucos defeitos estruturais tornam o processo de produção da célula oneroso. Ademais, estes sistemas apresentam uma limitação

de conversão energética, chamado de limite de Shockley e Queisser, que demonstram que a eficiência máxima a ser atingida para estes dispositivos é de 30% (TRACTZ et al, 2020).

3.2.2 Células solares de segunda geração

A segunda e terceira geração de células solares surgiram com o intuito de substituir as de silício cristalino, alcançando maiores valores de eficiência e com custo mais baixo de produção. Os dispositivos de segunda geração são conhecidos como filmes finos e assim como a primeira geração utilizam materiais inorgânicos como camada ativa, como as CIGS (cobre, índio, gálio, selênio), CdTe (telureto de cádmio), silício amorfo. Essa denominação é dada a tecnologias fotovoltaicas que empregam materiais com espessura de aproximadamente 1 micrômetros. (TRACTZ et al, 2020).

As células solares de filmes finos aplicam materiais ativos entre duas folhas de vidro, oferecendo potencial para redução de custos no processo de fabricação devido à economia de material, processos de baixa temperatura e automação elevada na produção em série, especialmente em células flexíveis. No entanto, possuem estabilidade limitada e por conta disso resultaram em uma pequena participação de mercado (inferior a 12%) (WU et al, 2017).

3.2.3 Células solares de terceira geração

A terceira geração são as células solares baseadas em polímeros conjugados (orgânicas), células de pontos quânticos, perovskitas, sensibilizadas por corante e híbridas orgânico-inorgânico. As tecnologias que pertencem à terceira geração possuem como principal objetivo potencializar a eficiência de conversão e reduzir o custo de fabricação. Pode-se considerar que células solares de terceira geração ainda estão em seus estágios iniciais de desenvolvimento (GROSSIORD et al, 2012).

As células solares sensibilizadas por corantes se destacam em relação às demais em condições de luz difusa e altas temperaturas, além de se basearem em matérias primas abundantes e de baixo custo.

3.3 Célula solar sensibilizada por corante (CSSC)

A primeira conversão de energia solar em elétrica por CSSC foi realizada em 1972 por Tributsch e colaboradores, utilizando eletrodos de óxido de zinco e clorofila como corante sensibilizador. Porém, apenas em 1991 Grätzel e colaboradores no Laboratório de Fotônica e Interfaces na École Polytechnique Fédérale de Lausanne, na Suíça, desenvolveram uma célula solar com eletrodos nanoestruturados de TiO_2 e corantes baseados em complexos de rutênio e atingiram eficiências de 7% (DIAS, 2020).

As CSSC diferem de outros dispositivos de células solares em sua construção básica e nos processos físicos por trás de sua operação. Ao contrário dos dispositivos de células solares de primeira e segunda geração, que são baseados em materiais semicondutores de estado sólido, o arranjo típico de CSSC combina fases líquidas e sólidas (AL-ALWANI et al, 2016).

Comparadas com as demais, as células solares sensibilizadas por corante (CSSC) tem baixo custo e facilidade de produção, podem usar substratos flexíveis e estão disponíveis em cores, formatos e níveis de transparência distintos, permitindo sua incorporação em designs arquitetônicos ou em diferentes produtos, bom desempenho em condições de luz artificial em ambientes fechados, tornando-as muito atraentes em alguns campos de aplicação e como produtos eletrônicos portáteis (ZHANG^a et al, 2022).

Desde as primeiras células produzidas, o objetivo tem sido aprimorar a eficiência dos dispositivos, alterando os componentes da célula. A melhor eficiência atingida até então para as CSSC é de 13,0 % alcançado em 2014 por Mathew e colaboradores, utilizando compostos porfirínicos e eletrólito contendo cobalto (MATHEW, 2014).

3.4 Componentes da célula solar sensibilizada por corante: Fotoanodo

3.4.1 Dióxido de titânio (TiO_2)

Em uma célula solar sensibilizada por corante, o fotoanodo é formado por um material semicondutor e um corante. O semicondutor pode ser explicado como um

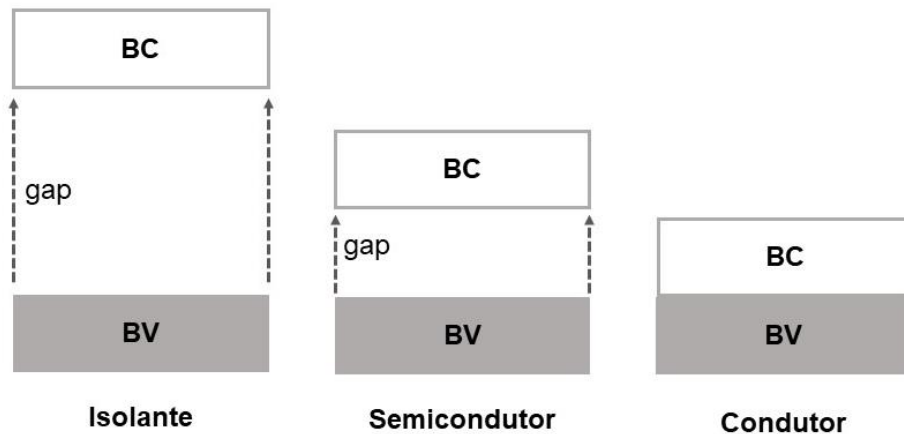
material que possui distância energética entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) entre 2,0 e 4,0 eV e possui a função de receber os elétrons provenientes da foto-excitação do corante (VITORETI, et al; 2017).

Na Teoria de bandas, três diferentes materiais podem ser classificados: materiais isolantes, semicondutores e condutores eletrônicos. A diferença entre eles está na distância entre as bandas e a quantidade de energia necessária para um elétron ser injetado da banda de valência para a banda de condução. Considerando um material sólido composto por átomos, estes possuem elétrons que estão alocados em níveis mais baixos de energia. O nível mais baixo desocupado de energia é denominado LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), e o nível energético de mais alta energia ocupado é chamado de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) (VITORETI, et al; 2017).

No momento em que os átomos se combinam em moléculas, e conseqüentemente, a estrutura cristalina do semicondutor, os estados energéticos se sobrepõem formando bandas de valência e de condução, e entre elas um estado proibido de energia. A banda de valência é totalmente ou parcialmente preenchida por elétrons, enquanto que a banda de condução é a banda vazia acima da BV, para onde os elétrons são excitados quando recebem energia (VIOMAR, 2018).

Em materiais condutores a banda de valência e a banda de condução são sobrepostas, portanto, os elétrons passam de uma banda para a outra com facilidade. Para os materiais isolantes há uma distância (gap) superior a 4,0 eV, esta barreira é tão elevada que o elétron precisa de grande energia para superar a BV, se tornando então não condutor. O gap em materiais condutores, semicondutores e isolantes é representado na Figura 5.

Figura 5. Representação das bandas de valência e de condução em materiais.



Fonte: (O autor, 2023)

O TiO_2 é o óxido semicondutor mais utilizado em célula solar. Se trata de um semicondutor polimorfo que se apresenta em três diferentes estruturas cristalinas: anatase, rutilo e broquita. A estrutura rutilo é estável termodinamicamente, sendo as demais metaestáveis e podem ser convertidas com aumento de temperatura. Porém, a fase anatase é a mais utilizada em sistemas fotovoltaicos por possuir maior área superficial, e posição de bandas de condução e valência sobrepostas para que haja facilidade de transferência eletrônica (TRACTZ, *et al*; 2020).

O Dióxido de Titânio vem sendo empregado em diversas áreas como a fotocatalise, que pode ser produzido em escala micrométrica ou nanométrica, de forma particulada ou de filmes finos com rotas sintéticas relativamente simples e de baixo custo. Possui atoxicidade, estabilidade química e alta atividade fotocatalítica. Partículas de TiO_2 em escala manométrica fornecem uma elevada área superficial (Aiempanakit et al, 2022).

Apesar de suas variadas características, há duas principais barreiras que dificultam o uso do TiO_2 , o amplo bandgap (3,2 eV) que limita sua utilização de luz visível e a rápida recombinação de pares de elétron-buraco foto gerados. Portanto, com o objetivo de aprimorar a eficiência do fotoanodo, estratégias são desenvolvidas, como dopagens e inserção de moléculas orgânicas capazes de se adsorver na superfície do óxido e reduzir a recombinação de elétrons dentro da célula solar (LIU, et al; 2016). A recombinação de elétrons pode ser explicada como reações internas

indesejadas que acontecem entre os elétrons provenientes do sensibilizador e lacunas formadas no processo de doação de carga.

3.4.2 *Corante sensibilizador*

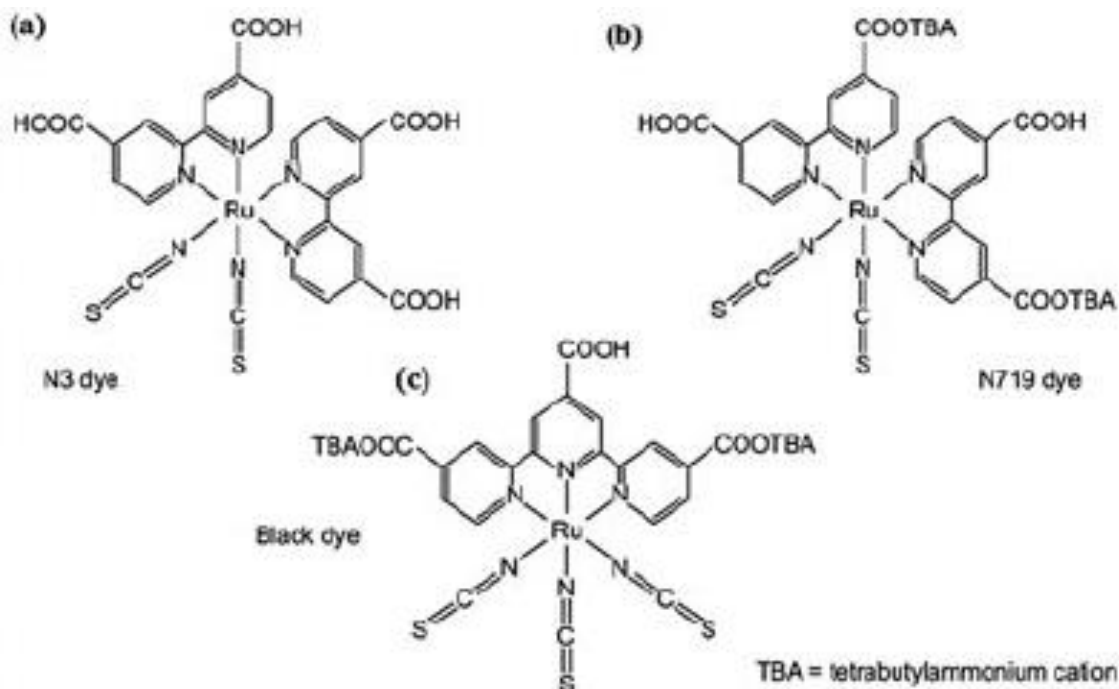
O segundo componente do fotoanodo é responsável por ser o portador de cargas da célula solar. A adição das moléculas de corante adsorvente na superfície de nanopartículas semicondutoras de óxido metálico, é crucial para iniciar uma corrente elétrica por meio da transferência de elétrons do corante na banda de condução do óxido metálico (ZHANG e COLE, 2015).

Uma CSSC apresenta três etapas importantes para converter a luz solar em energia elétrica: depende da fotoexcitação visível dos corantes, proporcionando uma transferência de elétrons para a banda de condução do óxido semicondutor (TiO_2), seguida pela regeneração das moléculas de corante oxidadas pela doação de elétrons do casal redox no eletrólito, e por fim a migração do elétron através da carga externa para completar o circuito (SHALINI, et al; 2016).

Para um corante ser efetivo em um dispositivo, é necessário que apresente propriedades como: ampla absorção na região do espectro eletromagnético, estabilidade química dos níveis apropriados de orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO) e orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) para injeção eficaz de carga no semicondutor, e regeneração do corante a partir do eletrólito, altos coeficientes de extinção molar na região visível e no infravermelho próximo para captação de luz, boa fotoestabilidade, presença de grupos ancoradores, como o ácido carboxílico (COOH), COOTBA (TBA= ânion de tetrabutylamônio), tiocianato (SCN), etc., capazes de se ancorarem sobre o óxido e permitir o transporte eletrônico e baixa recombinação de elétrons, que pode ser explicado como a formação de um par elétron buraco, para que o elétron excitado possa se mover em direção ao óxido antes de sofrer recombinação (TRACTZ, et al; 2020).

Os sensibilizadores baseados em complexos de rutênio (Figura 6) apresentam todas as características citadas anteriormente e em função disso, são os mais empregados em CSSC.

Figura 6. Estrutura química dos complexos de rutênio. a) N3, b) N719 e c) black dye



Fonte: (SHALINI et al, 2016)

As moléculas de corante podem ser montadas na superfície de um substrato de óxido metálico por meio de uma infinidade de mecanismos, incluindo ligação covalente, interação eletrostática, ligação de hidrogênio, interação hidrofóbica, forças de Van der Waals ou aprisionamento físico (ZHANG e COLE, 2015).

A natureza do grupo de ancoragem, bem como a intensidade do acoplamento da molécula de corante à superfície do semicondutor, influencia significativamente a eficiência da CSSC. O forte acoplamento do corante reduz a possibilidade de dessorção, melhora o ciclo de uso da célula solar e facilita a injeção de elétrons do estado(s) fotoexcitado do corante para a banda de condução do semicondutor (BISWAS, *et al*; 2016).

O processo de ancoragem do corante no óxido é normalmente realizado pela adição de um grupo de ancoragem, ou seja, um substituinte químico capaz de adsorver a molécula de corante na superfície do óxido metálico. Quando o filme de óxido semicondutor é exposto à solução do corante, o grupo de fixação do corante ajuda a formar uma camada monomolecular. Essa camada molecular garante uma alta probabilidade de relaxamento das moléculas excitadas do corante para a banda de condução do semicondutor por injeção de elétrons. Um grupo de ancoragem

comum é um grupo carboxilato que pode formar uma ligação éster com a superfície de TiO₂, permitindo uma comunicação eletrônica fácil (SHALINI, et al; 2016).

3.4.3 Contra eletrodo

O contra eletrodo é definido como um condutor elétrico sólido responsável pelo recebimento dos elétrons que estão percorrendo o circuito externo, onde ocorre a redução e finalização do ciclo. Na célula solar sensibilizada por corante, o contra eletrodo, também chamado de cátodo, possui três funções: 1) Catalisador, promovendo a coleta de elétrons e redução do eletrólito oxidado. 2) Como um eletrodo positivo, onde os elétrons do circuito externo são recebidos e voltam a “circular” pela célula; 3) Refletir para a célula a luz não absorvida e aumentar a utilização da luz solar (WU *et al*, 2017).

A platina é o material mais utilizado na produção do cátodo em CSSC, desde as primeiras células produzidas por Grätzel, e apresenta todas as propriedades necessárias como alta condutividade, alta atividade catalítica, boa refletividade, elevada área superficial, alta estabilidade química e mecânica, elevada resistência à corrosão e nível de energia correspondente ao potencial redox do eletrólito (SARANYA, *et al*; 2015).

A preparação do contra eletrodo pode ser realizada de diferentes formas como por deposição eletroquímica, decomposição térmica, redução química, reação hidrotermal, polimerização *in situ*, etc. De acordo com a metodologia empregada é possível obter diferentes tamanhos de partículas, área superficial aprimorada e boa atividade catalítica e eletroquímica (WU *et al*, 2017). A deposição por via eletroquímica é amplamente utilizada em CE de células solares e garante uma superfície homogênea, elevada aderência ao TCO (*transparent conductive oxide*) e facilidade no controle da espessura (WU *et al*, 2017).

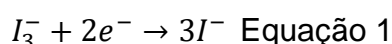
3.4.4 Eletrólito

O eletrólito é um dos principais componentes nas células solares, sua função é promover a condutividade iônica entre os eletrodos e regenerar o corante continuamente durante o funcionamento da célula. A eficiência do dispositivo depende diretamente da interação entre os eletrodos e o eletrólito e sua capacidade de realizar

o transporte de cargas. Um bom eletrólito precisa conter as seguintes características (WU^b, et al; 2015):

- Ser capaz de realizar o transporte de cargas entre o fotoanodo e o cátodo. No momento em que o elétron do corante é ejetado para a banda de condução do óxido, automaticamente deve ser reduzido a sua forma inicial. Portanto, o eletrólito deve ser escolhido de acordo com o potencial redox do corante;
- O eletrólito deve promover uma rápida difusão de portadores de carga e um bom contato interfacial entre a camada mesoporosa do óxido e o contra eletrodo;
- Possuir elevada estabilidade térmica, química, óptica e não provocar desorção e degradação do corante sensibilizado;
- Não apresentar absorção na região do visível pois, ao ser empregado um eletrólito que reage na luz visível, uma vez que este reaja na região de luz visível, o eletrólito poderá ser favorecido na reação de redução e impedir que o elétron percorra o circuito externo, aumentando as reações de recombinação eletrônica.

Os eletrólitos em CSSC podem ser classificados como líquidos, condutores sólidos e quasi-sólidos. Porém, o mais utilizado e com melhores resultados até então é a solução com par redox I_3^-/I^- . A tensão máxima gerada pela CSSC é determinada pela diferença entre o nível de Fermi do óxido e o potencial de redução do par redox do eletrólito. A redução de 2 elétrons é responsável por determinar a tensão máxima alcançável da célula, como demonstrado pela equação 1.



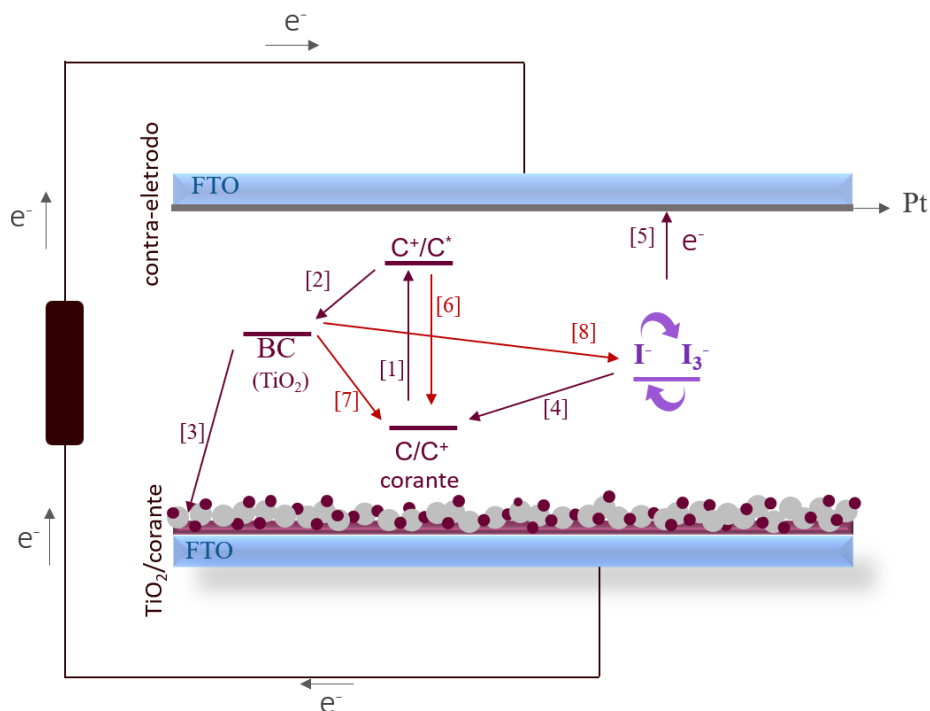
O eletrólito é responsável pela regeneração do corante, e a transferência de elétrons do iodeto para o corante oxidado C^+ ocorre com a formação de um complexo ($C \cdots I$). O complexo se dissocia na presença de um segundo íon iodeto, formando o corante em seu estado fundamental e $I_2^{\cdot-}$. Dois radicais de diiodeto se dissociam em triiodeto e iodeto (GONÇALVES, et al; 2008).

3.5 Princípio de funcionamento de uma CSSC

O funcionamento da CSSC ocorre em cinco etapas, sendo elas, absorção da luz incidente, formação de portadores de carga, transporte e armazenamento em seus

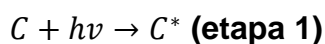
respectivos fotoeletrodos (TRINO, 2014; SONAI, 2015). O esquema de uma CSSC com irradiação contínua pode ser observado na figura 7.

Figura 7. Esquema de funcionamento de uma CSSC.

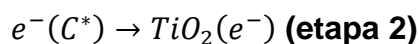


Fonte: (O autor, 2022)

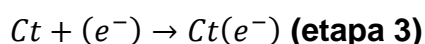
No instante que a radiação solar incide no dispositivo, os elétrons do orbital ocupado de mais alta energia, no estado fundamental HOMO (C) do corante absorvem energia ($h\nu$) em um processo chamado foto-excitação e são ejetados para o orbital molecular desocupado de menor energia LUMO (C^*) (HAGFELDT et al, 2010).



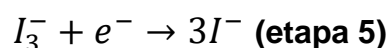
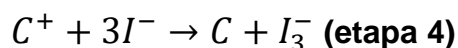
Na etapa 2, conhecido como injeção eletrônica, os elétrons do orbital LUMO (C^*) do corante são injetados na banda de condução (BC) do óxido semiconductor TiO_2 , oxidando a molécula do corante. Como demonstrado na etapa 2 (AL-ALWANI et al, 2016).



O elétron da BC do óxido semiconductor flui pelas partículas de TiO_2 por difusão e atinge o FTO, percorrendo o circuito externo da célula, na etapa chamada de transporte, e por fim é recebido no eletrodo positivo (cátodo) de platina (Ct). (WU et al, 2017).



No momento em que o elétron deixa orbital LUMO do corante, há a formação de um buraco, tornando a molécula oxidada. O eletrólito age ao se oxidar de I^{-} a I_3^{-} doando elétrons ao corante, o restaurando ao seu estado fundamental (etapa 4). Por fim, o eletrólito oxidado é regenerado pelo contraeletrodo de platina, completando circuito externo (etapa 5) (ZUMAHI et al, 2021).

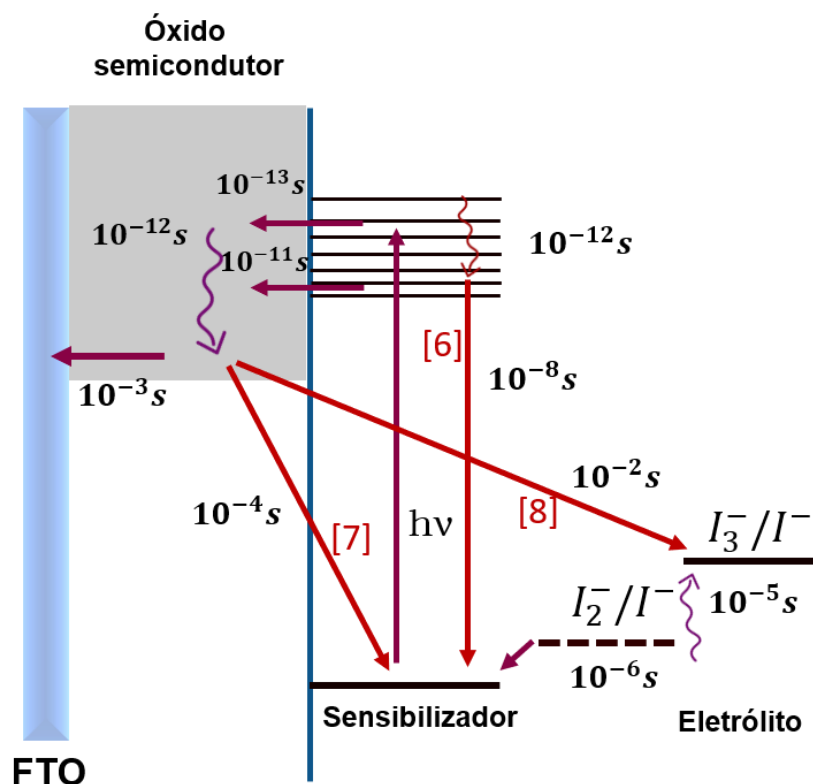


As fases de separação, transporte e coleta de elétrons promovem o funcionamento da célula, assim como a fase de geração de corrente elétrica.

3.6 Recombinação eletrônica

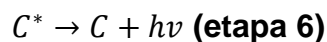
Além das 5 etapas reacionais, 3 outras possíveis reações designadas de etapas 6, 7 e 8, (Figura 8) denominam os processos de recombinação eletrônica, que limitam o funcionamento da célula (MÜLLER et al, 2021).

Figura 8. Esquema das reações de recombinação das células solares sensibilizadas por corante

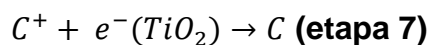


Fonte: (O autor, 2022)

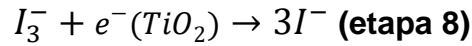
Na etapa 6, o elétron excitado no orbital LUMO do corante (C*) sofre um decaimento de energia emitindo um fóton e volta ao seu estado fundamental de energia (C) (O'REGAN e DURRANT, 2009).



Na etapa 7, o elétron injetado na banda de condução do TiO₂ reduz a espécie oxidada do corante.



A última etapa de recombinação acontece quando o elétron injetado na banda de condução recombina-se com a espécie oxidada do eletrólito.



Nestas três últimas etapas o elétron deixa de percorrer o circuito externo da célula, reduzindo o fluxo de corrente elétrica e por consequência afeta o seu desempenho de conversão energética (TRACTZ et al, 2020a).

A competição entre as taxas de transporte (k_{tr}) e os processos de recombinação (k_{rec}) definem a eficiência de coleta de carga (Φ_{col}) e conseqüentemente, a eficiência da célula.

$$\Phi_{col} = \frac{k_{tr}}{k_{tr}+k_{rec}} \text{ Equação 2}$$

Verifica-se na etapa 8, a transferência eletrônica para o I_3^- , sendo esta etapa a real responsável pela minimização da eficiência da célula. Esta diminuição da eficiência é devido as velocidades de transporte de carga ($10^{-3}s$) e de recombinação de elétrons ($10^{-2}s$) serem próximas e, competirem entre si, ocorrendo simultaneamente (LI et al, 2012).

Outro problema enfrentado pelas CSSC é a agregação intramolecular do corante na superfície do TiO_2 . Apesar de essencial para o desempenho solar, se não controlada, o excesso de moléculas coordenadas ao óxido aumenta a distância de difusão eletrônica e pode potencializar a reação de recombinação. Estudos recentes mostram que a ancoragem do fotoânodo por moléculas coadsorventes com ligação π deslocalizada ou com presença de heteroátomos (N, O ou S), promove a região de bloqueio da reação na superfície celular (ALVAREZ et al, 2022; BUENE et al, 2020; RODRIGUES et al, 2021).

3.7 Coadsorventes em CSSC

Como já se sabe, melhorar o desempenho das células solares sensibilizadas por corante é um projeto sistemático que envolve muitos fatores, incluindo eletrodo, eletrólito e sensibilizador, sendo o sensibilizador o componente central de estudos. Inserir moléculas que possam auxiliar no processo de doação de elétrons ou diminuam a recombinação podem aumentar significativamente a eficiência de conversão de energia na célula solar.

Em geral, coadsorventes são moléculas orgânicas anfífilas, onde há a presença de heteroátomos capazes de se ligar por pontos de coordenação à superfície da partícula de óxido semicondutor. Por apresentarem estruturas menores em relação ao corante utilizado, possuem a capacidade de se adsorver em regiões descobertas pelo corante e influenciar de diferentes formas no dispositivo (RODRIGUES *et al*, 2023):

- Impedimento físico das interações entre as moléculas sensibilizadoras vizinhas. Combinados com moléculas de corante, os coadsorventes formam uma monocamada mais compacta do que a camada de corante sozinha, bloqueando assim os locais vagos na superfície semicondutora (MANTHOU, *et al*; 2015).
- Passivação do material semicondutor, evitando a difusão do eletrólito até a superfície do óxido. A união de corante e coadsorvente gera uma camada mais compacta ao filme, e a região hidrofóbica da molécula atua bloqueando o contato entre TiO₂ e eletrólito oxidado, conseqüentemente, diminuindo a recombinação eletrônica (CISNEROS, *et al*; 2016).
- Os coadsorventes impedem também a degradação e a agregação entre as moléculas do corante (MANTHOU, *et al*; 2015).

O uso de coadsorventes em CSSC foi relatado pela primeira vez em 1993, quando Grätzel e Kay realizaram o estudo de células sensibilizadas por corantes naturais de clorofila e porfirina e notaram que a densidade de corrente e potencial da célula foram otimizados ao inserir derivados do ácido cólico (CA). Os melhores resultados obtidos até o presente momento são com a utilização do ácido quenodesoxicólico (AQDC), onde as células apresentaram um aperfeiçoamento de 10,3% KAY e GRÄTZEL, 1993; MANTHOU *et al*, 2015)

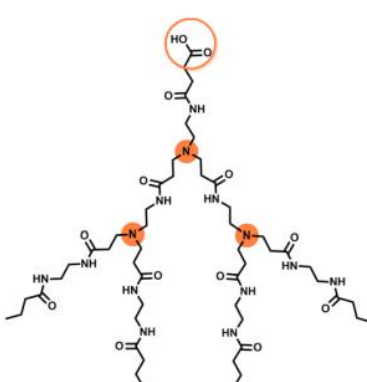
Em 2009, Grätzel e colaboradores utilizaram ácido hexadecilmalônico (HDMA) como coadsorvente em CSSC. O HDMA possui dois grupos carboxílicos disponíveis

para ancoragem na superfície do TiO_2 , sendo mais eficiente que os derivados do ácido córico. A combinação de HDMA com um corante de Ru anfílico forneceu uma barreira isolante mais eficiente contra a recombinação com o eletrólito em comparação com as CSSC que não utilizam HDMA. A obstrução desse processo redox indesejado resultou no aprimoramento da fotocorrente, fototensão e eficiência de conversão de energia das CSSC correspondentes. Utilizando HDMA, foram fabricados dispositivos estáveis a longo prazo com cerca de 7,3% de eficiência de conversão de energia pela primeira vez (MATSUYOSHI, et al; 2013).

Recentemente, a adição de poli(4-vinilpiridina) causou diminuição das reações de recombinação e aumento da injeção eletrônica na banda de condução do TiO_2 , que resultou em um aumento significativo na eficiência do dispositivo (RODRIGUES et al, 2021)

Na tabela 1 são sumarizados alguns trabalhos de utilização de coadsorventes em célula solar sensibilizada por corante.

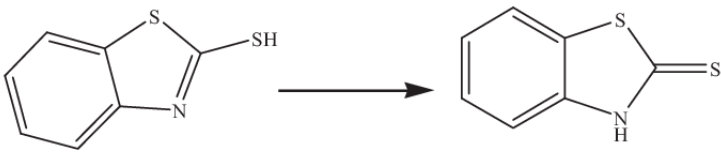
Tabela 1 - Estado da arte da aplicação de coadsorventes em CSSC

Coadsorvente	Aumento de Eficiência em relação à célula convencional	Referência
Ácido desoxicólico (DCA)	33%	(WANG, Z. S.; et al. 2007)
Ácido 3,3'-ditiopropiônico (DTA)	50%	(SAJI, V. S. e PYO, M., 2010)
Ácido 4-guanidinobutírico (GBA)	10%	(ZHANG, Z.; et al. 2005)
Ácido bismetoxifenilfosfinico (BMPP)	60%	(CISNEROS, R.; BELEY, M. and LAPICQUE, F. 2016)
Ácido cítrico	120%	(REYNAL, A.; e PALOMARES, E. 2009)
Ácido fenil malônico (PMA)	6%	(MATSUYOSHI, H.; et al. 2013)
mPEG-ácido succínico	24%	(LEE, Y. G.; et al. 2012)
5-(4-hexiloxifenil)tetrazol	8,6%	(DA SILVA, L.; e FREEMAN, H. 2019)
Ácido nicotínico	37,5%	(NGUYEN, P. T.; et al. 2017)
	7,50%	(XU, J; et al. 2013).

3.8 2-Mercaptobenzotiazol

O 2-mercaptobenzotiazol (2-MBT) é um composto heterocíclico organossulfurado que tem sido amplamente utilizado como acelerador no processo de vulcanização da borracha, bactericida e inibidor de corrosão. O 2-MBT e seus derivados podem processar sulfetos de maneira muito eficaz e são usados para coleta flutuante de metais pesados e minérios de ouro e prata (CEN et al, 2019). Sua estrutura e propriedades estão demonstradas na tabela 2.

Tabela 2. Estrutura e propriedades físico-químicas do 2-mercaptobenzotiazol.

Composto químico	2-Mercaptobenzotiazol
Estrutura química	
Fórmula química	$C_7H_5NS_2$
Peso molecular	167,25

Possui em sua estrutura átomos de N e S, e coexiste na forma do tautômero de tiol e tioamida. De acordo com a mudança da dupla ligação possui a capacidade de se coordenar formando complexos hidrofóbicos com muitos metais, como ferro, cobre, cobalto, níquel, sendo desta forma, amplamente utilizado inibidor de corrosão (FENG et al, 2006; KAZANSKI et al, 2012).

Além disso, com base na adsorção espontânea e orientação de moléculas com um grupo reativo ligado quimicamente ao substrato, o 2-MBT pode formar uma película protetora aderente a superfície de materiais (FENG et al, 2006; MARCONATO et al, 1998).

3.9 Caracterização de células solares

Algumas técnicas de caracterização permitem avaliar a qualidade de alguns dos constituintes da célula, sendo que o objetivo final de uma célula solar é produção de eletricidade. Uma célula solar se assemelha a um caso particular de um diodo, um

dispositivo elétrico que favorece a corrente a fluir numa direção, mas não no sentido oposto. Um diodo tem uma determinada característica que mostra a relação entre tensão aplicada e corrente produzida (RODRÍGUEZ *et al*, 2011).

Para caracterizar o desempenho do dispositivo utiliza-se a curva tensão-corrente, esta relação é conhecida como curva j-E do diodo e é pela expressa Equação 3 (NELSON, 2003).

$$J = J(V) \text{ Equação 3}$$

onde, J = densidade da corrente elétrica que atravessa o dispositivo;

E = potencial aplicado externamente.

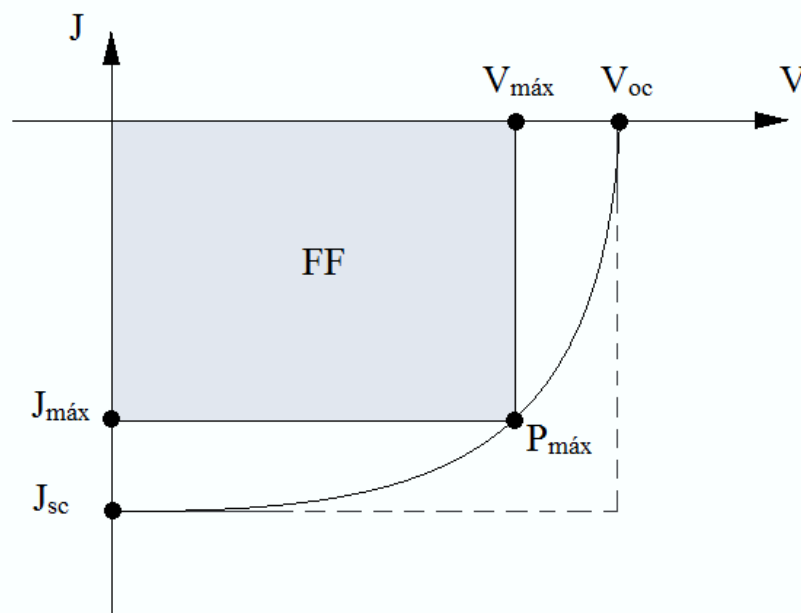
A partir da análise da curva j-E, são obtidas as principais características elétricas de uma célula, como a potência máxima que a célula é capaz de produzir a uma determinada carga. A curva representa os valores da corrente de saída de um conversor fotovoltaico, em função da tensão, para condições preestabelecidas de temperatura e radiação. A análise desta curva é de fundamental importância na caracterização de uma célula fotovoltaica, pois a partir dela é possível obter os principais parâmetros que determinam sua qualidade e desempenho (RODRÍGUEZ, 2011).

Os parâmetros que caracterizam a célula são:

- Potencial de circuito aberto (E_{ca});
- Corrente de curto circuito (J_{sc});
- Fator de preenchimento (*fill factor*, FF);
- Eficiência de conversão de energia (η).

A Figura 9 apresenta uma curva tensão-corrente típica de uma célula solar com indicação da corrente de curto-circuito (J_{sc}), da tensão de circuito aberto (E_{ca}) e do ponto de potência máxima ($P_{máx}$). A convenção de que a corrente produzida pela célula tem valor positivo é comum em células fotovoltaicas (CARNEIRO, 2010).

Figura 9. Representação esquemática da curva j-E para células solares.



Quando a corrente que flui aos terminais da célula é nula o valor registrado de tensão é designado por potencial de circuito aberto e a tensão neste caso é o valor máximo de potencial gerado pelo sistema, como se pode observar na curva tensão-corrente representada na Figura 9. Quando a tensão aplicada aos terminais da célula é nula a corrente produzida pela célula atinge o seu máximo (NELSON, 2003).

A corrente de curto-circuito está associada ao mecanismo de injeção de elétrons e ao transporte de carga dos portadores. Os materiais utilizados como transportadores de elétrons e buracos devem apresentar elevados valores de mobilidade de cargas e elevada pureza, para minimizar as perdas por recombinação das cargas em armadilhas/traps (GREG *et al*, 2001).

Numa célula ideal não há perda de corrente pelo aumento da tensão aplicada até atingir a tensão de circuito aberto, a corrente produzida é sempre a de curto-circuito. Assim a potência máxima produzida numa célula ideal ($P_{máx}$) é independente da tensão aplicada, sendo sempre a multiplicação da corrente de curto-circuito pela tensão de circuito aberto. No entanto, isto não é visto em uma célula real, acontece uma quebra na corrente produzida quando se aumenta a tensão aplicada. Este fator leva a um ponto em que a potência produzida pela célula é máxima ($P_{máx}$). A potência máxima, produzida pelo dispositivo é alcançada quando a resistência externa se iguala a resistência interna da célula solar, ou seja, o produto $j \times E$ é máximo. A este

ponto corresponde um valor de tensão ($E_{m\acute{a}x}$) e um valor de corrente ($J_{m\acute{a}x}$) que multiplicados permitem obter a pot\^encia m\acute{a}xima real da c\^elula. A pot\^encia m\acute{a}xima gerada ser\`a sempre inferior ao produto $j_{sc} \times E_{ca}$, justamente porque essas condi\~c\~oes de corrente m\acute{a}xima e potencial m\acute{a}ximo n\~ao podem ser satisfeitas simultaneamente (TAVASHI, 2009).

Outro par\^ametro que caracteriza o dispositivo \`e o fator de preenchimento (*fill factor*, FF), que corresponde \`a rela\~c\~ao entre a pot\^encia m\acute{a}xima gerada e a pot\^encia te\`orica, sendo esta \`ultima obtida pelo produto entre J_{sc} e E_{ca} , o FF define-se como a raz\~ao entre a pot\^encia m\acute{a}xima ideal e a pot\^encia m\acute{a}xima real da c\^elula (Equa\~c\~ao 4). Em um dispositivo ideal, $FF = 1$, $P_{m\acute{a}x}$ seria igual ao produto $E_{ca} \times J_{sc}$, dado pela \`area do maior ret\^angulo na Figura 10, e a curva j-E apresentaria uma forma mais retangular. No dispositivo real, $FF < 1$, pois existem perdas causadas por in\`umeros fatores, como a recombina\~c\~ao e resist\^encia nos contatos (FREITAS, 2009).

$$FF = \frac{J_{m\acute{a}x} \times E_{m\acute{a}x}}{E_{ca} \times J_{sc}} \text{ Equa\~c\~ao 4}$$

Quando se une aos eixos o ponto de pot\^encia m\acute{a}xima ideal obt\^em-se um ret\^angulo (linha tracejada), fazendo o mesmo para o ponto de pot\^encia m\acute{a}xima real obt\^em-se um segundo ret\^angulo com uma \`area menor que o primeiro. Na Figura 9 encontram-se representados estes dois ret\^angulos. A raz\~ao entre a \`area destes dois ret\^angulos \`e o fator de preenchimento (FF) (TAVASHI, 2009).

O par\^ametro mais importante na caracteriza\~c\~ao de uma c\^elula solar \`e a sua efici\^encia (η) (Equa\~c\~ao 5).

$$\eta = \left(\frac{J_{sc} \times E_{ca} \times FF}{I_0} \right) \times 100 \text{ Equa\~c\~ao 5}$$

onde I_0 \`e o fluxo de f\`otons irradiados, $I_0 = 100 \text{ mW cm}^{-2}$.

De acordo com a Equa\~c\~ao 5, a efici\^encia \`e determinada pela raz\~ao entre pot\^encia produzida pela c\^elula e a pot\^encia que incide sobre esta (I_0). A pot\^encia produzida

pela célula é a multiplicação do fator de preenchimento, com potencial de circuito aberto e com corrente de curto-circuito. Sendo que o objetivo principal de qualquer investigação em células solares é o aumento da eficiência, fato este que passa pelo aumento do fator de preenchimento, da tensão de circuito aberto e da corrente de curto-circuito (JENNINGS, 2008).

4. METODOLOGIA

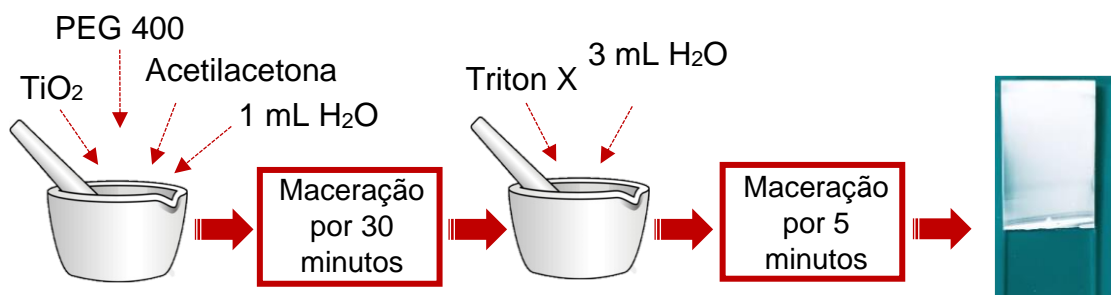
1. Limpeza do substrato

Para a montagem das células solares, foram utilizados substratos vítreos condutores de FTO (*Fluorine doped Tin Oxide*, Sigma Aldrich, $7\Omega/\text{sq}$). As placas de 2,5 cm x 2,5 cm foram colocadas em álcool etílico (PA) e deixadas em banho ultrassônico durante 10 minutos, e secas em jato de ar frio.

2. Preparo do filme de TiO_2

Para possibilitar a deposição do TiO_2 ao FTO, foi preparada uma pasta que consistiu em 3 g de TiO_2 comercial (Sigma Aldrich, tamanho de partícula < 25nm, metal traços de 99,7%), 1 mL de polietilenoglicol (PEG 400), 0,1 mL de acetilacetona (VETEC) 99,5%, 0,1 mL de Triton X e 4 mL de água ultrapura (PARUSSOLO, 2013). O esquema de produção da pasta é representado esquematicamente na Figura 10.

Figura 10. Preparação da pasta de TiO_2



Fonte: (O autor, 2022)

A deposição da emulsão em FTO foi realizada pela técnica de *doctor blading*, que consistiu em demarcar a área do substrato em $0,2\text{ cm}^2$ com o auxílio de uma fita adesiva transparente, uma gota de pasta foi colocada sob a placa e o espalhamento foi feito com um bastão cilíndrico de vidro. Após secagem parcial da pasta, a fita foi

retirada e as placas foram calcinadas em mufla a 450°C durante 30 minutos para a retirada da matéria orgânica.

3. Sensibilização dos filmes

Como sensibilizador da célula solar foi utilizado o corante comercial Di-tetrabutylamônio cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4' dicarboxilato)rutênio(II) (N719) com concentração de $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

As placas de FTO/TiO₂ foram imersas na solução de N719 durante um determinado período (6,12 e 24 horas como demonstrado na Tabela 2) e após foram lavadas com etanol e secas a temperatura ambiente.

4. Contra eletrodo

Foi utilizada platina eletrodepositada em FTO como contra eletrodo (fotocátodo), para sua produção, uma cela com três eletrodos foi montada (PLOWMAN e ABDELHAMID, 2014). O eletrodo de referência foi de Ag/AgCl, uma placa de platina de grande área como contra eletrodo e vidro semiconductor FTO como eletrodo de trabalho. O eletrólito utilizado foi uma solução de K₂PtCl₆ 6 mmol L⁻¹ em HCl 0,1 mol L⁻¹. Realizou-se a deposição por voltametria cíclica em quatro ciclos com intervalo de potencial de -0,5 a 0,5 V e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e o equipamento utilizado foi o Potenciostato *Autolab Metrohm*.

5. Eletrólito

A solução eletrolítica da CSSC foi preparada com o par redox iodeto/triiodeto (I⁻/I₃⁻), que consiste em uma solução contendo 0,5 mol L⁻¹ de terc-butilpiridina, 0,6 mol L⁻¹ de iodeto de tetrabutylamônio, 0,1 mol L⁻¹ de iodeto de lítio e 0,1 mol L⁻¹ de iodo ressublimado em 30 mL de metoxipropionitrila. A solução foi preparada sob constante agitação magnética (PARUSSOLO, 2009).

6. Inserção de 2-MBT

Para avaliar a influência do (2-MBT) na célula solar, adicionou-se 1 mg mL⁻¹ de 2-MBT diretamente à solução de N719 sob agitação magnética durante 5 minutos. Posteriormente o filme foi colocado para impregnação da solução de N719+2-MBT durante 12 horas.

Após os primeiros testes com o 2-MBT, foram realizadas variações nos parâmetros de formação da célula afim de aperfeiçoar os resultados. Foram testadas diferentes concentrações de 2-MBT para avaliar a quantidade ideal de aditivo na CSSC. Posteriormente foram testados dois tipos de imersão do filme de TiO₂ conforme realizado por Rodrigues e colaboradores (2021). A sensibilização simultânea consiste na mistura do aditivo 2-MBT diretamente na solução etanólica (2,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹) de corante de N719. Enquanto que a sensibilização sequencial foi realizada primeiramente com a imersão da placa na solução de corante durante 12 horas e por fim a placa foi colocada na solução etanólica de 2-MBT durante 3 horas.

Além disso foram empregues diferentes tempos de imersão do fotoanodo (TiO₂/FTO) na solução sensibilizadora (N719+2-MBT). As variáveis executadas estão na Tabela 3. Todos os testes foram realizados no mínimo em triplicata.

Tabela 3. Variáveis para a inserção de 2-Mercaptobenzotiazol na célula solar.

[2-MBT] (mg mL⁻¹)	Tempo de imersão (horas)	Inserção do 2-MBT
0,5	6	Sensibilização simultânea
1,0		
2,0	12	Sensibilização sequencial
5,0		
10,0		
	24	

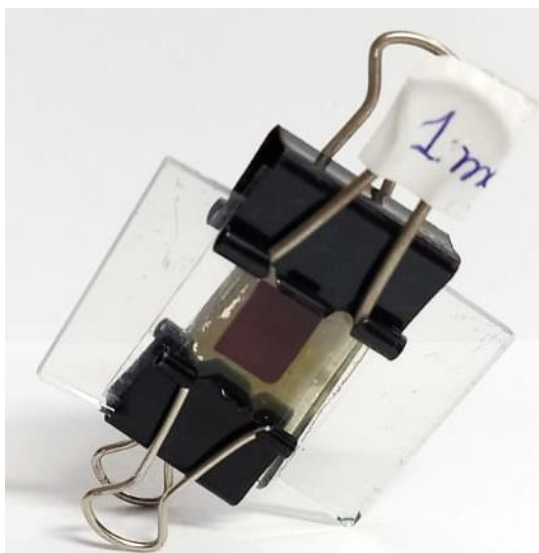
7. Caracterização do coadsorvente

Para verificar a região de absorção do corante N719, do coadsorvente 2-Mercaptobenzotiazol, bem como a interação entre ambos foi utilizado um Espectrofotômetro UV-Vis GEHAKA, 320G a 25 °C.

8. Montagem da célula solar

A montagem da célula foi feita no formato “sanduíche” onde o fotoânodo (TiO_2 sensibilizado em N719 e 2-MBT) foi colocado em contato com o fotocátodo de platina e uma gota de eletrólito entre as placas. A área ativa da célula foi demarcada em $0,2 \text{ cm}^2$ com o auxílio de uma fita selante. A montagem da célula está representada na Figura 11.

Figura 11. Montagem CSSC no formato sanduíche.



Fonte: (O autor, 2022)

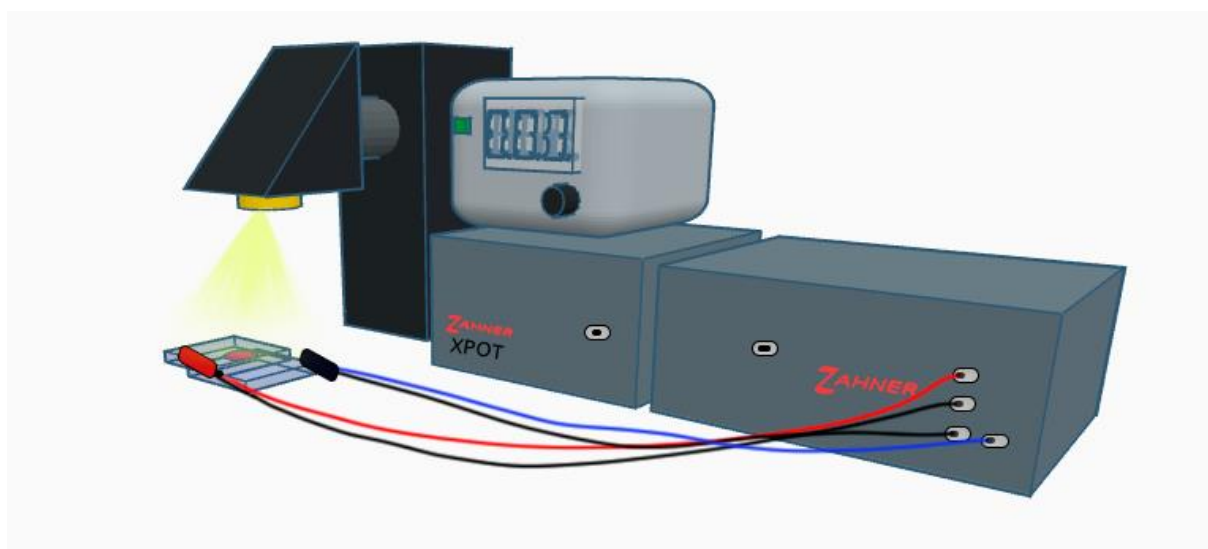
4.10 Técnicas de caracterização Eletroquímica

As técnicas de caracterização eletroquímica foram feitas em um potenciostato Zahner modelo Zennium Electrochemical Workstation acoplado a um simulador solar

LOT Oriel LS0106 com lâmpada de Xenônio e diâmetro do feixe de 25mm, controlado por um potenciostato auxiliar Xpot. A potência incidente foi de 100 mW cm^{-2} , com espectro padrão a 1.5 AM. O software utilizado para análise e tratamento dos dados foi o Thales Z2.29 (Figura 12).

Medidas de fotocronoamperometria, com a luz sendo interrompida em intervalos de 60 segundos foram realizadas, em um tempo total de 660 segundos para avaliar a densidade de corrente da célula gerada e sua estabilidade.

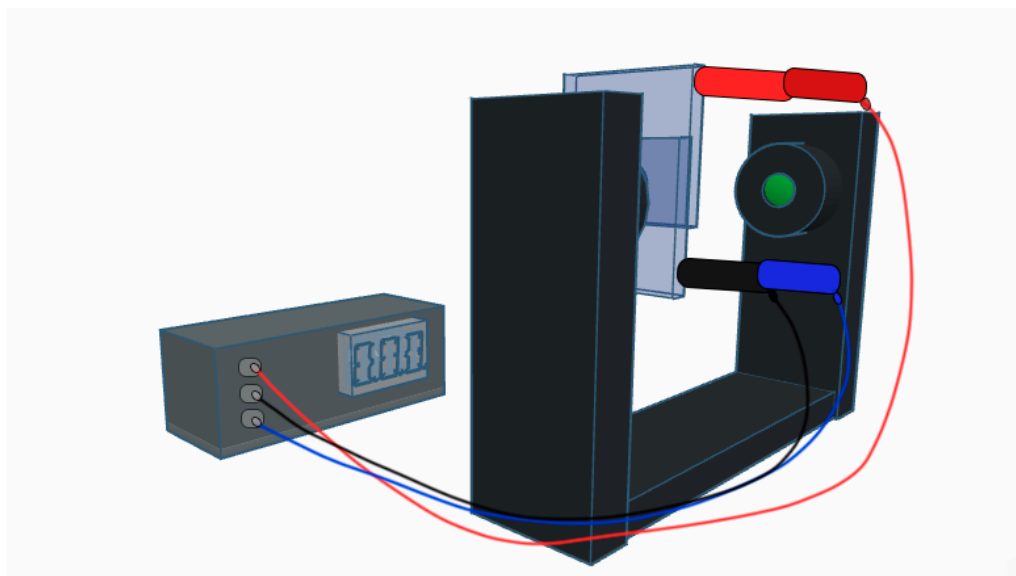
Figura 12. Representação do simulador solar e da célula eletroquímica utilizada para as técnicas de curva de densidade de corrente x potencial e fotocronoamperometria. Medida realizada com lâmpada de Xenônio e potência incidente de 100 mW cm^{-2}



Fonte: (O autor, 2024)

As medidas de Espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em um potenciostato *Autolab Metrohm*, com lâmpada de led de 530 nm, perturbação de $E = \pm 10 \text{ mV}$, com uma faixa de frequência de 100 mHz até 10 kHz. As medidas de Espectroscopia de fotocorrente com intensidade modulada (IMPS) e Espectroscopia de fotovoltagem com intensidade modulada (IMVS) foram realizadas no mesmo equipamento e na mesma faixa de frequência, com perturbação de 0 - 10 mW (Figura 13).

Figura 13. Representação da célula eletroquímica utilizada para as técnicas com intensidade modulada de luz, decaimento de potencial e EIE.



Fonte: (O autor, 2024)

Para as medidas de extração de carga, a célula foi iluminada em 10 s, em seguida a luz foi apagada e o decaimento de potencial foi monitorado de 0 a 0,5 s até o curto-circuito, onde a carga (Q) foi extraída por integração da corrente.

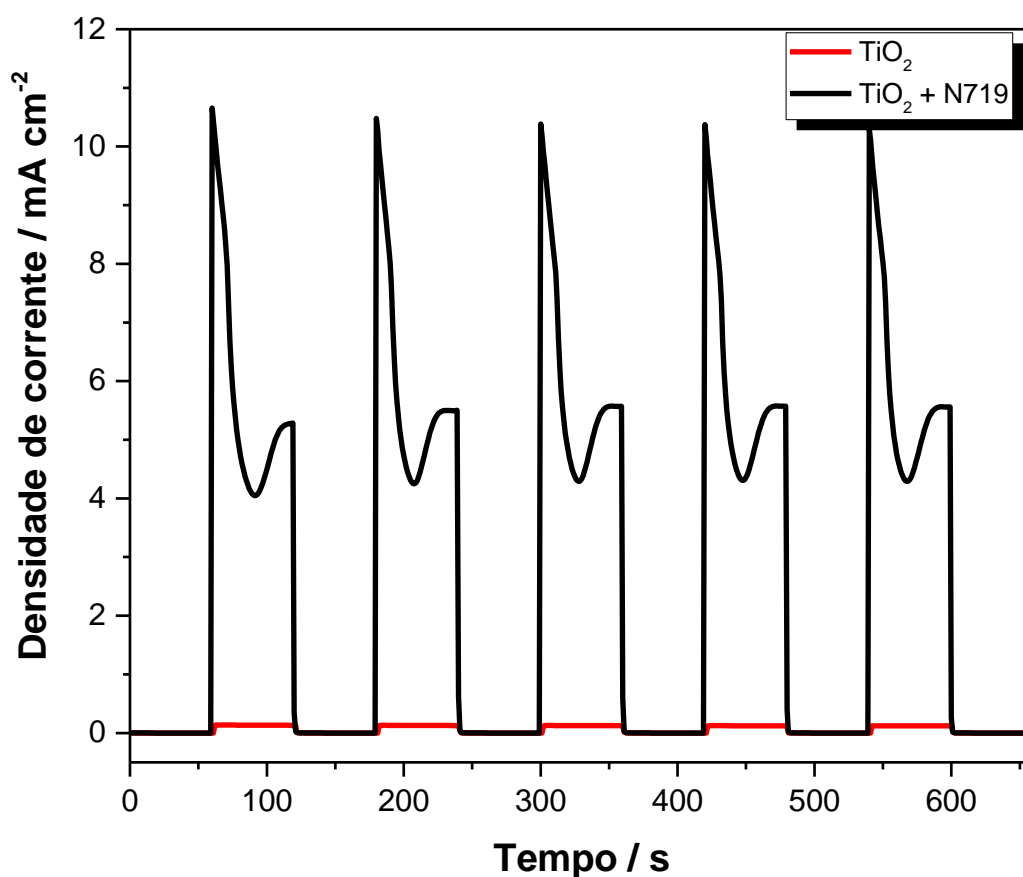
As medidas de cronoamperometria foram realizadas com uma célula de três eletrodos, onde o eletrodo de referência foi Ag/AgCl , uma placa de Platina de grande área como contra eletrodo, o eletrodo de trabalho TiO_2 depositado em FTO e eletrólito contendo o par redox I_3^-/I^- . Foram realizados três testes com aplicação de um sobrepotencial (η) de $0,1 \text{ V s}^{-1}$. A primeira análise foi realizada em FTO/ TiO_2 , na segunda foi acrescentado corante N719 diretamente à solução do eletrólito e o último teste foi feito com a adição de 2-MBT à mesma solução anterior.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação dos parâmetros fotovoltaicos da célula

Para avaliar a injeção de cargas do dispositivo foram preparadas células de TiO_2 e $\text{TiO}_2 + \text{N719}$ e os resultados de fotocronoamperometria podem ser vistos na Figura 14.

Figura 14. Fotocronoamperometria para as células de TiO_2 com e sem corante N719 sob iluminação de 100 mW cm^{-2} em lâmpada de Xe, com interrupção da luz ligada e desligada no intervalo de 60 segundos.



As análises de fotocronoamperometria foram realizadas com interrupção da luz a cada 60 segundos para avaliar a resposta da célula solar e como já esperado foi possível verificar que, ao incidir radiação há um pequeno aumento da corrente para a

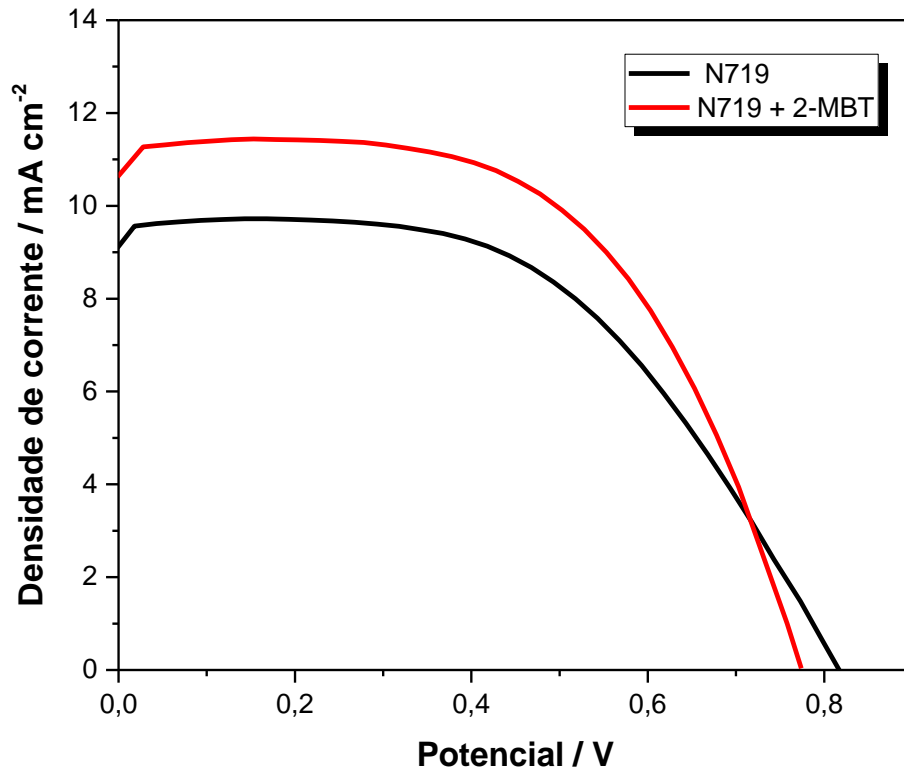
célula de TiO₂ pois, o espectro solar é composto por 50% de radiação na região do infravermelho (700-2500 nm), 45% de luz visível (450-700 nm) e 5% de radiação ultravioleta (0-400 nm). Na célula produzida por TiO₂ não sensibilizado por corante, para que um elétron seja injetado na banda de condução do óxido é necessário ultrapassar a barreira energética de 3 eV que corresponde a 415 nm. Este comprimento de onda é muito próximo da região do ultravioleta que possui baixa representatividade no espectro de radiação, como consequência a eficiência da célula é baixa nessas condições.

Por outro lado, os sensibilizadores empregados em células solares absorvem energia em faixas mais abrangentes do espectro solar, portanto, ao adicionar o corante N719 ocorreu aumento significativo na densidade de corrente, melhorando o funcionamento efetivo da célula.

5.2 Inserção de 2-MBT e funcionamento da célula

Primeiramente, foi feita a inserção de 1mg mL⁻¹ de 2-MBT diretamente na solução de N719 para avaliar a influência da adição do material no dispositivo (Figura 15).

Figura 15. Curva j-E obtida para as células solares de TiO₂ sensibilizada com corante de rutênio N719 (●) e com a presença de 2-MBT (●).



Na curva de densidade de corrente por potencial, o E_{ca} é o valor de potencial determinado quando a corrente é zero. Como não há corrente fluindo pelo circuito externo, considera-se que os elétrons foto-injetados se recombinam com a espécie oxidada do eletrólito. Teoricamente, o valor calculado do potencial de circuito aberto para células de TiO₂ é 0,9 V, entretanto devido às perdas por recombinação os valores encontrados na literatura são de 0,7 a 0,8 V, sendo os valores condizentes com os relatados neste trabalho (GU et al, 2014).

A varredura do potencial causa a polarização do ânodo (TiO₂ sensibilizado), resultando na formação de corrente (j_{cc}). Neste momento a resistência da célula e o potencial são considerados nulos e todos os elétrons injetados fluem para o circuito externo (VIOMAR, 2018).

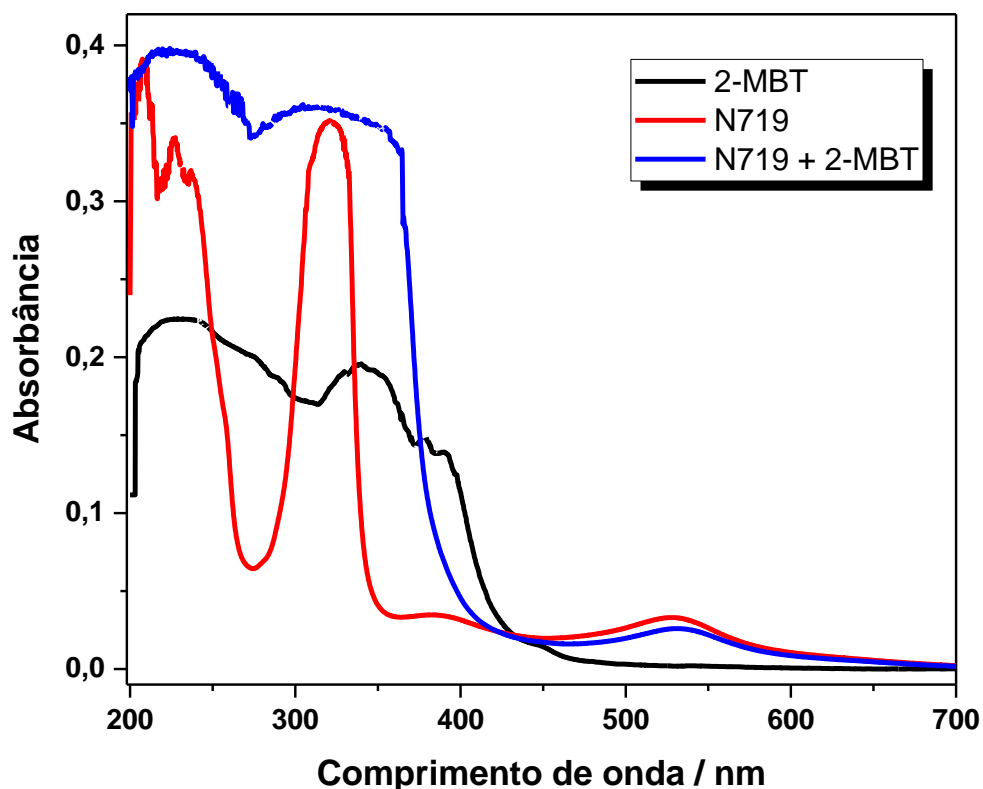
Ao se adicionar 2-Mercaptobenzotiazol, ocorreu um aumento no valor de densidade de corrente da célula (j_{cc}) de 9,7 mA cm⁻² para 11,5 mA cm⁻², referente a coleta de cargas, atingindo eficiências de 4,12% e 5,0% respectivamente. O aumento gerado pode ser justificado como uma adsorção espaçada de moléculas, que permite

uma barreira física entre o fotoanodo e o eletrólito, dificultando as reações de recombinação de elétrons e tornando-as mais lentas (GUIMARÃES *et al*, 2017).

5.3 Espectroscopia UV-Vis

A Figura 16 apresenta os espectros de UV-Vis das soluções de corante N719, 2-MBT e a mistura das soluções nas mesmas concentrações utilizadas na célula solar.

Figura 16. Espectro de UV-Vis para a solução de N719, 2-MBT e a mistura de ambos



A Figura 16 mostra que, o corante de N719 apresenta picos de absorção nas regiões de 550 nm, que correspondem a transições de carga metal-ligante $\pi - \pi^*$. A absorção de energia na região do visível ocorre devido a transferência de carga, que promove um elétron do orbital d do metal para o orbital π^* do ligante. A injeção de carga ocorre do orbital π^* do grupo ancorado para o orbital d do Ti.

Absorção na região de 200 nm é vista para ambos os compostos, característico da transição do orbital não ligante (nl) para o σ^* antiligante, que ocorre em regiões entre 175 a 200 nm, correspondente a ligação R-SH (SINGH et al, 2013).

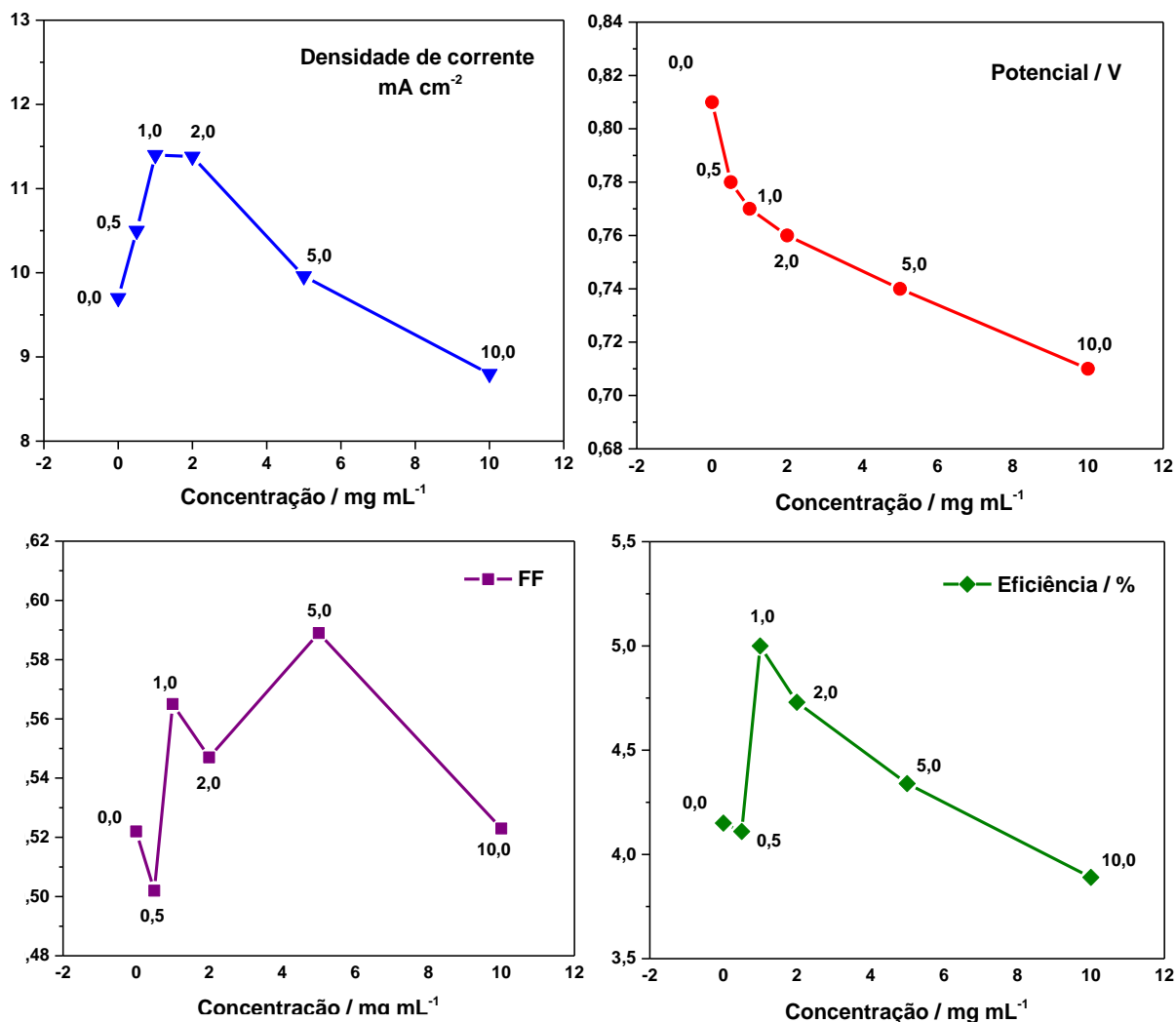
Ao adicionar o 2-Mercaptobenzotiazol à solução de corante foi observado um efeito hipercrômico na região de 270 nm, demonstrando maior absorção nessa região e maior quantidade de elétrons disponíveis para extração de carga da célula.

O corante co-sensibilizador, uma mistura equimolar dos dois corantes, ofereceu a maior e mais ampla absorbância de luz incidente e, portanto, foi usado como a solução de sensibilização ideal para as células de teste CSSC.

5.4 Variação da concentração de coadsorvente

Após verificar que a inserção de 2-MBT foi favorável para a célula, foram realizadas variações nas concentrações do coadsorvente (Tabela 3) para avaliar a melhor proporção. No total foram testadas 5 concentrações, onde a adição do 2-MBT foi feita diretamente na solução do corante e as placas foram imersas durante 12 horas. As diferentes adições podem ser observadas na figura 17.

Figura 17. Parâmetros fotovoltaicos para as células solares com diferentes concentrações de 2-mercaptobenzotiazol (0,0 a 10 mg mL⁻¹)



Na Figura 17 é possível observar que todos os parâmetros fotovoltaicos apresentaram alteração em relação a variação de concentração do 2-MBT na CSSC.

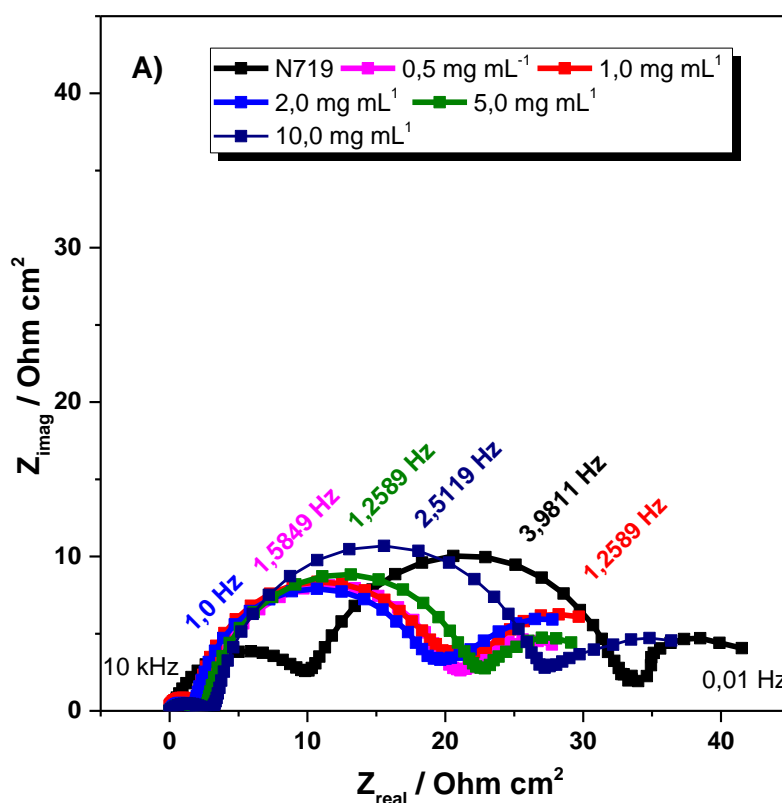
A adição de 2-Mercaptobenzotiazol em pequenas quantidades (0,5; 1,0 e 2,0 mg mL⁻¹) causou um aumento na densidade de corrente quando comparado à célula referência, entretanto, demais concentrações de 2-MBT provocaram o decréscimo de fotocorrente. Possivelmente a saturação de 2-MBT em toda a superfície do óxido semiconductor, causou uma barreira capaz de impedir que o elétron alcance a banda de condução do óxido, diminuindo a geração de corrente elétrica. Esse fator pode ser observado pela diminuição expressiva da eficiência, fator de idealidade da célula (MAZLOUM-ARDAKANI, e KHOSHROO, 2015). O melhor resultado obtido de eficiência foi de 5,0 % para a célula de 1 mg mL⁻¹, seguido de 4,22% para a célula de

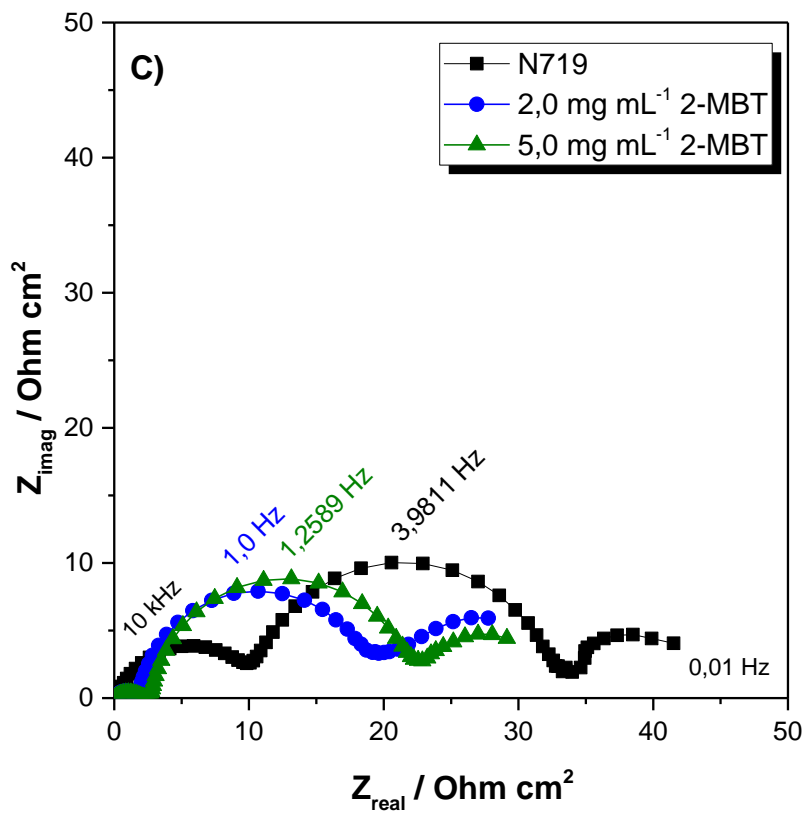
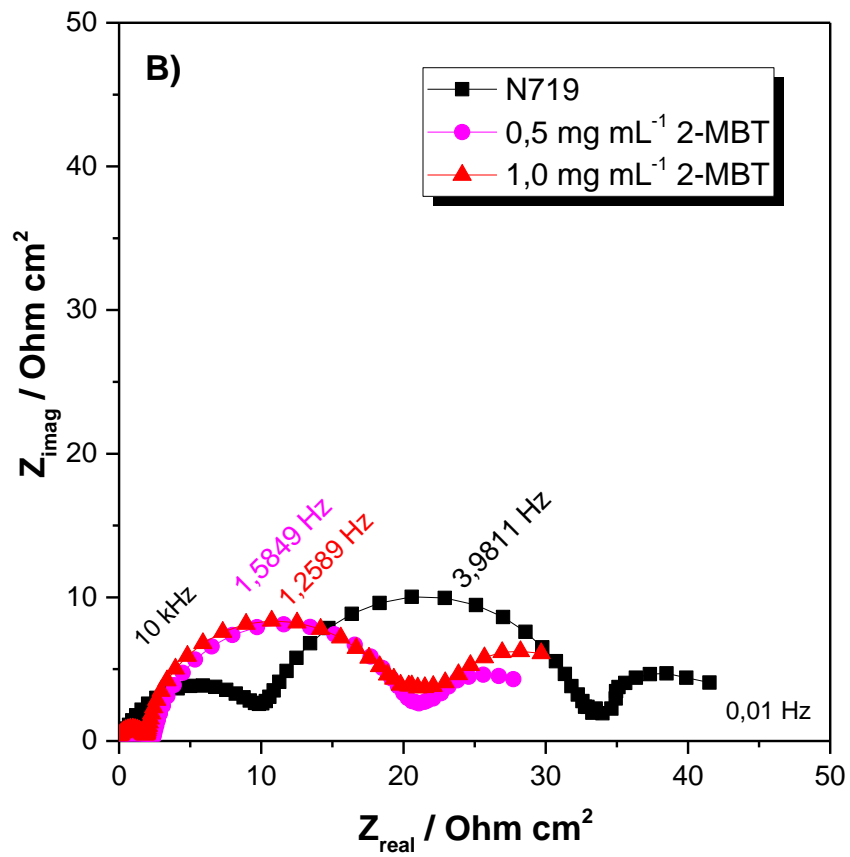
2 mg mL⁻¹, resultando em um aumento de 17,6 % de eficiência em relação à célula convencional de corante N719.

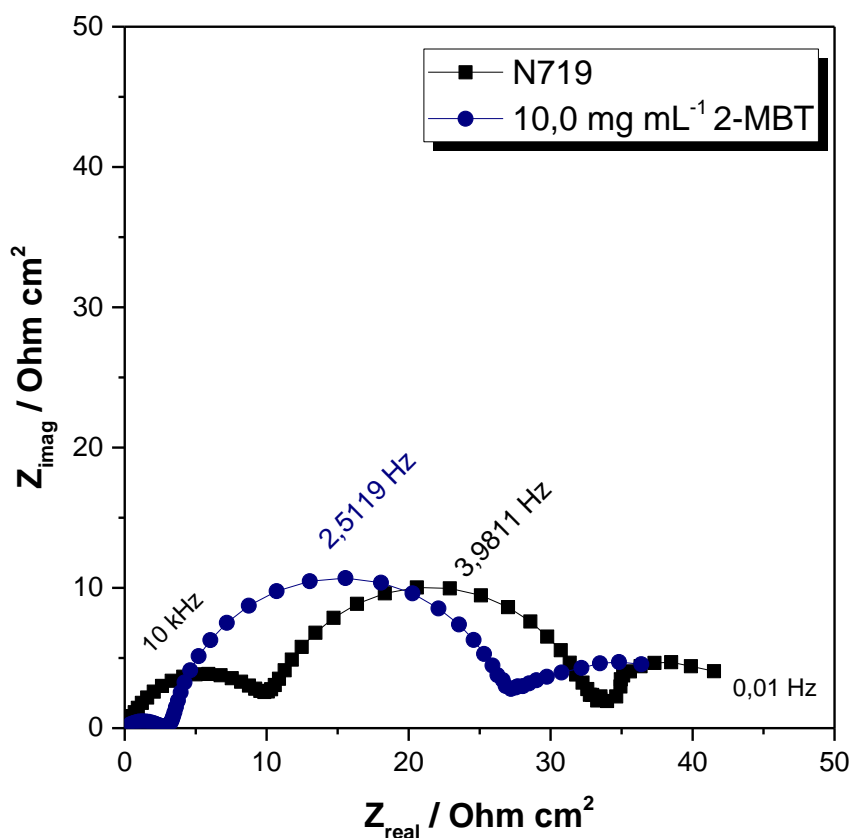
Segundo Peter e colaboradores (2007), o potencial de circuito aberto da célula corresponde ao aumento da energia de Fermi da banda de condução do óxido em relação ao seu valor no escuro, portanto, é dependente da taxa de injeção eletrônica na BC do semiconductor e das reações de recombinação do elétron. Os valores de potencial de circuito aberto da célula se tornaram mais positivos à medida que quantidades de 2-MBT foram adicionadas, fato que já era esperado pois ao adicionar uma segunda molécula orgânica, ocorre uma competição entre os grupos ancoradores, e conforme maiores quantidades de 2-MBT se adsorve, há diminuição de concentração do corante, responsável pela doação de carga.

Para entender a mudança na interfase TiO₂/corante/eletrolito pela adição de 2-MBT no processo de recombinação, as propriedades resistivas de todas as amostras foram determinadas por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os resultados foram apresentados na Figura 18A-D (os diagramas foram deslocados para 0 Ω cm² para melhor visualização).

Figura 18. Diagramas de Nyquist para as células com diferentes concentrações de 2- MBT







Os diagramas de Nyquist das células solares comumente apresentam três arcos capacitivos. O primeiro e também menor arco, situado em regiões de altas frequências (kHz), representa o processo de transferência de carga que ocorre no contra eletrodo/eletrólito. Em médias frequências (1-100Hz) corresponde ao transporte eletrônico óxido/corante/eletrólito e em baixas frequências (mHz), a difusão dos íons I_3^- no eletrólito (SARKER *et al*, 2014; TRACTZ *et al*, 2020a).

A formação de dois arcos capacitivos totalmente formados indica que os processos entre contra eletrodo/eletrólito e transporte eletrônico (óxido/corante/eletrólito) foram menos resistivos em comparação ao arco correspondente ao processo difusional no eletrólito (GUO, *et al*; 2022).

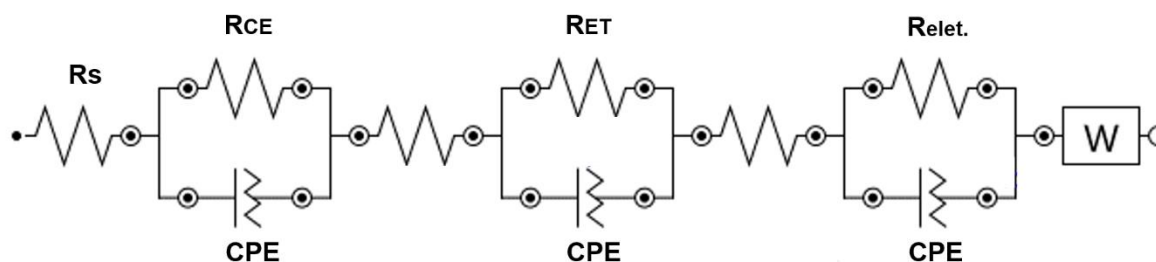
Uma menor resistência à transferência de carga indica uma transferência mais fácil e uma melhor atividade eletrocatalítica e de transporte (GUO, *et al*; 2022). Isso significa que quanto menor a circunferência, menor a resistência à transferência de carga.

Os diagramas da Figura 18 comprovam que a presença de 0,5 a 2,0 mg mL⁻¹ de 2-MBT é capaz de tornar o processo de transferência eletrônica menos resistivo,

consequentemente, mais condutor, como visto nos parâmetros fotovoltaicos da figura 17. A célula com 10 mg mL^{-1} apresentou aumento nos valores de EIE, indicando maior resistência do sistema devido ao maior grau de cobertura da superfície do óxido.

A partir dos espectros EIE, foi obtido o diagrama de circuito equivalente (Figura 19) usando o software NOVA 2.1 da Metrohm® para extrair os parâmetros de impedância relacionados aos processos de reação nas células. Neste circuito, R_S é a resistência em série da célula, R_{ET} é a resistência de transferência de carga da interface do eletrodo de trabalho/eletrólito, R_{CE} é a resistência de transferência de carga na interface do contra eletrodo/eletrólito, W é o coeficiente de difusão de íons no eletrólito e CPE é o elemento de fase constante, que está relacionado à capacitância interfacial que reflete a rugosidade dos eletrodos.

Figura 19. Esquema do circuito equivalente da CSSC



Normalmente, o diagrama de Nyquist para CSSC mostra três semicírculos que, em ordem crescente de frequência, são atribuídos à difusão dentro do eletrólito, transferência de elétrons na interface óxido/eletrólito e reação redox no CE (WANG, MOSER, GRÄTZEL, 2005). As resistências R_{CE} , representam diretamente a redução de I_3^- no contra eletrodo. Pequenas resistências permitem o transporte rápido de elétrons e alto desempenho da célula solar, mas grandes resistências suprimem o movimento de elétrons e resultam em baixo desempenho da célula solar (HUANG et al., 2011)

Os valores de resistência da interface TiO_2 /corante/2-MTB (R_{ET}) e interface Pt/eletrólito (R_{CE}) foram estimados na Tabela 4.

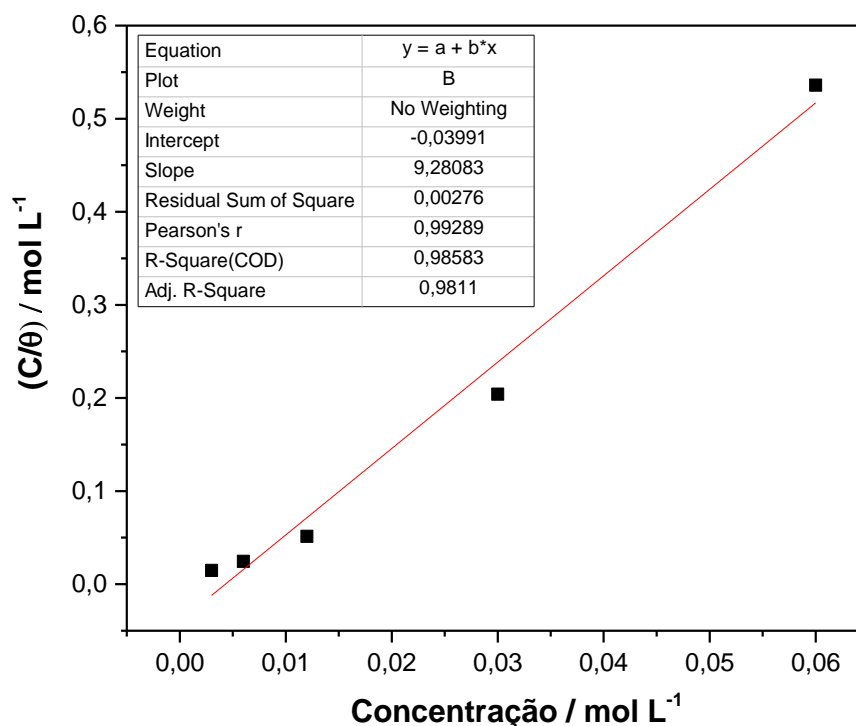
Tabela 4. Resistências da célula solar obtidas pelo diagrama de Nyquist

[2-MTB] (mg mL⁻¹)	(R_{CE})	(R_{ET})
	(Ω cm²)	(Ω cm²)
0	9,96	23,67
0,5	2,26	18,83
1,0	1,89	17,89
2,0	1,62	18,13
5,0	2,42	20,18
10,0	3,10	24,11

Nota-se uma minimização no valor de R_{ET}, para as células solares de 0,5 mg mL⁻¹ a 5,0 mg mL⁻¹, indicando que nestas concentrações há adsorção na forma de “micropilhas” em regiões do TiO₂, ou seja, regiões adsorvidas e outras não, provocando o aumentando a condutividade das células solares. Com o aumento do 2-MBT, de 10 mg mL⁻¹, a resistência apresentou um aumento, característica de redução da condutividade, devido ao efeito da adsorção efetiva por toda região do TiO₂ como se fosse monocamada. A partir desta concentração há uma maior adsorção do 2-MBT provocando a minimização da transferência de carga, dificultando a coleta eletrônica. Este bloqueio pode indicar que o 2-MBT se adsorve inicialmente no óxido semiconductor do fotoanodo e depois com aumento de sua concentração permite uma nova adsorção, preenchendo toda região do substrato existente, o que gera a minimização ou anule a transferência de elétrons.

A partir dos valores de R_{WE} foi calculado o grau de cobertura do 2-MBT na interfase TiO₂/corante e aplicados ao modelo de isoterma de Langmuir (figura 20)

Figura 20. Verificação da isoterma de Langmuir para o 2-MBT na interfase TiO₂/N719/eletrólito.



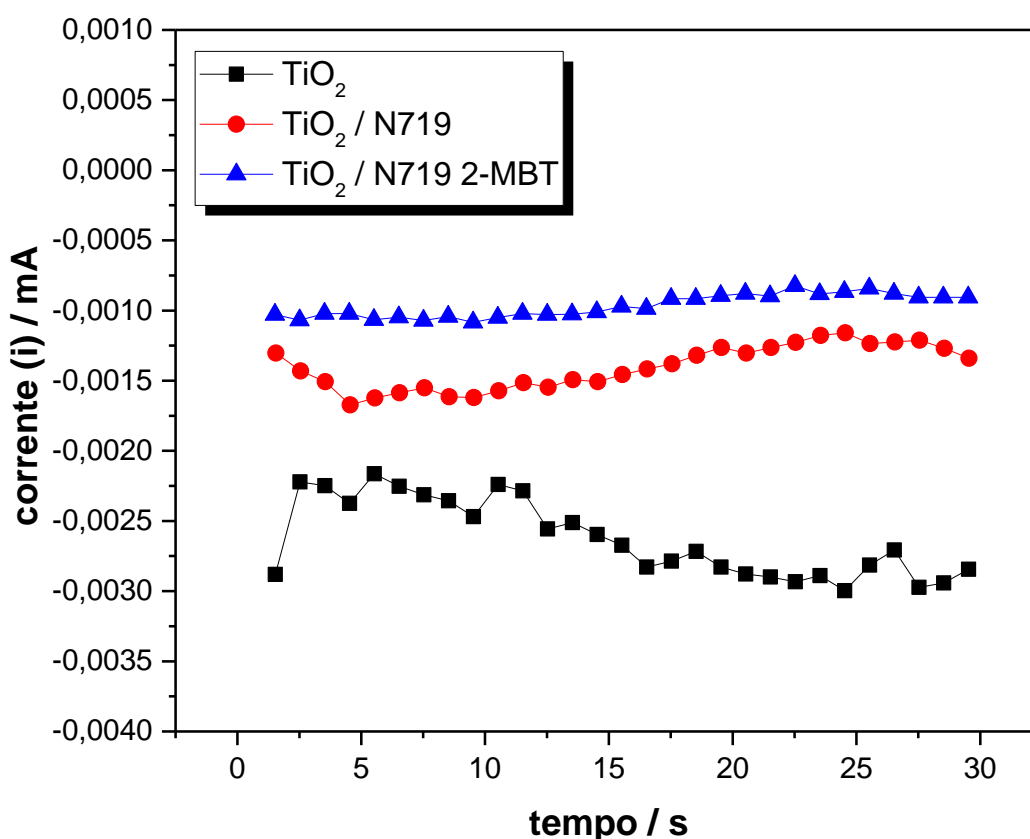
De acordo com o modelo de Langmuir, um sistema característico de monocamada apresenta coeficiente angular de 1,0. Na Figura 20 é possível observar que o gráfico da variação de 2-MBT resultou em um coeficiente angular de 9,28, indicando que o aumento da concentração da 2-MBT no sistema provocou a geração de multicamadas. Possivelmente à medida que inserções de 2-MBT foram feitas, houve primeiramente a adsorção de uma camada uniforme de moléculas de 2-MBT sob a superfície do óxido semiconductor e em concentrações elevadas as moléculas de 2-MBT ocuparam o mesmo sítio de adsorção de Ti⁴⁺, com a formação de multicamadas, processo característico de geração de adsorção física (camada a camada). Tratamentos futuros na aplicação da isoterma de BET que trata de multicamadas, serão executados.

Os resultados da Figura 18 mostram que o aumento de resistência da célula à medida que maiores concentrações são acrescentadas, diminui a condutividade da CSSC e que a geração de multicamadas de 2-MBT, Figura 20, dificultam a mobilidade do elétron e impedem que este permeie a barreira criada até BC do óxido, diminuindo a transferência eletrônica no circuito externo.

Após verificar as melhores concentrações de coadsorvente para a célula, os demais testes foram realizados com $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de 2-MBT, pois ainda não se minimiza a R_{WE} e não há registro de geração de multicamadas (Figura 18).

Para avaliar o efeito da adsorção do corante de N719 e 2-MBT no TiO_2 foram realizadas medidas de cronoamperometria (Figura 21), onde foi aplicado um sobrepotencial (η) de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ e variação da corrente pelo tempo foi avaliada.

Figura 21. Cronoamperograma a sobretensão de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ para o fotoanodo de TiO_2 e adição de N719 e 2-MBT.



Um estudo em relação ao efeito da corrente inicial na obtenção das curvas cronoamperométricas para o TiO_2 foi realizado para três variações de sistema. O primeiro a partir da corrente de imersão do eletrodo de TiO_2 em meio ao eletrólito de I_3^-/I^- na ausência de corante e coadsorvente. O segundo foi realizado com a inserção do corante na solução do eletrólito no momento em que a medida foi iniciada e o terceiro sistema foi feito com a adição de corante e 2-MBT inseridos a solução eletrolítica.

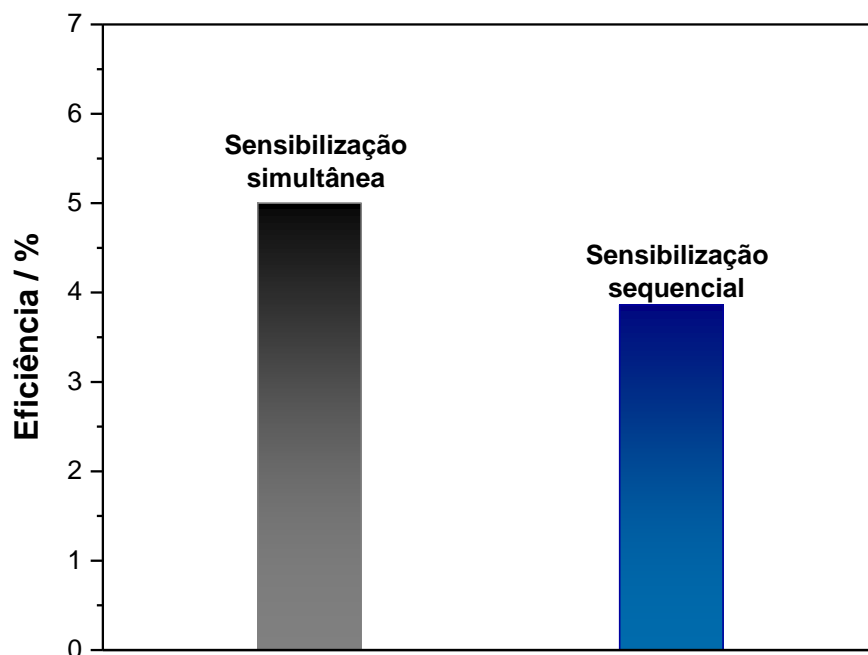
A figura 21 mostrou que ao adicionar o corante N719 a solução eletrolítica houve um aumento na densidade de corrente em comparação ao TiO₂ puro em solução. Ademais, a curva representada pelo sistema TiO₂/ N719 consiste em uma reta, indicando que houve uma adsorção rápida de corante ao filme de dióxido de titânio.

Ao adicionar 2-MBT verificou-se que a adsorção foi instantânea com deslocamento de corrente para regiões mais positivas em 1×10^{-6} A e estabilização desde o início do processo. Estes resultados comprovam que quando há apenas a presença do TiO₂ há uma transferência de carga lenta. Ao adicionar o corante, este se ancora rapidamente ao óxido semiconductor, efeito adsortivo, aumentando a corrente elétrica. Porém, restam vacâncias de regiões não preenchidas pelo N719 e que são preenchidas rapidamente pelo 2-MBT, formando um filme protetor entre TiO₂ e eletrólito, causando um aumento na corrente elétrica pela consequente diminuição da recombinação eletrônica.

5.5 Sensibilização da célula

Adição de moléculas capazes de se coordenar à superfície do semiconductor pode ser feita de duas formas: incorporação à solução do corante ou sensibilização tardia, em soluções separadas (RODRIGUES *et al*, 2021). Os dois métodos foram testados afim de alcançar o melhor resultado. A concentração de corante e 2-MBT foi fixa em ambos os testes. Os resultados de eficiência das células foram expressos no gráfico da Figura 22.

Figura 22. Comparação entre adsorção do 2-MBT no dispositivo: sensibilização simultânea da placa de TiO₂ com mistura entre N719 e 2-MBT e adsorção da placa em soluções separadas.



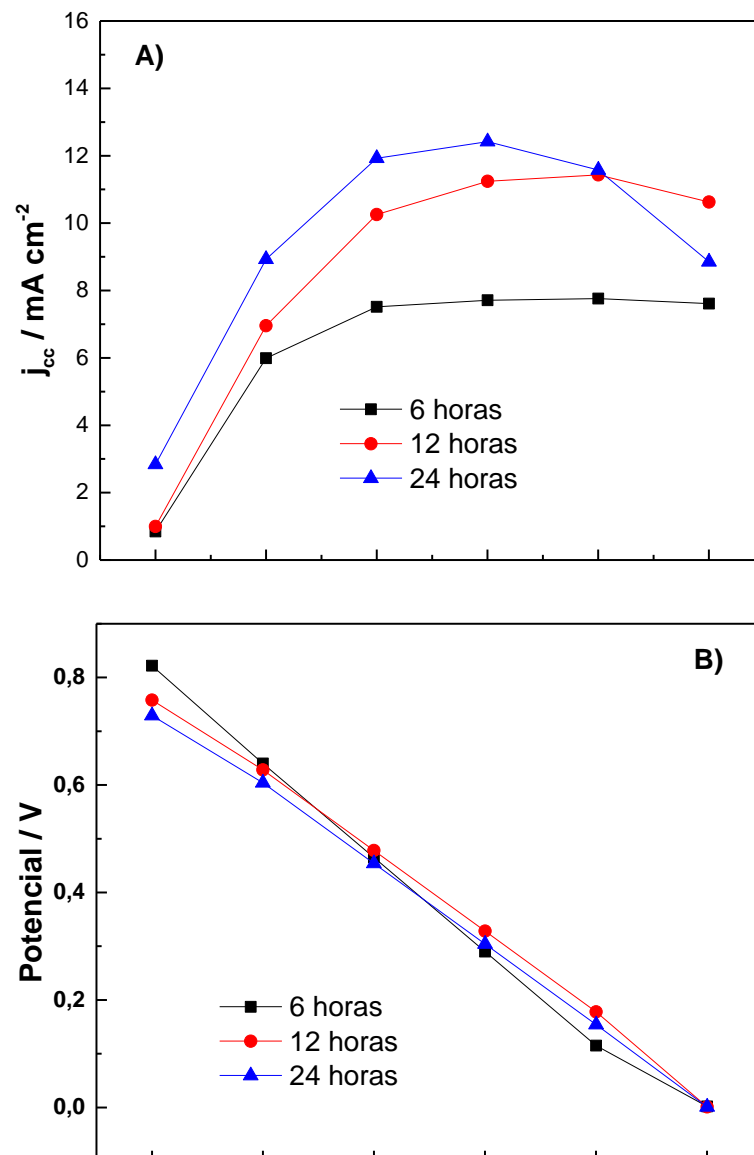
Quando a adsorção é realizada separadamente, não há competição entre as moléculas de N719 e 2-MBT, sendo assim, praticamente toda a área disponível do semicondutor é preenchida por corante, restando poucos sítios de coordenação para o aditivo. Desta forma, apesar de maiores quantidades de elétrons presente na célula, há também maior agregação das moléculas de corante. Quando as moléculas de corante se adsorvem em excesso, ocorre a sobreposição de suas funções de onda de maneira suficiente para mudar seu caráter eletrônico. Como consequência, seu estado excitado é extinto antes que a transferência de elétrons possa ocorrer, limitando a eficiência da célula (NEALE et al, 2005).

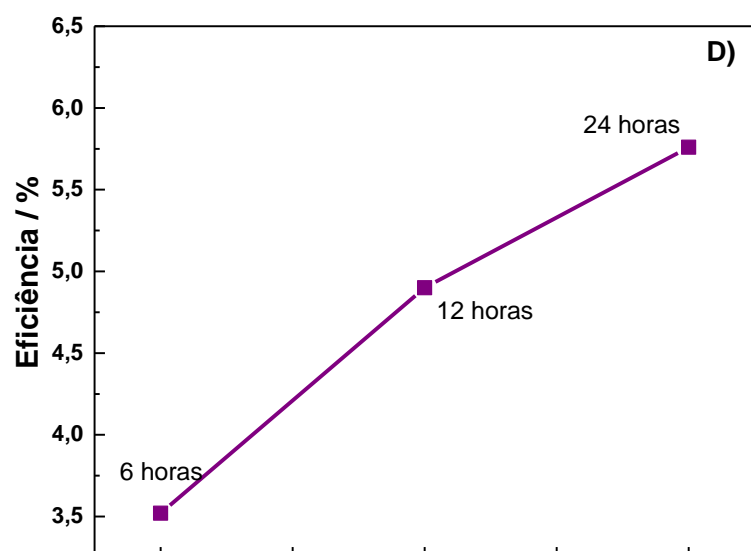
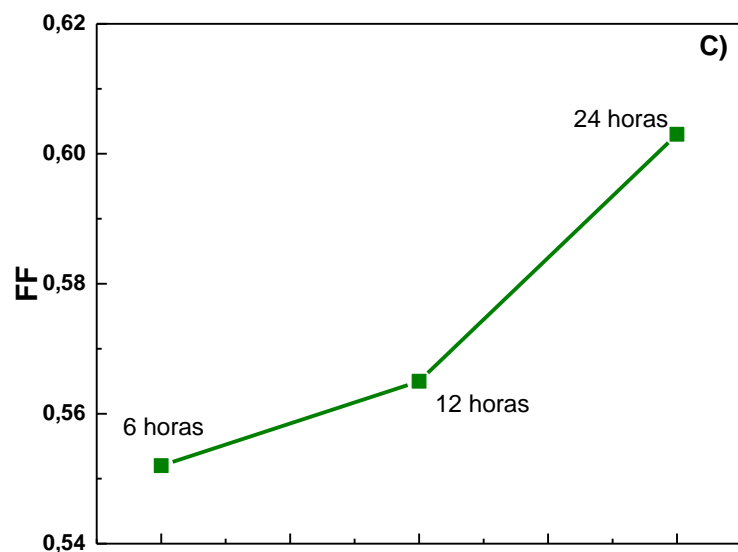
Na sensibilização simultânea há um aumento de eficiência de conversão energética resultante de maiores valores de j_{cc} embora a quantidade de corante carregado no TiO₂ seja menor do que no dispositivo de referência por conta da competição entre as moléculas pelo sítio de coordenação do Ti⁴⁺. Isto ocorre pois o 2-MBT adsorvido suprime a recombinação de elétrons por meio da barreira causada pela extremidade apolar da molécula (KARTHIKA et al, 2020). Os demais testes foram realizados com a adsorção simultânea.

5.6 Tempo de impregnação

Por fim, foram feitos ensaios com diferentes tempos de impregnação da placa de TiO_2 na solução sensibilizadora (Figura 23 A-D). As variações foram de 6, 12 e 24 horas e os experimentos foram realizados em duplicata.

Figura 23. Parâmetros fotovoltaicos para a célula de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de 2-MBT com variados tempos de impregnação.





Para quantificar a eficiência das células solares, os parâmetros densidade de corrente de curto circuito (j_{cc}), potencial de circuito aberto (E_{ca}), fator de preenchimento e potência de luz incidente (P_{in}) são usados e relacionados na equação 3 (ZHANG e COLE, 2015) e os dados extraídos estão descritos na tabela 4:

$$\eta = \frac{j_{cc} \times E_{ca} \times FF}{P_{in}} \text{ Equação 5}$$

Tabela 5. Parâmetros fotovoltaicos para as células de 2-MBT com variação de tempo de impregnação

Imersão/h	j_{cc} (mA cm⁻²)	E_{ca} (V)	FF	η (%)
6	7,76±0,025	0.822±0,0076	0.552±0,053	3,52±0,043
12	11,44±0,033	0.774±0,020	0.565±0,084	4,9±0,089
24	12,46±0,018	0.768±0,057	0.603±0,047	5,76±0,042

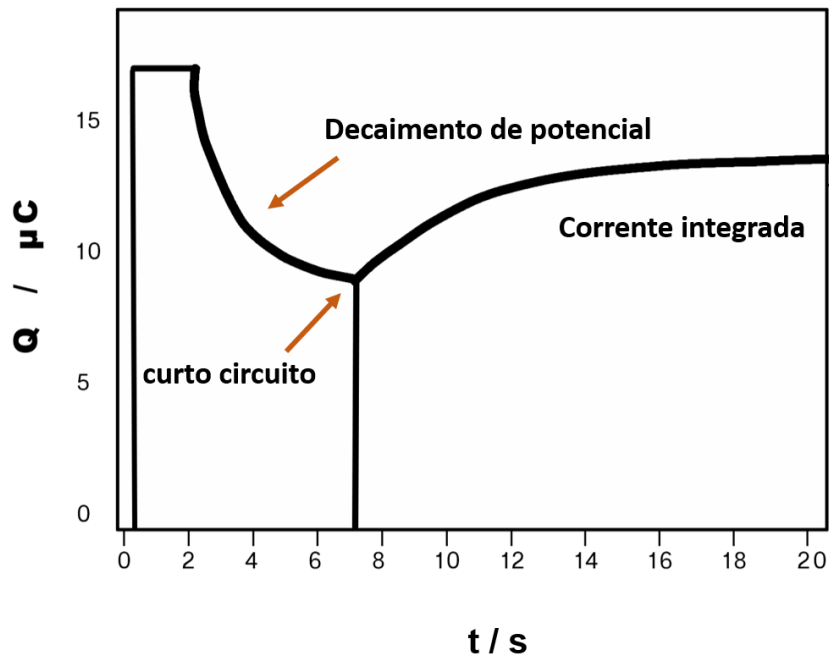
Nota-se que ao aumentar o tempo de impregnação da solução de N719/2-MBT houve um aumento em todos os parâmetros da célula, com exceção do potencial de circuito aberto (E_{ca}), indicando que maiores quantidades de moléculas sensibilizadoras se coordenaram à superfície do semicondutor.

O fator de preenchimento (FF, do inglês, *fill factor*), fornece informações a respeito da idealidade da célula, ou melhor, o quanto o dispositivo se distancia da realidade, relacionando a potência máxima real da célula com a potência máxima teórica. Os valores de fator de preenchimento (FF, do inglês, *fill factor*) mostrados estão em concordância com os valores relatados na literatura, sendo que a célula de 24 horas atingiu maiores valores de idealidade (KATOH *et al*, 2004).

Na figura 23-A observou-se um decaimento de corrente ao longo do potencial e para investigar a coleta de elétrons na célula em diferentes tempos de impregnação, a técnica de extração de carga foi realizada e está demonstrada na figura 24.

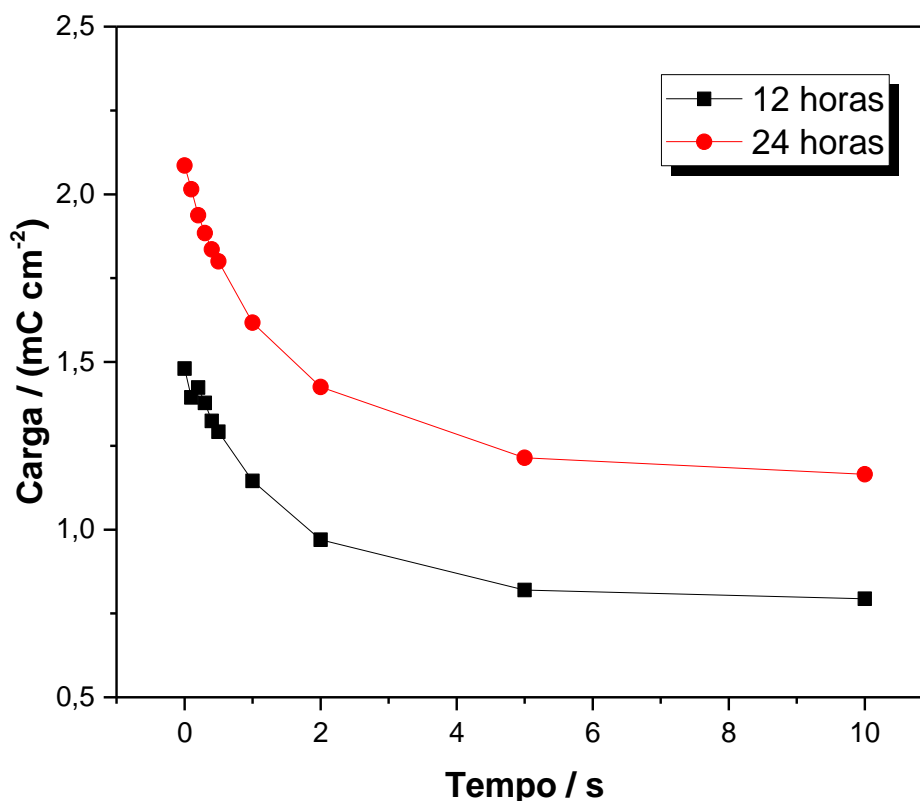
Na técnica (figura 24), a célula é iluminada e um estado fotoestacionário é alcançado onde a taxa de injeção de elétrons é igual à taxa de reação de recombinação com o eletrólito na célula. A luz é então desligada e a queda na fototensão é medida por um período fixo de tempo chamado tempo de atraso, t . Em seguida, a célula é curto-circuitada e a corrente é medida. A saída de corrente é integrada através de um integrador analógico de baixo desvio para obter a carga extraída.

Figura 24. Gráfico de uma extração de carga típico para CSSC.



A decaída da carga eletrônica armazenada no TiO_2 e no SnO_2 (presente no FTO) pode ser plotada em função do tempo. Dessa forma, informações podem ser obtidas sobre a cinética de decaimento de elétrons devido à reação de recombinação com espécies oxidadas na interface $\text{TiO}_2|\text{eletrólito}$ e na interface $\text{SnO}_2|\text{eletrólito}$ (PETER, 2007). A Figura 25 representa a variação de carga em função do tempo para as células com diferentes tempos de impregnação.

Figura 25. Variação da carga em função do tempo para as células de 12 e 24 horas de impregnação.

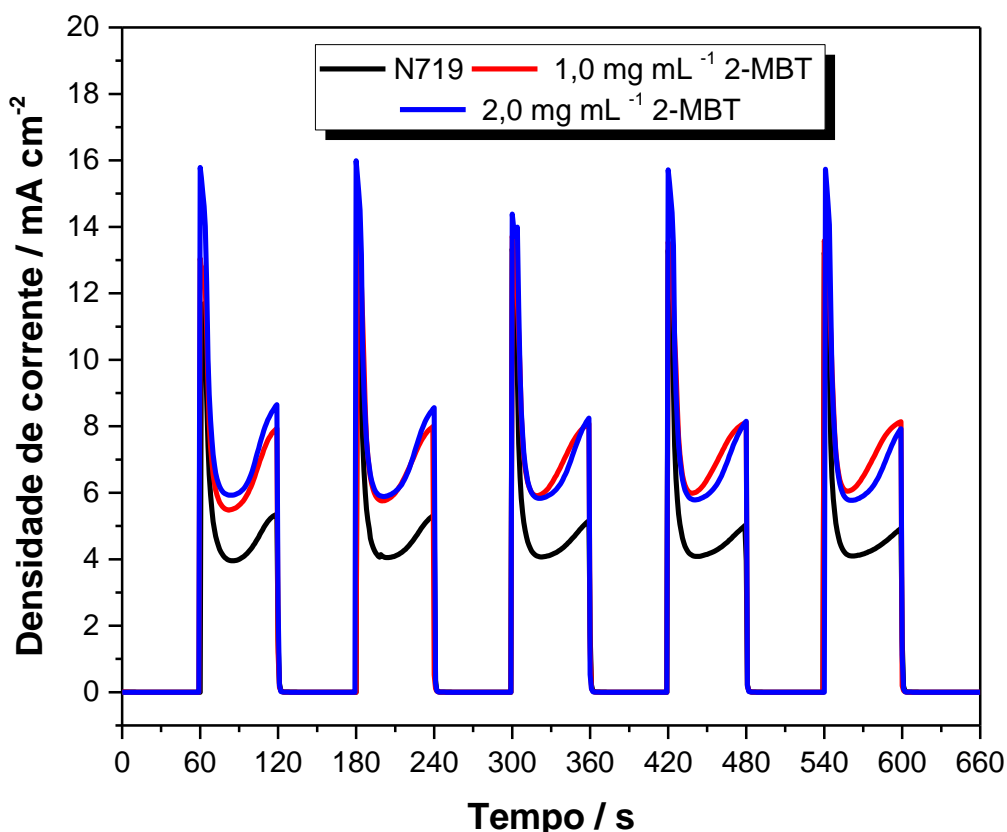


A extração de carga permite a quantificação da carga estocada no dispositivo sob condições operacionais e está diretamente relacionada aos valores de densidade de corrente da célula (BARNES *et al*, 2013). A partir dos ensaios verificou-se que ocorre uma queda rapidamente na carga durante os dois primeiros segundos e depois decresce gradualmente, indicando que ao longo do tempo menores concentrações de elétrons estão sendo injetadas para o circuito externo. Apesar de a célula de 24 horas apresentar uma abrupta queda na densidade de corrente da Figura 23-A, esta apresentou maiores valores de carga ao longo de toda a análise, mostrando-se superior ao dispositivo de 12 horas. As demais técnicas de caracterização foram realizadas seguindo o padrão de 24 horas de sensibilização.

5.7 Caracterização eletroquímica da célula solar

A estabilidade dos dispositivos de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ bem como a célula de referência foram avaliadas por medidas de fotocronoamperometria (Figura 26).

Figura 26. Curvas obtidas para as CSSC de $1,0$ e $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de 2-MBT e TiO_2 impregnado com N719 como medida de referência. Período de incidência luminosa de 60 s com potência de 100 mW cm^{-2} .

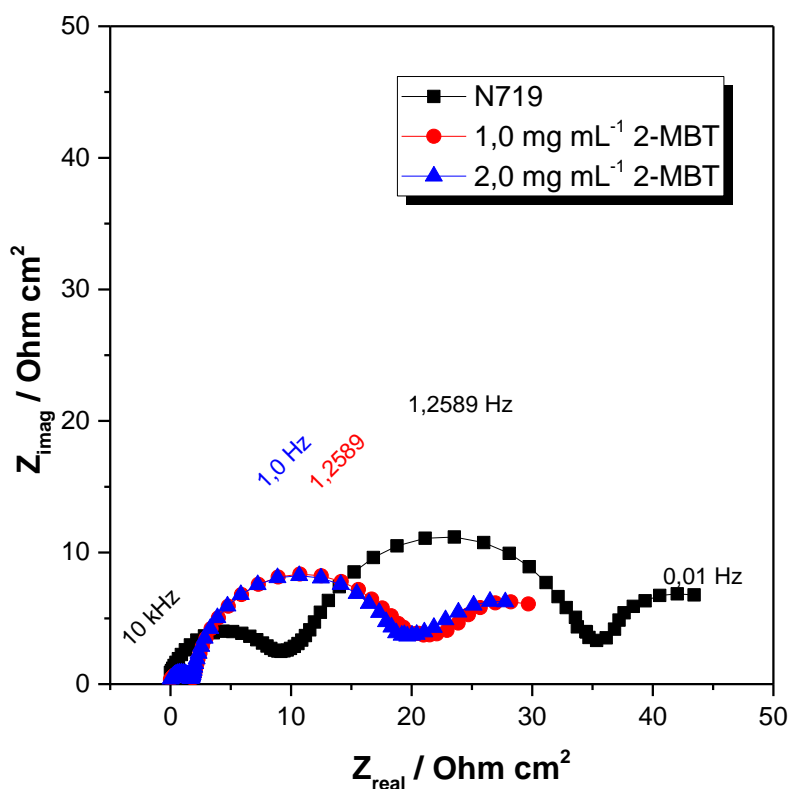


Na Figura 26, observa-se que todas as células estudadas apresentaram resposta imediata caracterizada pelo rápido aumento da j_{cc} quando a luz incide sobre o dispositivo, que corresponde ao carregamento da célula, e a rápida queda da densidade de corrente quando a luz é apagada, em que ocorre o processo de descarregamento da célula solar. Ambas as células com 2-MBT apresentaram valores de fotocorrente superiores quando comparados à célula convencional. De maneira geral, todos os ciclos apresentam valores de corrente próximos, indicando que as células são estáveis ao longo do tempo de análise.

Em cada ciclo de incidência luminosa há uma grande elevação de corrente, seguida de decaimento para todas as amostras. Segundo Essner (2011) esta característica é associada aos processos de difusão, que acontecem quando a velocidade de reação de redução dos íons triiodeto no cátodo não acompanha a velocidade da reação de oxidação de íons iodeto no ânodo. Como consequência, moléculas de corante permanecem oxidadas até que o triiodeto possa reduzi-lo. No momento em que a espécie reduzida do eletrólito chega à superfície do óxido, apenas as moléculas de corante contidas na extremidade do semiconductor são reduzidas. Deste modo, as moléculas contidas em camadas interiores permanecem oxidadas gerando queda na fotocorrente.

Os processos de transferência de carga foram avaliados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e os resultados para a célula de $\text{TiO}_2/\text{N719}$ e com a presença de 2-MBT em duas diferentes concentrações podem ser observados no diagrama da figura 27.

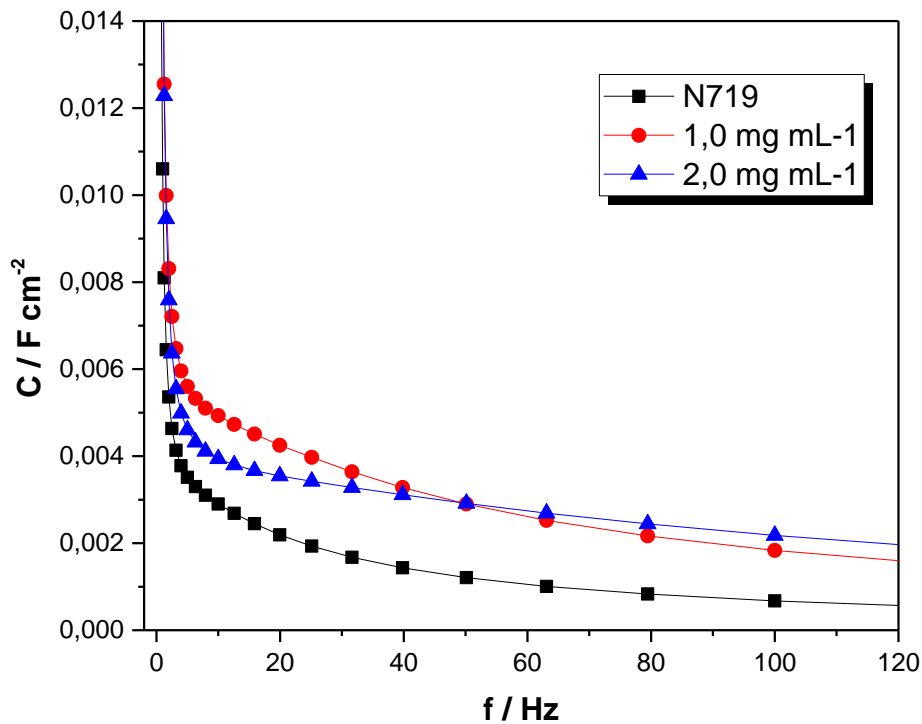
Figura 27. Diagrama tipo Nyquist para CSSC de $\text{TiO}_2/\text{N719}$, com a presença de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de 2-MBT.



Observa-se que quando o 2-MBT foi adicionado ao dispositivo houve uma diminuição dos arcos capacitivos, principalmente em relação aos processos que ocorrem em altas frequências, indicando na presença de 2-MBT as reações de coleta eletrônica no eletrodo positivo foram mais rápidas em comparação à célula de referência. Este fato é de grande importância pois, ao diminuir o tempo de coleta, os elétrons tendem a ser transportados pelo circuito externo mais facilmente, diminuindo a competição entre transporte e recombinação (VIOMAR, 2018).

Na Figura 28, pode-se observar a atuação do 2-Mercaptobenzotiazol no processo de carga da dupla camada elétrica (DCE) para as diferentes inserções.


Figura 28. Capacitância como função da frequência para as células de melhores resultados.



A capacitância da dupla camada elétrica, C_{DCE} , é determinada a partir de valores de capacitância, C , como uma função da frequência, f e Z_i , eixo imaginário da impedância. Os valores de capacitância foram obtidos a partir da relação:

$$C = \frac{1}{Z_i \cdot f \cdot 2\pi} \text{ Equação 6}$$

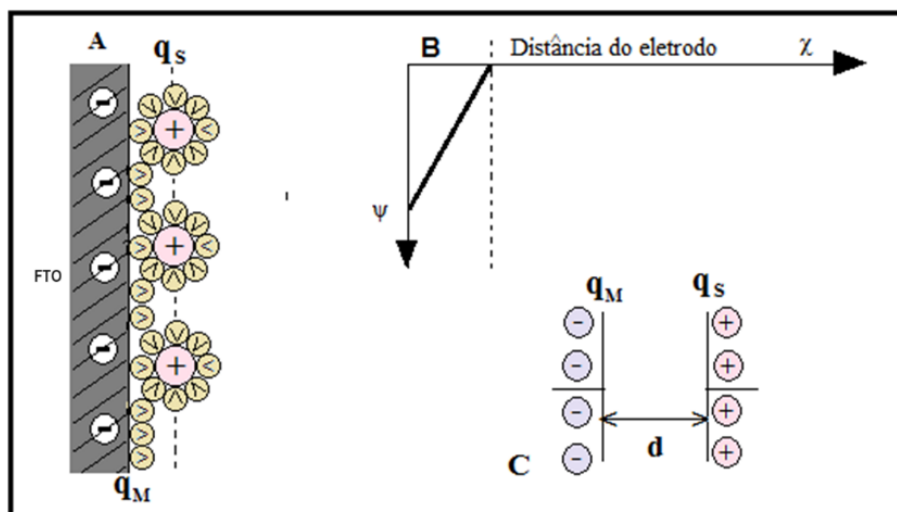
Para se descrever a DCE da CSSC contendo MBT deve-se primeiramente se definir a DCE: A dupla camada elétrica (DCE) é originada da separação de cargas na interface (região de contato entre duas fases [S-L]), e devido esta separação de cargas uma diferença de potencial (Ψ) na interface se estabelece entre o metal e o eletrólito. A Interfase eletrificada próxima à região de fronteira (interface) entre o vidro semiconductor (tipo n de carga negativa, -) FTO/TiO₂ (S) e a solução eletrolítica (L) apresenta as seguintes características:

- Orientação de dipolos  do solvente orgânico usado no eletrólito;
- Excesso de carga na superfície do FTO/TiO₂ (cargas -, q_M) induzido pela carga acumulada do lado do eletrólito (q_S). As cargas opostas se neutralizam (B) (equação 8);

$$q_{Me} = -q_S \text{ Equação 7}$$

Esta proposta é semelhante ao Modelo de Helmholtz (1835) para a dupla camada, onde a DCE se comporta como um Capacitor (C) devido a neutralização, assim por definição: a q_M , é a densidade de carga em excesso no FTO/TiO₂ e q_S , a densidade de carga em excesso na solução, ou seja, um modelo de DCE compacta.

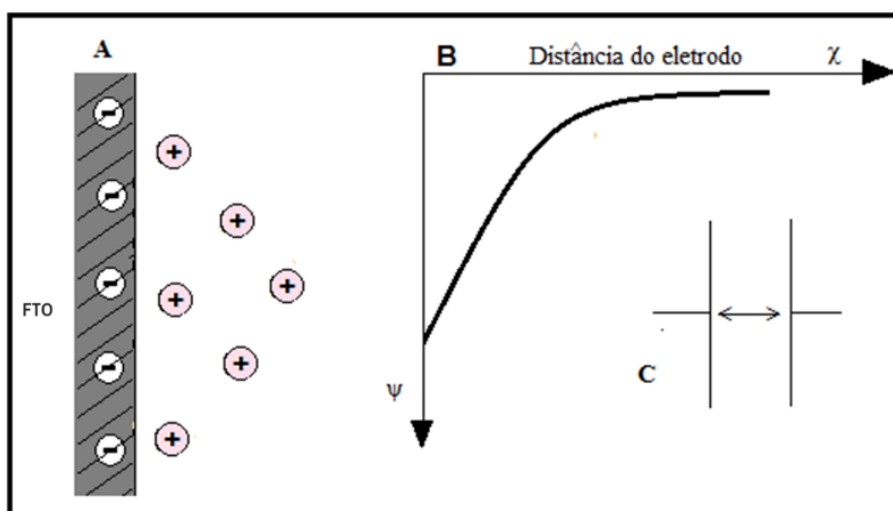
Figura 29. Modelo de dupla camada elétrica segundo Helmholtz



Fonte: Adaptado BOCKRIS e REDDY, 2002.

Gouy (1910) & Chapman (1913) propuseram um modelo de dupla camada. Uma superfície rígida e carregada, neutralizada por uma nuvem de íons com cargas opostas distribuídas de forma difusa obedecendo sempre à lei de Fick (BOCKRIS e REDDY, 2002). A concentração de íons com cargas opostas diminui com a distância da superfície, no caso do FTO/TiO₂, ou seja, um modelo de DCE difusa.

Figura 30. Modelo de DCE de Gouy & Chapman.

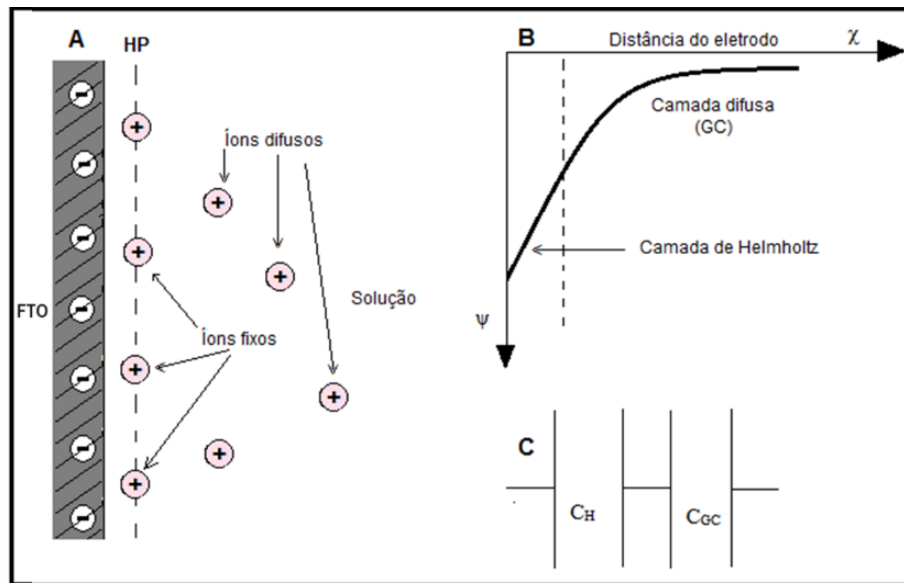


Fonte: Adaptado Bockris e Reddy, 2002.

STERN (1924) propôs um modelo de DCE que combinou as camadas compacta e difusa.

1. Definiu que (A) os íons têm tamanho finito e incluem sua camada de solvatação;
2. Admitiu que (B) a carga do lado da solução está acumulada parcialmente em uma camada compacta (Helmholtz) e parcialmente em uma camada difusa (Gouy-Chapman);
3. Assim dois capacitores (C) em série definem a dupla camada combinando difusão e compactação.

Figura 31. Modelo de DCE combinando a compacta e difusa

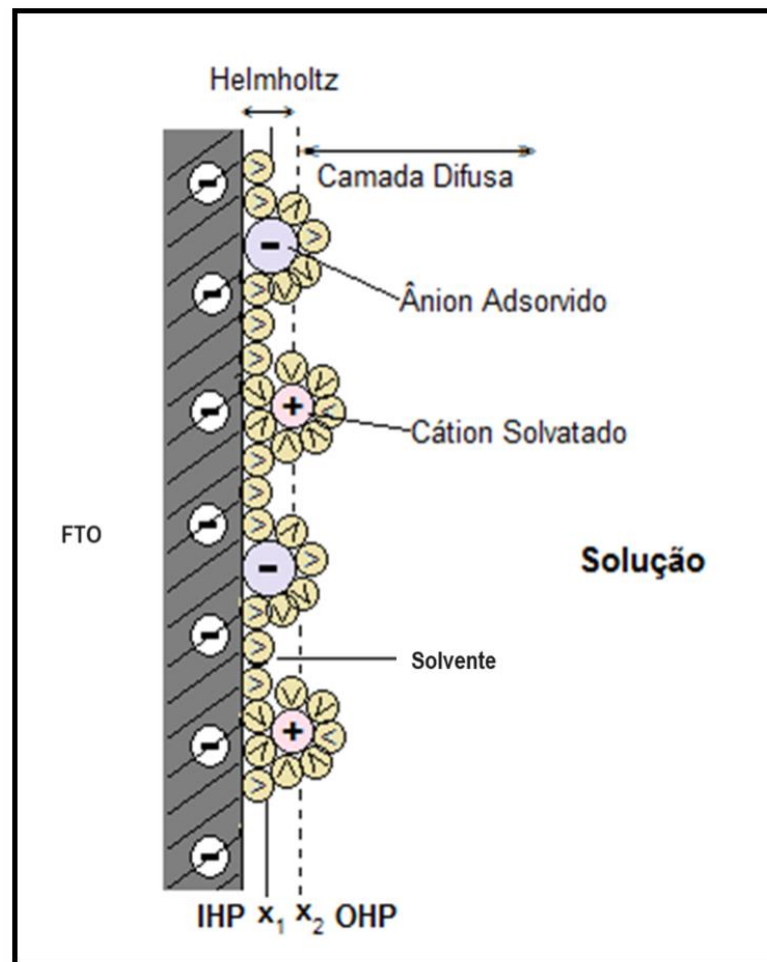


Fonte: Adaptado Bockris e Reddy, 2002.

Grahame (1947) propôs a união das DCE:

- Plano de Helmholtz interno (IHP) – plano de máxima aproximação com adsorção de moléculas de solvente e, possivelmente, de ânions especificamente adsorvidos potencial varia linearmente com a distância;
- Plano de Helmholtz externo (OHP) – apresenta espécies hidratadas (normalmente cátions) – potencial varia linearmente com a distância;
- Camada difusa (Gouy-Chapman) – possui excesso de cátions ou ânions – potencial varia exponencialmente com a distância.

Figura 32. Modelo de DCE tripla de Grahame



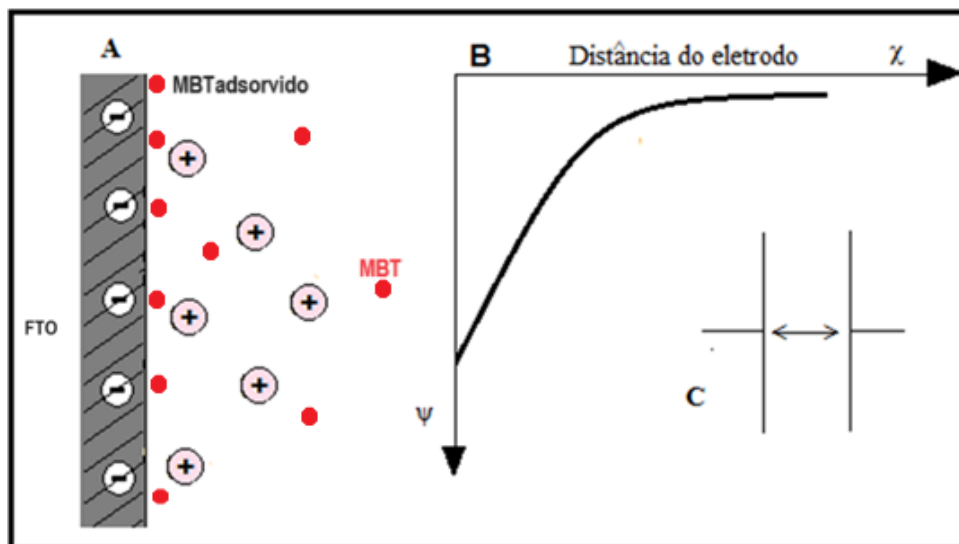
Fonte: Adaptado Bockris e Reddy, 2002.

Primeiramente, é possível verificar que a presença de 2-MBT aumenta os valores de C_{DCE} . A medida em que são adicionadas pequenas quantidades do coadsorvente, a molécula de 2-MBT se ancora de maneira espaçada ao TiO_2 , promovendo a criação de sítios carregados negativamente e, conseqüentemente, uma desorganização da dupla camada elétrica. Essa desorganização auxilia na injeção de elétrons da célula, provocando maiores densidades de corrente quando comparados a célula convencional. Este resultado está de acordo os valores de eficiência, que demonstraram que as células de com a presença de 2-MBT apresentaram maiores valores de densidade de corrente elétrica, indicando que a injeção e transporte de elétrons no dispositivo foi facilitada.

Em baixas concentrações o dispositivo se comporta de acordo com o modelo de DCE não compacta (difusa) como o proposto por Gouy (1910) & Chapman (1913),

ou seja, há uma nuvem de íons adsorvidos e não adsorvidos no FTO, provocado pela baixa concentração do 2-MBT com cargas opostas distribuídas de forma difusa.

Figura 33. Modelo Gouy (1910) & Chapman (1913) para CSSC a base de FTO/TiO₂/N719/MBT.

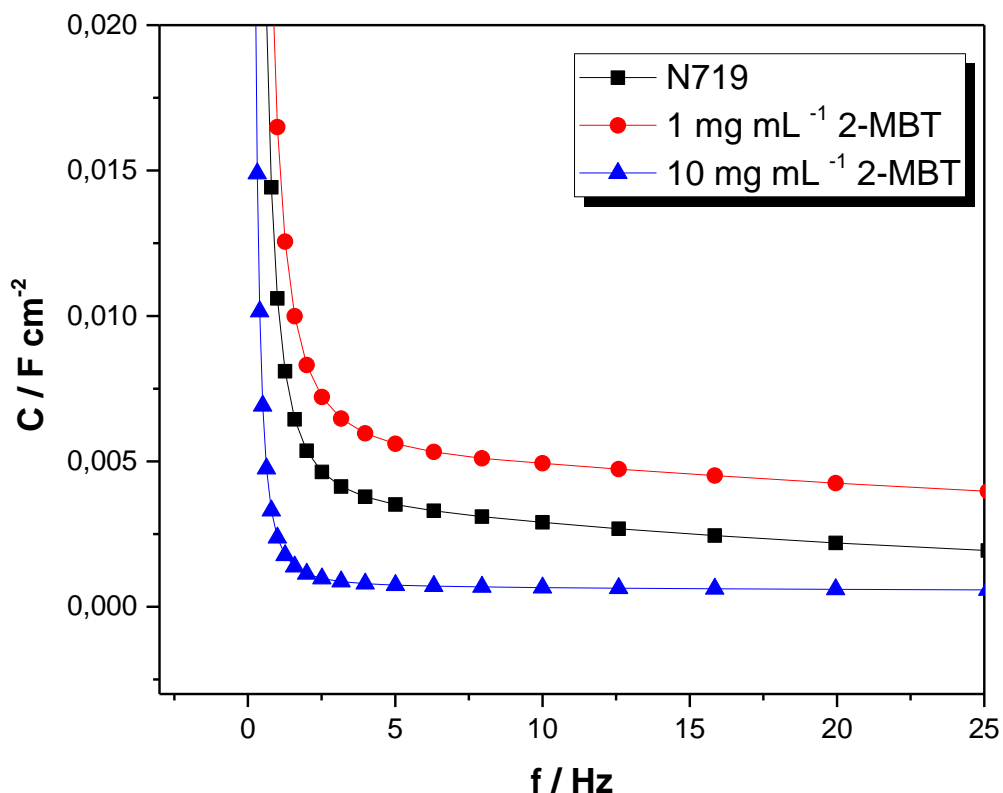


Fonte: Adaptado Bockris e Reddy, 2002.

Com o aumento do aditivo, a C_{DCE} se organiza, melhorando os valores de j_{sc} e dificultando a reação de recombinação, tornando a célula solar de corante mais eficiente.

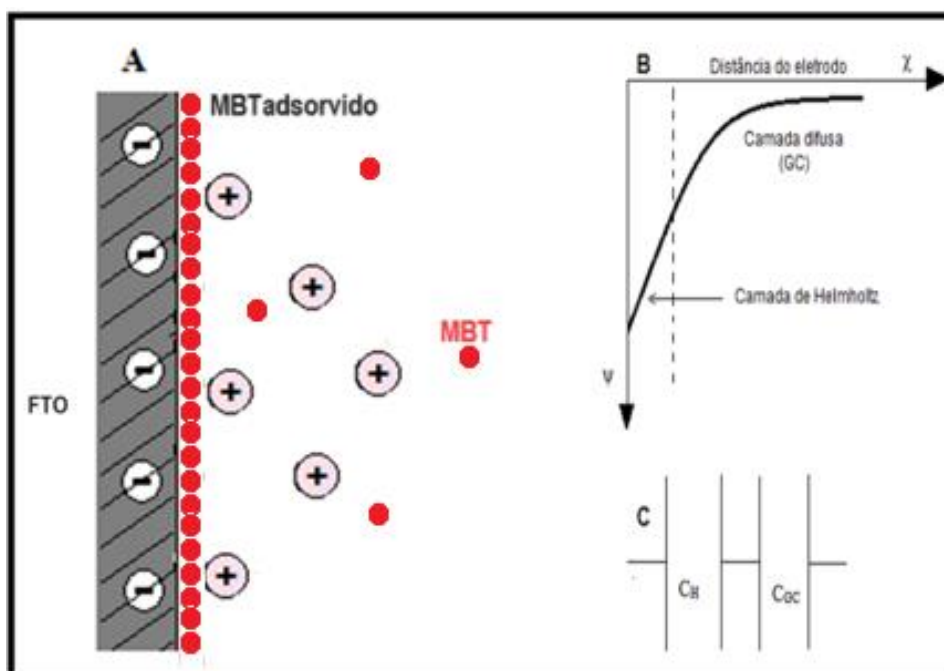
Também foi avaliada a capacitância em função da frequência para a célula de 10 mg mL^{-1} de 2-MBT (figura 34).

Figura 34. Capacitância como uma função da frequência para as células de 1 mg mL⁻¹ e 10 mL⁻¹



Ao se aumentar a concentração do 2 - MBT em limite igual ou acima de 10 mg mL⁻¹, há uma nucleação total, ou seja, adsorção de quase 100% na superfície do FTO/TiO₂ o que faz com que a DCE passe a comportar como uma DCE compacta e difusa muito semelhante ao modelo de Stern, minimizando ou quase zerando o fluxo de elétrons. Entretanto a adsorção sendo quase 100% da superfície do FTO/TiO₂ acaba bloqueando a superfície do FTO/TiO₂ e leva a difusão da DCE do 2-MBT a ser imperceptível e o modelo passa a se comportar como placas paralelas de Helmotz, ou seja, um modelo de DCE compacta (C_H).

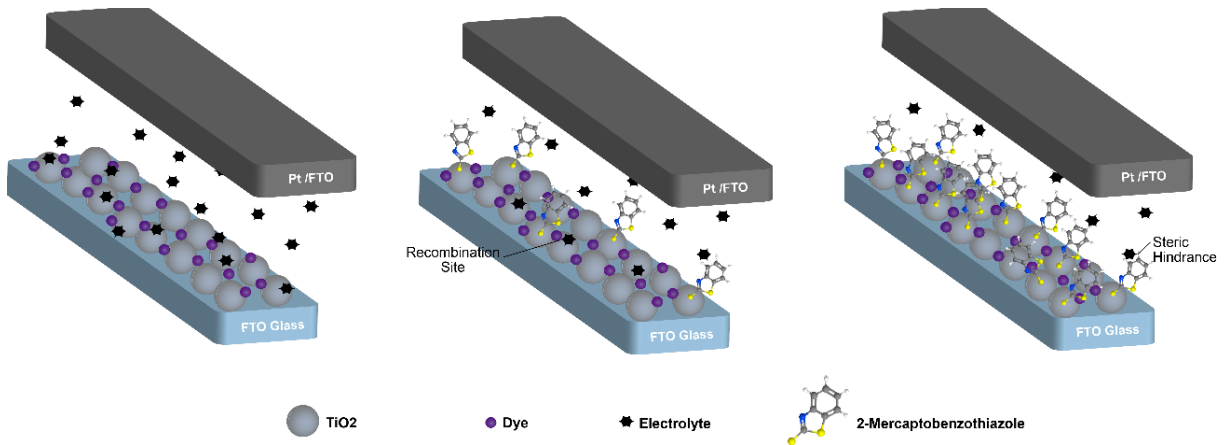
Figura 35. Modelo STERN, para CSSC a base de FTO/TiO₂/N719/MBT.



Fonte: Adaptado Bockris e Reddy, 2002.

Observou-se que nessa condição houve uma diminuição da C_{DCE} em relação aos demais dispositivos. Em concentrações mais altas, de 10 mg mL^{-1} , o processo adsorptivo sobrepõe-se ao processo de transferência de carga para o óxido, com a presença do corante. Sugere-se, devido nessa concentração, um máximo de adsorção é alcançado, reduzindo a mobilidade eletrônica e compactando a camada dupla elétrica. Como consequência, a interação entre TiO_2 e eletrólito é mínima, devido à formação de uma barreira física nessa interface (Figura 36), suprimindo a reação de coleta. (CAO, 1996; LI, et al, 2012).

Figura 36. Visão geral esquemática do mecanismo de passivação 2-MBT na superfície de TiO₂.

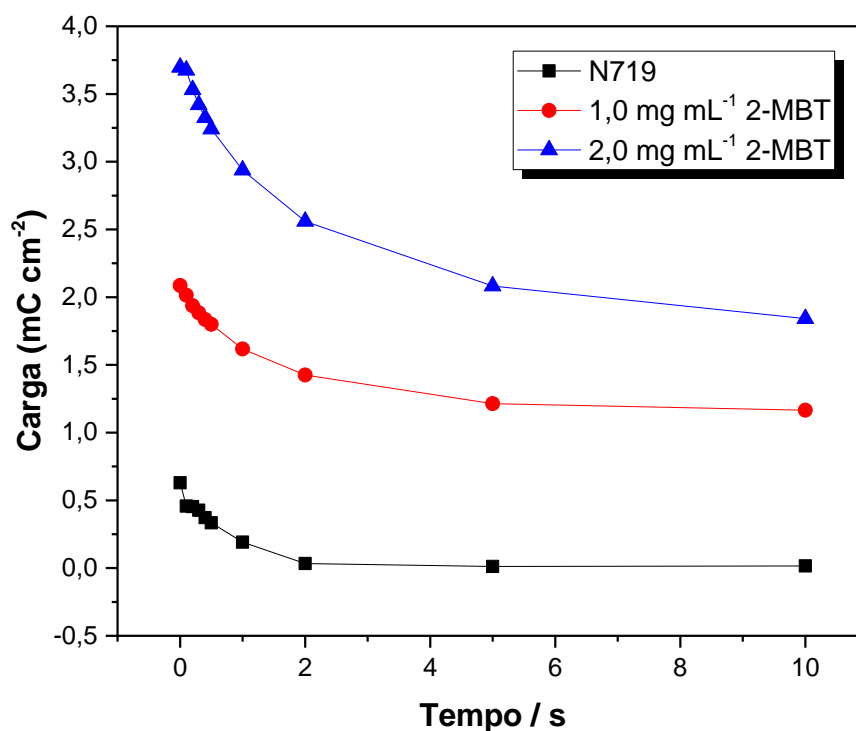


Análises da quantificação de carga no dispositivo em funcionamento foram executadas, para isso a célula foi iluminada por 10 segundos, e neste momento o potencial alcança um estado estacionário, onde a taxa de injeção de elétrons é igual a taxa de recombinação entre TiO₂/eletrólito. Em seguida a luz foi desligada, neste momento o decaimento do potencial foi monitorado de 0 a 0,5 segundos até o curto circuito. Quando a célula é curto circuitada, os elétrons que não se recombinaram dão origem à corrente e neste momento a carga é extraída por integração da corrente transiente, expresso na equação 6 (DUFFY et al, 2000).

$$Q = - \int_0^{\infty} j dt \text{ Equação 8}$$

A quantificação da carga no dispositivo em operação é demonstrada pela Figura 37.

Figura 37. Curva de decaimento de carga x tempo para as células de TiO₂ com adição de 2-MBT.



A Figura 37, referente aos testes de extração de carga, mostra a carga total nas células sem a presença de 2-MBT e com inserção de 1,0 e 2,0 mg mL⁻¹. A carga extraída da célula é igual à soma dos elétrons presentes no fotoanodo, portanto, a inserção da molécula de coadsorvente possibilitou maior injeção de elétrons do orbital LUMO do corante para a banda de condução do óxido, promovendo maior transferência eletrônica no circuito, corroborando com os resultados de j-E.

A queda de carga ao longo do tempo é característica de diferentes velocidades de difusão. Assim que a célula é curto circuitada a transferência de elétrons para o contra eletrodo ocorre rapidamente, porém, a diferença de velocidade de oxirredução do eletrólito não permite que a taxa de regeneração de elétrons se mantenha ao longo do tempo e então, a concentração de carga na banda de condução do óxido semiconductor diminui ao longo do processo, como registrado na Figura 24.

Para avaliar a recombinação e a reação de coleta separadamente, medidas de espectroscopia de fotovoltagem com intensidade modulada (IMVS) (figura 36) e espectroscopia de fotocorrente com intensidade modulada (IMPS) (figura 37) foram realizadas. A técnica consiste em promover perturbações periódicas do sistema no estado estacionário sob iluminação. A diferença entre elas é que enquanto na IMVS a

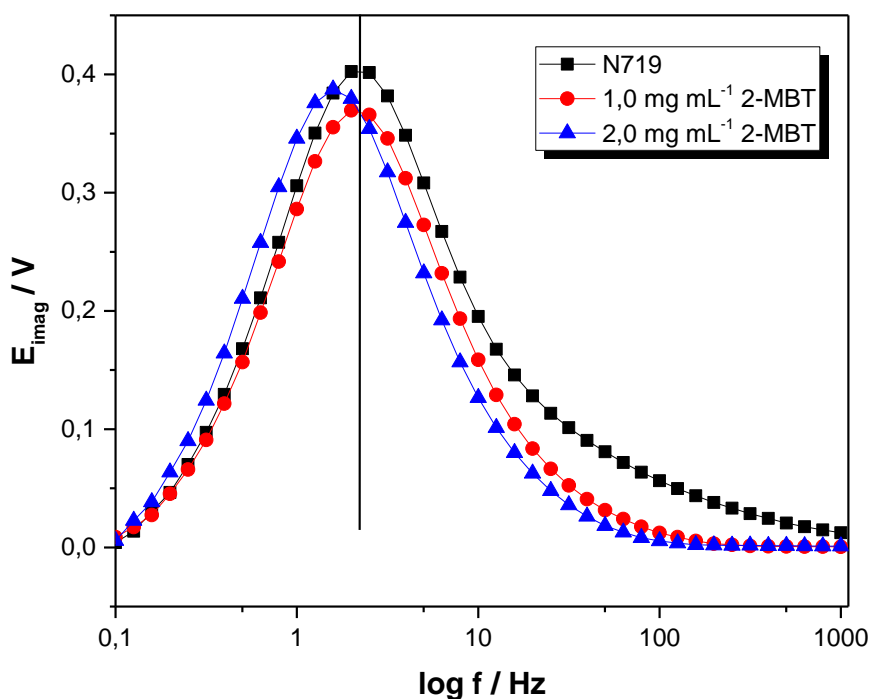
célula é mantida em circuito aberto, a IMPS é realizada a curto circuito (BARNES *et al*, 2013).

A partir das análises foram calculados utilizando as equações 3 e 4, os tempos de vida eletrônico (τ_r) e tempo de transição eletrônico ou coleta eletrônica (τ_c).

$$\tau_r(IMVS) = \frac{1}{2\pi f_r} \text{ Equação 9}$$

$$\tau_c(IMPS) = \frac{1}{2\pi f_c} \text{ Equação 10}$$

Figura 38. Diagrama tipo Bode obtidos por medidas de espectroscopia de fotovoltagem com intensidade modulada (IMVS) para CSSC com inserção de 2-MBT.



Na técnica de IMVS ao condicionar a célula ao E_{ca} , a velocidade da reação de injeção eletrônica é igual a velocidade de recombinação portanto, como não há formação de corrente elétrica assume-se que todos os elétrons são recombinados. A adição de 2-Mercaptobenzotiazol promoveu um pequeno deslocamento para regiões de menores frequências na célula de 2,0 mg mL⁻¹ em comparação à célula de TiO₂ convencional. Isso indica que nestas condições, as reações de recombinação entre o elétron contido na banda de condução do óxido e a espécie oxidada do corante tenham tempos maiores, ou seja, sejam mais lentas (KRUGER *et al*, 2003).

Em relação ao IMPS, por se tratar do condicionamento da célula à condição de curto circuito, a corrente gerada é associada a fotogeração de cargas, e no diagrama percebem-se dois fenômenos: em regiões de menor frequência, há uma intensificação dos processos relativos ao transporte na interfase óxido/corante/eletrólito, comprovando o aumento de injeção de carga e transferência eletrônica, discutido anteriormente, além de promover deslocamento para regiões de maior frequência, ou seja, reações mais rápidas.

Também é possível verificar deslocamento para maiores frequências nas reações correspondentes à transferência de carga no contra eletrodo (100 Hz), onde é comprovado reações de coleta eletrônica mais rápidas, como visto na análise de EIE (Figura 27).

Figura 39. Diagrama tipo Bode obtidos por medidas de espectroscopia de fotocorrente com intensidade modulada (IMPS) para células sensibilizadas por N719 + 2-MBT.

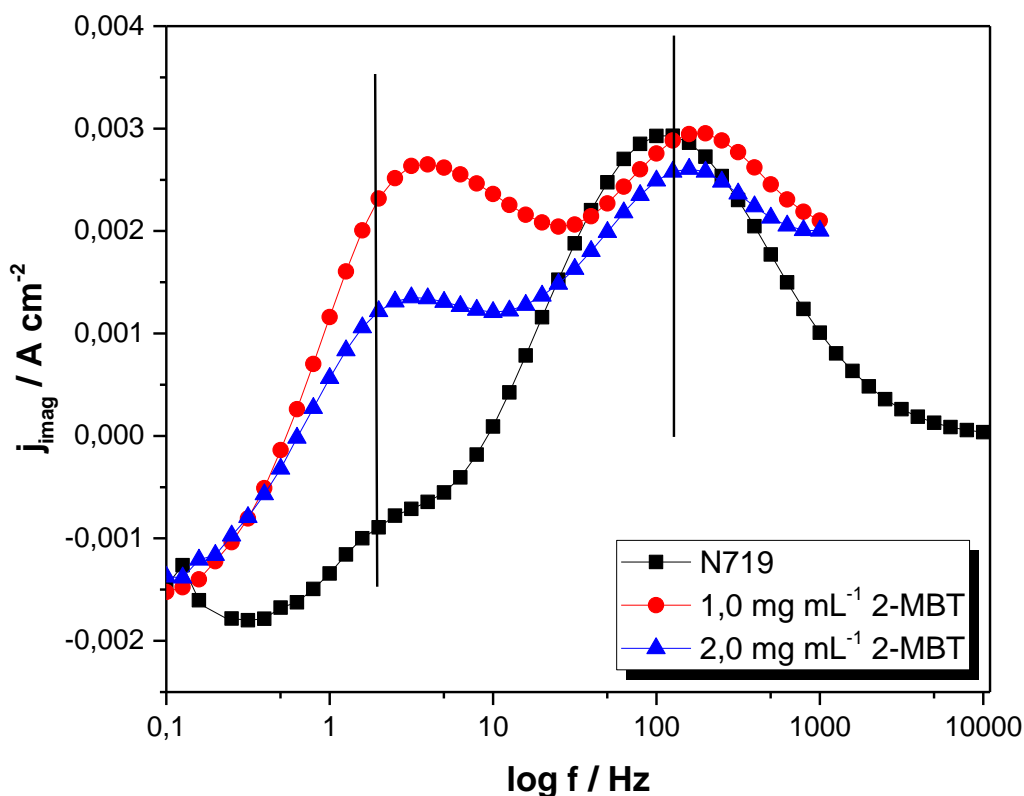
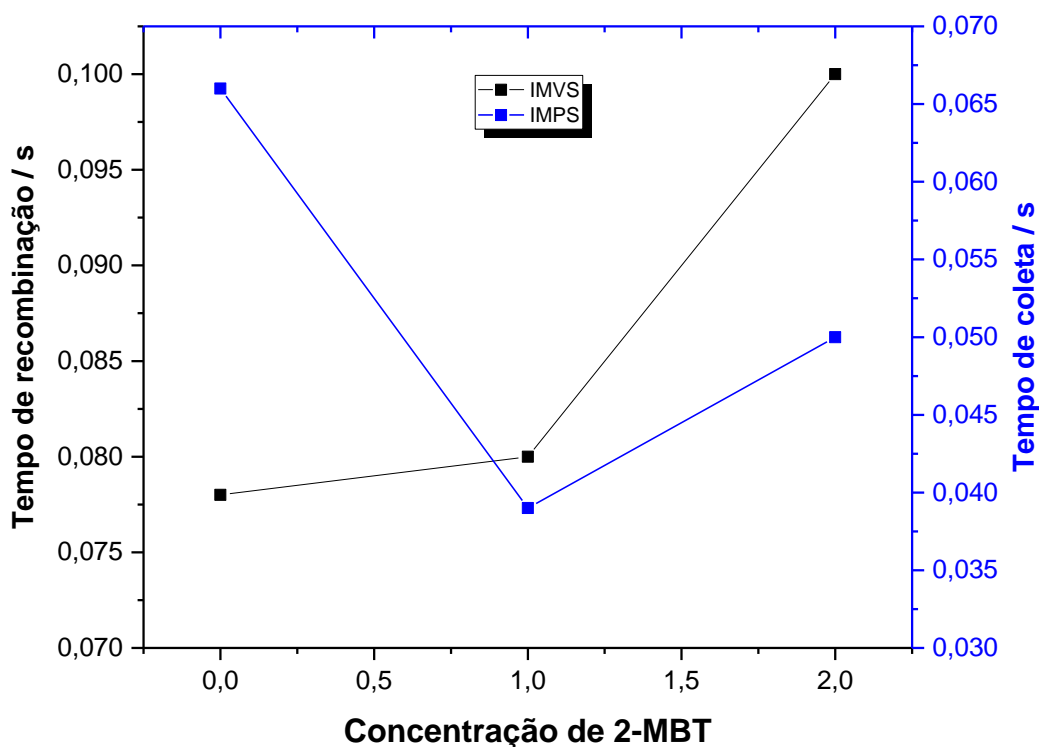


Tabela 6. Tempo de coleta e tempo de vida eletrônico extraído das curvas de IMVS e IMPS.

2-MBT (mg mL^{-1})	τ_c / s	τ_r / s
0	0,066	0,078
1,0	0,039	0,08
2,0	0,050	0,1

Os dados da Tabela 6 com os tempos de coleta (τ_c) e de recombinação eletrônica (τ_r) foram transcritos para a figura 40, visando uma melhor compreensão.

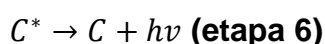
Figura 40. Dados extraídos de IMPS e IMVS para os respectivos tempos de reação.



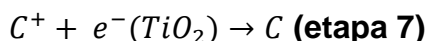
As análises de IMPS e IMVS confirmaram que a presença de 2-Mercaptobenzotiazol tornou a reação de coleta eletrônica mais rápida, e as reações de recombinação mais lentas. Se as reações de recombinação interfacial forem mais lentas, maiores taxas de elétrons serão coletadas no contra eletrodo de platina. A célula com $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de 2-MBT apresentou o menor tempo de coleta do elétron

(0,039 s), porém, os tempos de recombinação permaneceram iguais a célula de TiO₂. Já a célula com 2 mg mL⁻¹ além de tornar a reação de coleta mais rápida, desacelerou o tempo de recombinação, melhorando o dispositivo (PETER, 2007).

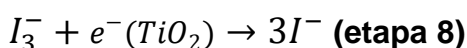
Com os resultados obtidos, pode-se propor mudanças no mecanismo da CSSC, ou seja, o [2-MBT] 1,0 mg mL⁻¹ pode-se propor uma mudança no mecanismo proposto no item 3.2 desta tese, ou seja, a etapa 6, o elétron excitado no orbital LUMO do corante (C*) pode não estar sofrendo um decaimento de energia emitindo um fóton e voltar ao seu estado fundamental de energia (C) (O'REGAN e DURRANT, 2009).



Assim a etapa 6, não existira e conseqüentemente a etapa 7, o elétron injetado na banda de condução do TiO₂ não reduzirá a espécie oxidada do corante, devido a presença do 2-MBT adsorvido e presente na solução eletrolítica por difusão, aumentando o fluxo de elétrons da CSSC.



E a última etapa de recombinação que ocorria quando o elétron injetado na banda de condução recombinava-se com a espécie oxidada do eletrólito, também não irá ocorrer.



Pois a presença de [2-MBT] 1,0 mg mL⁻¹ gera micropilhas (regiões adsorvidas e outras não) na superfície do FTO/TiO₂, mudando o potencial e a corrente distribuída na CSSC, como visto na cronoamperometria, figura 21.

Isso é comprovado pela inserção de [2-MBT] 2 mg mL^{-1} pois o bloqueio e aumento da adsorção torna a reação de coleta mais rápida, desacelerou o tempo de recombinação.

Assim estas três últimas etapas do mecanismo proposto para CSSC deixariam de existir, e fazem com que o elétron continue a percorrer o circuito externo da célula, aumentando o fluxo de corrente elétrica e por consequência melhorando o desempenho de conversão energética da CSSC.

6 CONCLUSÕES

A aplicação da molécula de 2-Mercaptobenzotiazol como adsorvente em CSSC se mostrou satisfatória, sua inserção com o corante de N719 foi capaz de suprimir as reações de recombinação eletrônica e melhorar a coleta de elétrons, gerando células mais eficientes e com minimização das etapas de mecanismo da CSSC (etapas 6 a 8);

Após avaliar os fatores de montagem da célula verificou-se que as concentrações de 1,0 e 2,0 mg mL⁻¹ de 2-MBT, bem como sensibilização simultânea em tempos de imersão de 24 horas acarretaram a otimização de funcionamento da célula;

A concentração de 2 mg mL⁻¹ de 2-MBT está no limiar de adsorção na superfície de TiO₂ e a formação de multicamadas, o tornou a célula menos resistiva à transferência de carga, alcançando um aumento de eficiência de 33% em relação à célula convencional, além de diminuir os tempos de coleta eletrônica (τ_c) de 0,066 para 0,05 s e aumentar o tempo de recombinação eletrônica (τ_r) de 0,078 para 0,1 s.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-ALWANI, M. A. M.; MOHAMAD, A. B.; LUDIN, N. A.; KADHUM, A. A. H.; SOPIAN, K. Dye-sensitised solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, v.65, p.183-213, jul. 2016.

ALVAREZ, P. E.; FIORI-BIMBI, M. V.; VALENTI, R. V.; HIDALGO, J. R.; BRANDÁN, S. A.; GERVASI, C. A. Improved electrochemical strategy to characterize adsorption and corrosion inhibition related to biomolecules from plant extracts: The case of *Annona cherimola*. *Results in Chemistry*, v. 4, p. 100233-100243, jan. 2022.

AZAM, M.A.; SURES, B. Biological Activities of 2-Mercaptobenzothiazole Derivatives: A Review. *Sci. Pharm.*, v.80, n.4, p.789–823, 2012.

BALASKAS, A. C.; CURIONI, M.; THOMPSON, G. E. Corrosion protection mechanism of 2-mercaptobenzothiazole and its potential synergistic effect with cerium ions for treatment of AA 2024-T3. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 863, p. 114081-11492, 2020.

BARNES, P. R. F.; MIETTUNEN, K.; LI, X.; ANDERSON, A. Y.; BESSHO, T.; GRATZEL, M.; O'REGAN, B. C. Interpretation of Optoelectronic Transient and Charge Extraction Measurements in Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.*, v. 25, n. 13, p. 1881-1922, fev. 2013.

BBC. Aquecimento global: 7 gráficos que mostram em que ponto estamos. 2020. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/geral-46424720>. Acesso em: 20 dez. 2023.

BISWAS, A. K.; BARIK, S.; DAS, A.; GANGULY, B. Does the position of the electron-donating nitrogen atom in the ring system influence the efficiency of a dye-sensitized solar cell? A computational study. *J Mol Model.*, v. 22, n. 121, p. 1-12.

BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A. Características do Iodeto/Triiodeto RedoxMediador em células solares sensibilizadas. *Accounts of Chemical Research*. v. 42, p. 1689-1857, nov. 2009.

BOCKRIS, J. O'M e REDDY, A. K. N. Modern Electrochemistry. Ionics. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.

BUENE, A. F.; ALMENNINGEN, D. M.; HAGFELDT, A.; GAUTUN, O. R.; HOFF, B. H. First Report of Chenodeoxycholic Acid-Substituted Dyes Improving the Dye Monolayer Quality in Dye-Sensitized Solar Cells. **RRL Solar**, v.4, n. 4, p.1900569-1900581, abr. 2020.

CAO, C. On electrochemical techniques for interface inhibitor research. **Corrosion Science**, v. 38, p. 2073-2082, 1996.

CARNEIRO, J. **Semicondutores – Modelo matemático da célula fotovoltaica**. Escola de Ciências Departamento de Física Campus de Azurém, Universidade de Minho, 2010.

CEN, H.; CAO, J.; CHEN.; GUO, X. 2-Mercaptobenzothiazole as a corrosion inhibitor for carbon steel in supercritical CO₂-H₂O condition. **Applied Surface Science**. v. 476, p. 422-434, 2019.

CISNEROS, R.; BELEY, M.; LAPICQUE, F. A study of the impact of co-adsorbents on DSSC electron transfer processes: anti- π -stacking vs. shield effect. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.18, n. 14, p.9645-9651, mar. 2016.

COPERNICUS: September 2023 – unprecedented temperature anomalies; 2023 on track to be the warmest year on record. **Climate Change Service**. 5 de out. de 2023. Disponível em: <https://encr.pw/ZXbMF>. Acesso em 19 de out. de 2023.

DA SILVA, L.; FREEMAN, H. Variation in hydrophobic chain length of co-adsorbents to improve dye-sensitized solar cell performance. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.21, p.16771-16778, 2019.

DIAS, B. V.; TRACTZ, G.T.; VIOMAR, A.; MAIA, G. A. R.; da CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. Photoelectrochemical Behavior of the Cell FTO/TiO₂/CeO₂/N719 Obtained from the Pechini and Precipitation of Cerium Oxide Methods. **J. Electron. Mater.**, v.47, p.5556–5563, jun. 2018.

DUFFY, N. W.; PEDRO, L. M.; RAJAPAKSE, R. M. G.; WIJAYANTHA, K. G. U. Investigation of the Kinetics of the Back Reaction of Electrons with Tri-Iodide in Dye-

Sensitized Nanocrystalline Photovoltaic Cells. **J. Phys. Chem. B.**, v. 104, n.38, p. 8916-8919, 2000.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Matriz Energética e Elétrica**. 2023. Disponível em: <https://acesse.one/Vv5zE>. Acesso em 05 jan. 2024. Acesso em: 15 jun. 2023.

ESSNER J. **Dye sensitized solar cells: optimization of Grätzel solar cells towards plasmonic enhanced photovoltaics**. 2011. 133p. Tese (Doutorado em Ciências). Manhattan, KS: Kansas State University; 2011.

FENG, Y.; CHEN, S.; ZHANG, H.; LIA, P.; WU, L.; GUO, W. Characterization of iron surface modified by 2-mercaptobenzothiazole self-assembled monolayers. **Applied Surface Science**, v. 53, p. 2812-2819.

FREITAS, J. N., **Células Fotovoltaicas Híbridas de Polímeros Condutores e Nanopartículas Inorgânicas**. Tese De Doutorado, Campinas, São Paulo, 301p. 2009. GREGG, B. A. Excitonic solar cells, *J. Phys. Chem. B*, v. 107, p. 4688, 2003.

GONÇALVES, L. M.; BERMUDEZ, V. Z.; RIBEIRO, H. A.; MENDES, A. M. Dye-sensitized solar cells: A safe bet for the future. **Energy Environ. Sci.**, v.1, p.655-667, 2008.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v.414, p.338-344, nov, 2001.

GREG, B. A.; PICHOT, F.; FERRERE, S.; FIELDS, C. L. Interfacial recombination processes in dye-sensitized solar cells and methods to passivate the interfaces, **Journal of Physics Chemistry B**, v. 105, p. 1422, 2001.

GROSSIORD, N.; KROON, J. M.; ANDRIESSEN, R.; BLOM, P. W. M. Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices. **Org. Electron.**, v.13, n.3, pp. 432-456, 2012.

GU, F.; HUANG, W.; WANG, S.; CHENG, X.; HU, Y.; LEE, S. Open-circuit voltage improvement in tantalum-doped TiO₂ nanocrystals. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.16, p 25679-25683, 2014.

GUIMARAES, R.R.; PARUSSULO, A.L.A.; MATIAS, T.A.; TOMA, H.E.; ARAKI, K. Electrostatic blocking barrier as an effective strategy to inhibit electron recombination in DSSCs. **Electrochim. Acta**, v.255, p.92–98, 2017.

GUO, FENG.; NARUKULLAPATI, B. K.; MOHAMMED, K, J.; ALTIMARI, U. S.; ABED, A. M.; YAN, Z.; AHMAD, N.; DWIJENDRA, N. K. A. New material for addressing charge transport issue in DSSCs: Composite WS₂/MoS₂ high porosity counter electrodes. **Solar Energy**, v. 243, p. 62-69, 2022.

HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. Dye-Sensitized Solar Cells. **Chem. Rev.**, v.110, n. 11, p.6595-6663, 2010.

IEA. Global Energy Review: CO₂ Emissions in 2021. Disponível em: <<https://bitly.com/LikreWXqo>>. Acesso em 20 ago. 2022.

JENNINGS, J. R.; GHICOV, A.; PETER, L. M.; SCHMUKI, P.; WALKER, A. B. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Oriented TiO₂ Nanotube Arrays: Transport, Trapping, and Transfer of Electrons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 30, n. 40, p.13364-13372, 2008.

KARTHIKA, P.; GANESAN, S.; KAMALAKANNAN, S.; PRAKASH, M. Design and Synthesis of the D- π -A-Structured Coadsorbents with the Phenanthraquinone Core and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells, **J. Phys. Chem. C**, v.124, p.9886–9899, 2020.

KAZANSKI, L. P.; SELYANINOV, I. A.; KUZNETSOV, Y. I. Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole on copper surface from phosphate solutions. **Applied Surface Science**, v. 258, p.6807-6813, 2012.

KATOH, R.; FURUBE, A.; YOSHIHARA, T.; HARA, K.; FUJIHASHI, G.; TAKANO, S.; MURATA, S.; ARAKAWA, H.; TACHIYA, M. Efficiencies of electron injection from excited N3 dye into nanocrystalline semiconductor (ZrO₂, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, SnO₂, In₂O₃) films. **J. Phys. Chem. B.**, v. 108, n. 15, 2004.

KAY, A.; GRÄTZEL, M. Artificial Photosynthesis. 1. Photosensitization of TiO₂ Solar Cells with Chlorophyll Derivatives and Related Natural Porphyrins. **J. Phys. Chem.**, v.97, p.6272-6277.

KRUGER, J. PLASS, R.; GRATZEL, M.; CAMERON, P. J.; PETER, L. M. Charge transport and back reaction in solid-state dye sensitized solar cells: A study using intensity-modulated photovoltage and photocurrent spectroscopy. **J. Phys. Chem. B.**, v. 107, p. 7533-7539, 2003.

LEE, Y. G.; SUL, P.; CHO, W.; TAEWOO, W.; SUDHAGAR, P.; JUNG, J. H.; UAU, S.; CHAR, K.; KANG, Y. S. Effective Passivation of Nanostructured TiO₂ Interfaces with PEG-Based Oligomeric Coadsorbents To Improve the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. **J. Phys. Chem. C.**, v.116, n.11, p.6770–6777, 2012.

LI, L. L.; CHANG, Y. C.; WU, H. P.; DIAU, E. W. G. Characterisation of electron transport and charge recombination using temporally resolved and frequency-domain techniques for dye-sensitised solar cells. **Int. Rev. Phys. Chem.**, v.31, n.3, p.420-467, 2012.

LI, X.; DENG, S.; FU, H. Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract. **Corrosion Science**, v. 62, p. 163-175, 2012.

LIU, X.; XING, Z.; ZHANG, P.; WANG, W. M.; ZHANG, Y.; LI, Z.; WU, X.; YU, X.; ZHOU, W. Fabrication of 3 D Mesoporous Black TiO₂/MoS₂/TiO₂ Nanosheets for Visible-Light-Driven Photocatalysis. **Chem Sus Chem.**, v. 9, n. 10, p. 1118-1124, 2016.

MAIA, G. A. R. **Caracterização de sistemas fotovoltaicos híbridos a base de óxido de zinco**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual do Centro Oeste. Guarapuava, 2017.

MANTHOU, V. S.; PEFKIANAKIS, E. K.; FALARAS, P.; VOUGIOUKALAKIS, G.C. Co-Adsorbents: A Key Component in Efficient and Robust Dye-Sensitized Solar Cells. **Chem Sus Chem.**, v. 8, n.4, p.588-599, fev. 2015.

MARCONATO, J. C.; BULHÕES, L. O.; TEMPERINI, M. L. A spectroelectrochemical study of the inhibition of the electrode process on copper by 2-mercaptobenzothiazole in ethanolic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 771-780, 1998.

MATTOS, E. F. S. **Estudo qspr da eficiência de células solares sensibilizadas por corantes baseados em carbazol**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Sergipe, 2023.

MAZLOUM-ARDAKANI, M. AND KHOSHROO, A. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells with dual-function coadsorbent: reducing the surface concentration of dye-iodine complexes concomitant with attenuated charge recombination. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.17, p.22985-22990, ago. 2015.

MÜLLER, A. V.; WIERZBA, W. M.; PASTORELLI, M. N.; POLO, A. S. Interfacial Electron Transfer in Dye-Sensitized TiO₂ Devices for Solar Energy Conversion: Review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.32, n.9, p. 1711-1738, set. 2021.

NEALE, N. R., KOPIDAKIS, N., VAN DE LAGEMAAT, J., GRÄTZEL, M., & FRANK, A. J. Effect of a Coadsorbent on the Performance of Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Shielding versus Band-Edge Movement. **J. Phys. Chem. B.**, v.109, n.49, p.23183–23189, out. 2005.

NELSON, J. **The Physics of Solar Cells**. Imperial College Press, 2003.

NGUYEN, P. T.; NGUYEN, V. S.; PHAN, T. A. P.; LE, T. N. V.; LE, D. M.; LE, D. D.; TRAN, V. A.; HUYNH, T. V.; LUND, T. Nicotinic acid as a new co-adsorbent in dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 441-447, 2017.

O'REGAN, B. C.; DURRANT, J. R. Kinetic and Energetic Paradigms for Dye-Sensitized Solar Cells: Moving from the Ideal to the Real. **Acc. Chem. Res.**, v.42, n.11, p.1799–1808, set. 2009.

PARUSSULO, A. L. A., BONACIN, J. A., TOMA, S. H., ARAKI, K., & TOMA, H. E. Unravelling the Chemical Morphology of a Mesoporous Titanium Dioxide Interface by Confocal Raman Microscopy: New Clues for Improving the Efficiency of Dye Solar Cells and Photocatalysts. **Langmuir**, v. 25, n.19, p.11269–11271, ago. 2009.

PETER, L. Transport, trapping and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. **J. Electroanal. Chem.**, v. 599, n. 2, p. 233-240, jan, 2007.

PLOWMAN, B. J.; ABDELHAMID, M. E.; IPPOLITO, S. J.; BANSAL, V.; BHARGAVA, S. K.; O'MULLANE, A. P. Electrocatalytic and SERS activity of Pt rich Pt-Pb

nanostructures formed via the utilisation of in-situ underpotential deposition of lead. **J Solid State Electrochem.**, v.18, n. 12, p. 3345-3357, set. 2014.

REYNAL, A.; PALOMARES, E. Increasing the performance of cis-dithiocyanato(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)(1,10-phenanthroline) ruthenium (ii) based DSC using citric acid as co-adsorbant. **Energy Environ. Sci.**, v.2, p.1078-1081, 2009.

RODRIGUES, D.F.S.L.; SANTOS, F.; ABREU, C.M.R.; COELHO, J.F.J.; SERRA, A.C.; IVANOU, D.; MENDES, A. Passivation of the TiO₂ Surface and Promotion of N719 Dye Anchoring with Poly(4-vinylpyridine) for Efficient and Stable DyeSensitized Solar Cells. **ACS Sustain. Chem. Eng.**, v. 9, n. 17, p.5981–5990, abr. 2021.

RODRÍGEZ, E. G. **Photoelectrochemical characterization of dye solar cells based on nanostructured zinc oxide substrates.** Tese de Doutorado. Universidad Pablo de Olavide, Sevilla, 237 p., 2011.

SARKER, S.; Ahammad, A. J. S.; SEO, H. W.; KIM, D. M. Electrochemical Impedance Spectra of Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Spreadsheet Calculation. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, p. 1-17, 2014.

SERDECHNOVA, M.; IVANOV, V. L.; DOMINGUES, M. R. M.; EVTUGUIN, D. V.; FERREIRA, M. G. S.; ZHELUDKEVICH, M. L. Photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole and 1,2,3-benzotriazole corrosion inhibitors in aqueous solutions and organic solvents. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n.45, p.25152–25160, out. 2014.

SAJI, V. S.; PIO, M. Effect of coadsorbents on DSSC sensitized by NIR absorbing poly(ethyl thieno[3,4-b]thiophene-2-carboxylate). **Current Applied Physics**, v. 10, p. S410-S413, 2010.

SHALINI, S.; BALASUNDARAPRABHU, R.; KUMAR, T. S.; PRABAVATHY, N.; SENTHILARASU, S.; PRASANNA, S. Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review. **International Journal of Energy Research**, v. 40, p. 1303-1320, 2016.

SINGH, J.; SAXENA, V.; GUSAIN, A.; CHAUHAN, A. K.; PUTTA, V.; KOIRY, S. P.; JHA, P.; JAIN, A.; ASWAL, D. K. GUPTA, S. K. XPS, UV-Vis, FTIR and EXAFS Studies

to Investigate the Binding Mechanism of N719 Dye Onto Oxalic Acid Treated TiO₂ and Its Implication on Photovoltaic Properties. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 117, n. 41, p.21096-21104, 2013.

SONAI, G. G.; MELO Jr, M. A.; NUNES, J. H. B.; MEGIATTO Jr, J. D.; NOGUEIRA, A. F. Células solares sensibilizadas por corantes naturais: um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1357-1365, 2015.

TRACTZ, G. T.; DIAS, B. V.; BANCZEK, E. P.; da CUNHA, M. T.; ALVES, G. J. T.; RODRIGUES, P. R. P. Células Solares Sensibilizadas por Corante (CSSC): Perspectivas, Materiais, Funcionamento e Técnicas de Caracterização. Rev. **Virtual Quim.**, v. 12, n. 3, p. 748-774, maio 2020 a.

TRACTZ, G. T.; VIOMAR, A.; DIAS, B. V.; de LIMA, C. A.; BANCZEK, E. P.; da CUNHA, M. T.; ANTUNES, S. R. M.; RODRIGUES, P. R. P. Recombination Study of Dye Sensitized Solar Cells with Natural Extracts. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 30, n. 2, p. 371-378, 2019 b.

TRINO, L. D. **Desenvolvimento e otimização de materiais nanocristalinos para células solares sensibilizadas**. 2014. 105p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) –Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.

VIOMAR, A. **Desenvolvimento e caracterização de célula solar sensibilizada por corantes composta de TiO₂ e Nb₂O₅**. 2018. 149p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava, 2018.

VITORETI, A. B. F.; VAZ, R.; PENA, A. L.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares. Rev. **Virtual Qui.**, v. 9, n.4, p.1481-1510, jul. 2017.

VOUGIOUKALAKIS, G. C.; PHILIPPOPOULOS, A. I.; STERGIOPOULOS, T.; FALARAS, P. Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells, Coord. **Chem. Rev.**, v. 255, n. 21–22, p.2602-2621, 2011.

WANG, Z. S.; CUI, Y.; DAN-HO, Y.; KASADA, Y.; SHINPO, A.; Thiophene-Functionalized Coumarin Dye for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: Electron Lifetime Improved by Coadsorption of Deoxycholic Acid. *The Journal of Physical Chemistry C.*, v. 111, n. 19, p. 7224–7230, 2007.

WU^a, J.; LAN, Z.; LIN, J.; HUANG, M.; HUANG, Y.; FAN, L.; LUO, G.; LIN, Y.; XIE, Y.; WEI, Y. Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. **Chem. Soc. Rev.**, v. 46, p.5975-6023, maio 2017.

WU^b, J.; LAN, ZHANG, L.; LIN, J.; HUANG, M.; HUANG, Y.; FAN, L.; LUO, G. Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 2136-2173.

YANG, H.; SUN, Y.; JI, J.; SONG, W.; ZHU, X.; YAO, Y.; ZHANG, Z. 2-Mercaptobenzothiazole monolayers on zinc and silver surfaces for anticorrosion. **Corros Sci.**, v.50, n.11, p.3160-3167, nov. 2008.

ZHANG^a, H.; ZHOU, J.; ZANG, X. F.; HONG, Y. P.; CHEN, Z. E. An efficient strategy for designing high-performance DSSCs: Using the terminal auxiliary acceptor to improve electronic transitions. **Dyes and Pigments**, v. 206, p. 110642-110650, 2022.

ZHANG^b, L.; COLE, J. M. Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v.7, n.6, p.3427–3455, jan. 2015.

ZHANG^c, Z.; ZAKEERUDDIN, S. M.; O'REGAN, B. C.; HUMPHRY-BAKER, R. Influence of 4-Guanidinobutyric Acid as Coadsorbent in Reducing Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry B.**, v. 109, n. 46, p. 21818 – 21824, 2005.

ZUMAHY, A. S. M.; AROBI, N.; RAHMAN, M. M.; HOSSAIN, M. K.; ROZY, M. A. J.; BASHAR, M.; AMRI, A.; KABIR, H.; HOSSAIN, M. A.; AHMED, F. Understanding the optical behaviours and the power conversion efficiency of novel organic dye and nanostructured TiO₂ based integrated DSSCs. **Sol. Energy**, v. 225, p. 129-147, set. 2021.