

MARCEL RICARDO NOGUEIRA DE OLIVEIRA



Produção de células solares de TiO_2/Nb sensibilizadas com corantes naturais

**MESTRADO EM
BIOENERGIA**

GUARAPUAVA-PR

2021

MARCEL RICARDO NOGUEIRA DE OLIVEIRA

**PRODUÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE TiO₂/Nb SENSIBILIZADAS COM
CORANTES NATURAIS**

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

Prof. Dr. André Lazarin Gallina
Orientador

GUARAPUAVA-PR

2022

Catálogo na Publicação
Rede de Bibliotecas da Unicentro

O48p Oliveira, Marcel Ricardo Nogueira de
Produção de células solares de TiO₂/Nb sensibilizadas com corantes naturais / Marcel Ricardo Nogueira de Oliveira. -- Guarapuava, 2022.
viii, 40 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. Área de Concentração: Energias Renováveis, 2022.

Orientador: André Lazzarin Gallina

Banca examinadora: Juliana Bonini, Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Bibliografia

1. CSSC. 2. Dispositivo fotovoltaico. 3. Pechini. 4. Eletroquímica. 5. Bioenergia. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.

CDD 541.37



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE/UNICENTRO PRÓ-REITORIA
DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO - PROESP PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA - PPGB**



TERMO DE APROVAÇÃO

MARCEL RICARDO NOGUEIRA DE OLIVEIRA

“Produção de células solares de TiO₂/Nb sensibilizadas com corantes naturais”

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

Aprovada em 02 de junho de 2022.

André Lazarin Gallina
(UNICENTRO)

Juliana Sartori Bonini
(UNICENTRO)

Paulo Rogério Pinto Rodrigues (UNICENTRO)

GUARAPUAVA-PR 2022

Dedico este trabalho à minha mãe, Marilda.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento é a palavra que define este trabalho.

Agradeço a Deus pela força concedida.

Seguido do meu orientador, André pela ajuda, correções e apoio.

Ao professor Paulo pelos ensinamentos e por todo comprometimento.

Ao Gideã pelas incontáveis ajudas, ensinamentos no laboratório, correções e conselhos para os trabalhos e por ser tão prestativo e gentil.

Ao Julianno, pelo incentivo de ingressar ao mestrado, pelos ensinamentos e pelas sempre brilhantes soluções propostas à cada obstáculo que enfrentei durante esse período.

Ao Rafael e a Gabriela, que ingressaram junto nessa jornada e puderam dividir um pouco dos seus conhecimentos.

A todos os professores e colegas que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Ao programa de Pós Graduação em Bioenergia e a UNICENTRO, que permitiram que este trabalho fosse realizado.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	1
LISTA DE TABELAS	2
ABSTRACT	4
1. INTRODUÇÃO	5
2. REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1 Energia Solar.....	7
2.2. Célula Solar	8
2.3. Células Solares sensibilizadas por Corante	8
2.3.1 Óxido semicondutor.....	9
2.3.2 Corante	111
3. OBJETIVOS	13
4. MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1. Síntese do TiO ₂ /Nb	15
4.2. Extração do Corante.....	15
4.3. Produção da pasta/Filmes dos óxidos semicondutores	16
4.4. Montagem das células	17
4.5. Análises das partículas, do corante e das células.....	17
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES PARCIAIS	19
5.2 Análise das partículas.....	21
5.3 Produção e caracterização da célula solar	26
6. ESTUDOS FUTUROS.....	330
7. CONCLUSÕES	33
8. DIVULGAÇÃO DOS RESULTADOS	342
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	353

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema de funcionamento de uma CSSC, sendo: 1 fotoexcitação; 2 injeção; 3 transporte; 4 difusão; 5 renegeração; 6,7 e 8 reações de recombinação. E_F nível de Fermi, $E_{máx}$ voltagem máxima da célula e BC Banda de Condução.....9
- Figura 2.** Estrutura Química do corante sintético N3 em A e da antocianina em B.....11
- Figura 3.** Capsicum Anuum à esquerda e Curcuma Longa a direita da imagem respectivamente com suas soluções pós extração.....15
- Figura 4.** UV-Vis para os corantes extraídos do açafrão e da páprica.....18
- Figura 5.** Estrutura química da capsantina e da curcumina.....19
- Figura 6.** Espectro de fluorescência de Raios x para a amostra sintetizada de TiO_2 e TiO_2 contendo Nb.....20
- Figura 7.** Difratoograma de Raios X para o óxidos de TiO_2 e TiO_2 contendo Nb sintetizado21
- Figura 8.** Band gap obtido experimentalmente pela extrapolação da região linear da curva de $\alpha hv(1/2)$ para os óxidos de TiO_2 e TiO_2 -Nb.....23
- Figura 9.** Representação da criação de estados energéticos abaixo da banda de condução do óxido de TiO_2 -Nb.....24
- Figura 10.** Potencial de circuito aberto para os sistemas de TiO_2 e TiO_2 :Nb sensibilizados com açafrão em A e páprica em B.....25
- Figura 11.** Fotocronoamperometria para os sistemas de TiO_2 e TiO_2 :Nb sensibilizados com açafrão em A e páprica em B.....26
- Figura 12.** Cuvas j-E para os sistemas de TiO_2 e TiO_2 :Nb sensibilizados com açafrão em A e páprica em B.....28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferentes óxidos semicondutores aplicados em CSSCs com suas respectivas eficiências de fotoconversão.....	10
Tabela 2. Estado da arte para utilização de corantes naturais com seus respectivos valores de eficiência em foto-conversão em CSSC.....	13
Tabela 3. Raio hidrodinâmico e índice de polidispersão para as partículas sintetizadas.....	22
Tabela 3. Parâmetros foto-eletrquímicos para os sistemas de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ sensibilizados com açafão em A e páprica em B.....	28

RESUMO

OLIVEIRA, MARCEL RICARDO NOGUEIRA DE. **Produção de células solares de TiO₂/Nb sensibilizadas com corantes naturais.** 2021. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2022.

Células solares sensibilizadas por corantes (CSSC) são dispositivos promissores para a conversão de energia. São produzidas pela presença de um semicondutor e de um corante fotossensível. Para melhorar a eficiência de foto-conversão do sistema, a mistura de óxidos pode ser utilizada. Corantes extraídos de produtos naturais também mostram aplicação quando se deseja produzir um sistema de baixo custo. O objetivo deste trabalho é produzir e avaliar CSSCs com Ti e Nb sensibilizada pelos corantes extraídos da *Capsicum Anuum* e da *Curcuma Longa*. Para análise inorgânica serão utilizadas técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia da Região UV-VIS (UV-VIS). Como medidas eletroquímicas serão empregadas às curvas j-V (j-V), fotocronoamperometria (j-t) e Potencial de circuito aberto (E_{ca}). Como resultado nas análises parciais obtidas durante a síntese do óxido, verificou-se que é possível produzir partículas de Ti/Nb pela metodologia *Pechini*, de elevada cristalinidade e na mistura de fases rutilo e anatase. Os resultados eletroquímicos mostraram um potencialização de 25% para a utilização da *Curcuma longa* e 12 % para a *Capsicum Anuum*, nos valores de eficiência das células, com a adição de Níobio.

Palavras-Chave: CSSC, dispositivo fotovoltaico, Pechini, eletroquímica, bioenergia.

ABSTRACT

OLIVEIRA, MARCEL RICARDO NOGUEIRA DE. Solar cells production using Ti/Nb and sensitized with natural dyes. 2021. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2022.

Dye sensitized solar cells (DSSC) are promising devices for solar energy conversion. They are produced by the use of a semiconductor oxide and photosensitive material. To improve the photoconversion energy efficiency, a mix of oxides is applied and dyes extracted from natural products can be used when the objective is to produce a low-cost system. This work aims to develop and evaluate a DSSC with Ti and Nb sensitized with dyes extracted from *Capsicum Anuum* and *Curcuma Longa*. For the inorganic analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Fluorescence (XRF), and X-ray Diffraction (XRD) will be used. To electrochemical analysis, j-V curves, photochronoamperometric measurement (j-t), and Open Circuito Potential (OCP) will be performed. As a result of the corresponding partial analyzes during the oxide synthesis, it was observed that is possible to produce Ti/Nb particles by the Pechini methodology, with high crystallinity and mix of rutile and anatase forms. Electrochemical results showed an improving in photoconversion energy cell efficiency with 25% to *Curcuma longa* and 12% to *Capsium Anuum* when Nb was inserted.

Key-Words: DSSC, photovoltaic device, Pechini, electrochemical measurements, bioenergy.

1. INTRODUÇÃO

Com o objetivo de reduzir a emissão de gases poluentes, novas metodologias alternativas, passam a apresentar grande potencial de utilização para suprir a extensa demanda energética mundial. Um dos sistemas promissores desenvolvidos é a célula solar, capaz de converter energia solar em energia elétrica [1-3].

As células solares sensibilizadas por corante (CSSC) fazem parte da terceira classe de dispositivos fotovoltaicos, que são sistemas capazes de extrapolar o limite termodinâmico de energia, proposto por Shockley e Queisser. Esta descoberta é o resultado das pesquisas de Gratzel, que acreditava ser possível imitar a fotossíntese e consequentemente produzir um dispositivo semelhante e inteiramente renovável [1,4].

As CSSC são produzidas com a utilização de um óxido semiconductor e um corante fotossensível adsorvido em sua superfície. Quando a luz solar incide no dispositivo, elétrons do corante são injetados para a banda de condução do semiconductor. Estes elétrons percorrem um circuito externo, gerando uma corrente elétrica aproveitável. O circuito é fechado, com a utilização de um contra eletrodo, que recebe estes elétrons e também devido à presença de um eletrólito, que age como um intermediador de cargas, oxidando as espécies reduzidas e reduzindo as espécies oxidadas [1,4].

Corantes organometálicos, especificamente os baseados em rutênio, são os mais utilizados nestes sistemas, devido a apresentarem ampla faixa de absorção no espectro eletromagnético, grupos ancoradores eficientes, dentre outras características. No entanto, estas moléculas apresentam uma extensa rota sintética, tornando o produto muitas vezes oneroso e movendo a pesquisa a novos materiais fotossensibilizadores com custo reduzido [4].

A literatura demonstra a aplicação de metabólitos secundários, como as antocianinas e as curcuminas nestes sistemas fotovoltaicos, no entanto, produzindo uma célula solar com menor eficiência quando comparada a utilização dos corantes rutenados [4]. Concentração da solução extratora, reagentes utilizados, tempos de extração são chaves para extração de maiores quantidades de metabólitos e com efeito a potencialização de todos os parâmetros fotoeletroquímicos do sistema fotovoltaico desenvolvido.

As reações que regem o dispositivo são conhecidas como foto-excitação, injeção, transporte, difusão e regeneração. Estas, com seus respectivos tempos de processamento, permitem o fluxo de elétrons e a formação da corrente elétrica. Todavia, reações de recombinação podem atrapalhar a direção da movimentação dos elétrons e diminuir a eficiência de foto-conversão de energia. Em vista disso, novas metodologias são aplicadas, capazes de

diminuírem as reações de recombinação e conseqüentemente potencializarem a eficiência da célula.

A inserção de novos óxidos, capazes de gerarem uma barreira energética na interface óxido/corante/eletrólito, são procedimentos viáveis para a supressão da reação de recombinação [4]. Vários óxidos podem ser utilizados com este intuito, como o CeO, ZnO, Nb₂O₅, entre outros.

O Brasil é detentor das maiores reservas de Nióbio em todo o mundo, sendo que o Ministério de Minas e Energia do Brasil recomenda a disseminação da utilização deste material não somente no meio industrial, mas também na pesquisa tecnológica. O nióbio apresenta vários estados de oxidação e, seus óxidos existem em diferentes estequiometrias, possibilitando uma vasta gama de produção e aplicação. O Nb₂O₅, devido a sua estabilidade, *gap* adequado e demais parâmetros foto-eletróquímicos, é um insumo viável para utilização em sistemas fotovoltaicos de terceira geração [5-8].

Diante do exposto, verifica-se a necessidade da produção de um sistema fotovoltaico eficiente, com eficiência em conversão de energia potencializada, apresentando reações de recombinação reduzidas e com materiais de baixo custo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Na sociedade está sendo crescente o desafio para desenvolver ações que garantam simultaneamente a manutenção dos ecossistemas ao redor do mundo e a oferta de energia e insumos à população. Para isso, são necessárias soluções em um prazo relativamente curto para combater as mudanças climáticas e o acúmulo de CO₂ na atmosfera, promovendo assim o desenvolvimento sustentável e o aumento da contribuição das fontes renováveis de energia, como energia solar, eólica e biomassa [1–3].

Sabe-se que muitos países, inclusive o Brasil, visam nas energias eólica e solar alternativas para o problema energético, uma vez que a demanda energética mundial é derivada quase que totalmente (cerca de 80%) dos combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e gás natural). Além do mais, o uso de tais combustíveis está associado a riscos ambientais ainda não completamente avaliados, porém preocupantes [4].

Neste ponto de discussão, a busca por novas metodologias para conversão de energia, capazes de suprirem a alta demanda energética, relacionada ao crescimento populacional, um meio promissor é a utilização do sol, ou seja, da energia solar.

2.1 Energia Solar

O uso do Sol tanto como fonte de calor quanto de luz, é uma das alternativas energéticas mais favoráveis para enfrentar os desafios do novo milênio, pois esta energia, possui características únicas como a disponibilidade em abundância e custo zero na fonte primária. Além do que, a sua conversão é vista como limpa, não poluindo na obtenção de energia e contribuindo para minimizar os problemas do meio ambiente [4–7]. Independentemente de todas as vantagens mencionadas, pode-se encontrar problemas na implementação de um sistema de geração baseado em energia solar, como a descontinuidade da energia gerada e o custo bastante elevado das células de silício, que é a forma mais tradicional de conversão de energia solar em energia elétrica [8,9].

Desta forma, células solares mais econômicas têm sido estudadas, principalmente quando sensibilizadas por corantes como uma promissora fonte de energia renovável capaz de substituir as células existentes, devido à sua tecnologia de fabricação de baixo custo em comparação com as células solares de silício.

2.2. Célula Solar

A célula solar, também chamada de célula fotovoltaica, é o dispositivo capaz de converter energia solar em energia elétrica. Seu uso está extensamente relacionado às células de primeira geração, ou seja, as células de silício monocristalino e silício policristalino. Todavia, estes apresentam um custo elevado de produção, condicionado à alta pureza do silício alcançada em fornos de altas pressões e temperaturas pela metodologia Czichralski, conduzindo a pesquisa às células de segunda geração [10].

As CIGS (Cobre, Índio, Gálio e Selênio), CdTe (Telureto de Cádmio), e silício amorfo são baseados em células de filmes finos e estão inclusas nos sistemas fotovoltaicos de segunda geração. São sistemas eficientes, no entanto, também apresentam custo elevado e próximo aos de primeira geração, propiciando a descoberta e utilização dos dispositivos de terceira geração [11].

Células solares sensibilizadas por corante [12], células solares sensibilizadas por pontos quânticos [13] e células solares de perovskitas [14] são sistemas que compõe os dispositivos de terceira geração. Estes extrapolam o limite termodinâmico de conversão de energia descobertos por Shockley e Queisser e tem a vantagem de apresentarem baixo custo de produção [13]. Nesta classe, destacam-se os sistemas fotovoltaicos sensibilizados com corante.

2.3. Células Solares sensibilizadas por Corante

Células solares sensibilizadas por corante são provenientes da descoberta de Michael Gratzel, em 1991, que verificou que um óxido semiconductor mesoporoso, quando sensibilizado por um corante com alto coeficiente de extinção molar, apresentava características de fotossensibilidade e transporte de cargas [12].

A célula é composta por um óxido semiconductor de elevada porosidade e um corante fotossensível que são depositados sobre um filme condutor. É necessária também a presença de um contra eletrodo, geralmente utilizada platina eletrodepositada e um eletrólito que tem a função de intermediação de cargas, ou seja, oxidar as espécies reduzidas e reduzir as espécies oxidadas via processos difusionais, vide Figura 1 [15].

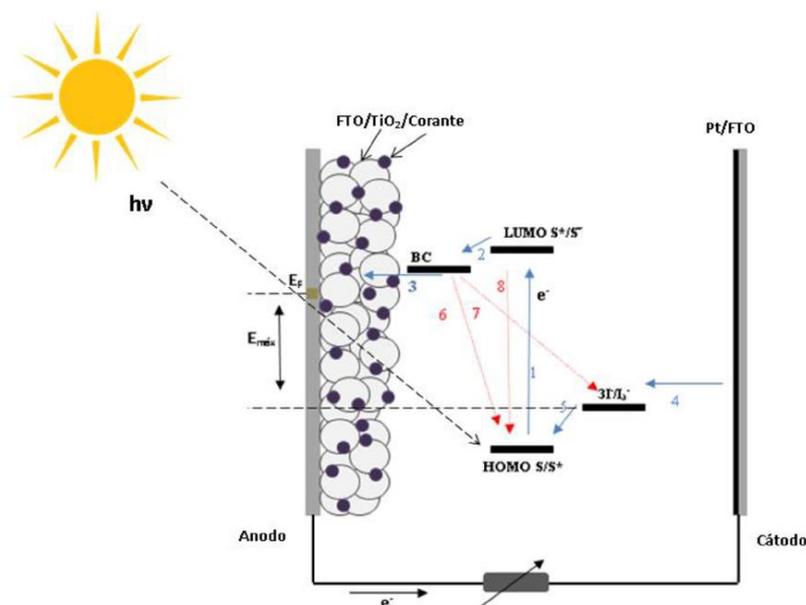


Figura 1. Esquema de funcionamento de uma CSSC, sendo: 1 fotoexcitação; 2 injeção; 3 transporte; 4 difusão; 5 regeneração; 6,7 e 8 reações de recombinação. E_F nível de Fermi, $E_{m\acute{a}x}$ voltagem máxima da célula e BC Banda de Condução. Fonte: [16]

De acordo com a Figura 1, quando a luz solar incide no sistema, elétrons presentes no Orbital HOMO do corante são ejetados para um estado de maior energia, na reação “1” representada, conhecida como foto-excitação. Após, o elétron excitado é injetado na banda de condução (reação 2 - injeção) e conseqüentemente transportado em um circuito externo, até alcançar o contra eletrodo (CE) ou cátodo da célula (reação 3 - transporte). Logo, as espécies redox presentes no eletrólito, via processo de difusão (reação 4) resgatam a carga no CE, e regeneram as espécies oxidadas, como demonstrado na reação 5. As reações de recombinação, que limitam o funcionamento do sistema serão abordadas no subitem 2.3.1

A interface anódica da célula (óxido/corante) é responsável por propiciar a carga após a incidência solar, por isso, são responsáveis em grande parte pelos valores de eficiência de foto-conversão [17].

2.3.1 Óxido semiconductor

O típico material utilizado na produção de CSSC é o TiO_2 (dióxido de titânio) na fase anatase. Este apresenta uma série de características devido a extensa área superficial, *gap* adequado ($\sim 3,2$ eV), posição das bandas, tanto de valência (BV) quanto de condução (BC) satisfatórios e estabilidade fotoquímica [18].

Na literatura é relatado a utilização de outros óxidos, como ZnO , CeO , SnO_2 , entre

outros, todavia, a eficiência em foto-conversão (η), quando comparada ao TiO_2 ainda é mínima [19]. A Tabela 1 mostra alguns dos valores de η encontrados com a utilização de diferentes óxidos.

Tabela 1. Diferentes óxidos semicondutores aplicados em CSSCs com suas respectivas eficiências de fotoconversão [20].

Óxido Semicondutor	η (%)
TiO_2	7,90
ZnO	0,16
CeO	1,84
Nb_2O_5	1,92
SnO_2	2,53

Para a síntese destes óxidos, várias metodologias podem ser utilizadas. Como exemplo, pode-se citar a produção de partículas de TiO_2 via síntese hidrotermal, como realizada por Guimarães e colaboradores [21]. Uma metodologia viável e bastante alternativa dá-se via rota Pechini, conhecida por ser de fácil utilização, alta homogeneidade, temperaturas de calcinação relativamente baixas e com controle estequiométrico do material final [22]. Materiais sintetizados com elevada porosidade e pequeno tamanho de partícula apresentam melhores propriedades para serem aplicados em uma CSSC. No entanto, o transporte de cargas na superfície do óxido semicondutor é limitado devido à recombinação de cargas que ocorre nas interfaces da célula detalhado no próximo subitem [23].

2.3.1 Recombinação de elétrons

Os processos de recombinação de cargas são demonstrados nas reações 6, 7 e 8, da Figura 1, e podem ser elucidadas por um caminho paralelo que os elétrons percorrem, impedindo a formação de uma corrente elétrica aproveitável, conseqüentemente, causando uma redução nos valores de η [16]. Isto ocorre, devido ao fato de que as velocidades de injeção e transporte são próximas as velocidades de recombinação, como demonstrado por Hagfeldt e colaboradores fazendo com que ambas se processem em quantidades equivalentes [23].

Diversas metodologias podem ser aplicadas para a redução das reações de recombinação, como a mistura de óxidos com propriedades semelhantes. Viomar descreve que

partículas de Nb_2O_5 quando inseridas em TiO_2 anatase, são capazes de propiciarem um aumento da η do sistema devido a maior resistência de recombinação, sendo este fato atrelado a característica que o Nb possui, agindo como uma barreira energética (por apresentar a banda de condução levemente deslocada a maiores valores de potenciais) que impede a recombinação dos portadores [24].

Síntese de novos corantes também está atrelada a limitação das reações de recombinação e por isso desempenham um papel fundamental em todos os processos que regem o sistema fotovoltaico.

2.3.2 Corante

O corante desempenha o papel fundamental no fornecimento dos elétrons que percorrem o circuito externo, gerando corrente elétrica. Um corante utilizado que apresenta boa eficiência quando adsorvido em um sistema mesoporoso é o corante comercialmente conhecido como N3, $[\text{Ru}(\text{II})(2,2'\text{-bipiridil-4,4'}\text{-dicarboxilato})_2(\text{NCS})_2]$, com estrutura representada na Figura 2A.

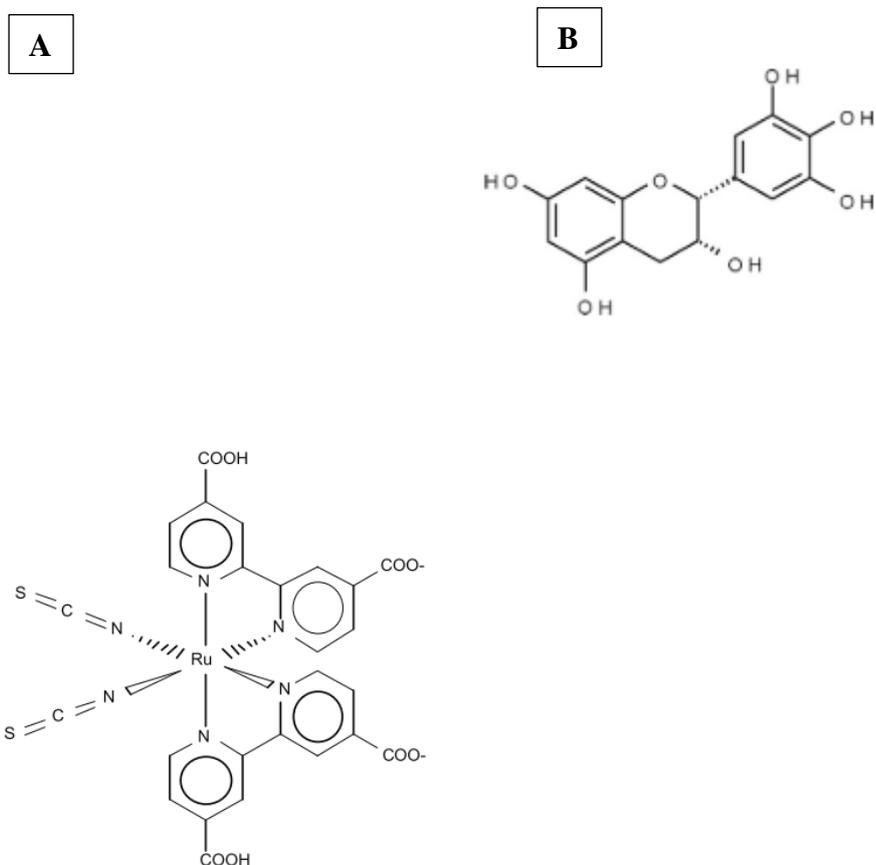


Figura 2. Estrutura Química: (A) do corante sintético N3 e (B) da antocianina.

Fonte: [25,26]

Para que um corante possa ser utilizado em uma CSSC, o mesmo deve apresentar alguns requisitos, como: absorção na região do espectro eletromagnético - precisamente na região do UV, VIS -, apresentar bons grupos ancoradores –SCN, COOH, OH, COOTBA-, nível do estado LUMO maior em energia quando comparado a banda de condução do semicondutor - que garante injeção eficiente do elétron excitado - , entre outras características [27].

Como estes materiais apresentam rota sintética complexa, com custo de aproximadamente R\$ 2.635,00, por grama de material (Aldrich, 2021), novos corantes mostram-se viáveis economicamente, como os extraídos de produtos naturais. Metabólitos como as antocianinas (Figura 2B) e as curcuminas apresentam alguns requisitos e demonstram aplicação eficiente em CSSCs.

Vários produtos como, a *Kigelia Africana*, *Prunus Domestica*, *Jaboticaba*, entre outros são aplicados nestes sistemas fotovoltaicos. A páprica (*Capsicum Anuum*), originária da America Central e México, rica em antocianinas e o açafrão (*Curcuma Longa*) originária da ndia, que apresenta curcumina na composição são compostos promissores para desenvolvimento de CSSC, pois possuem coloraoes intensas, tendo os metabólitos facilmente extraídos e com absorção na região visível do espectro eletromagnético [15,29].

É relatado a aplicação do corante extraído do mirtilo em células solares sensibilizadas por corante, atingindo uma eficiência de $\eta = 0,4\%$ em sistemas de TiO_2 , que caracteriza-se principalmente pelo baixo valor de potencial encontrado ($E = 0,42 \text{ V}$) [30]. Na literatura, encontra-se também a utilização de flores, como a *Amaranthus caudatus* que, quando aplicada em uma CSSC, fornece parâmetros foto-eletoquimicos de $E = 0,55 \text{ V}$ e $\eta = 0,610$ [31].

De maneira geral, a Tabela 1 fornece um estado da arte, com alguns resultados encontrados da utilização de produtos naturais em CSSC.

Tabela 2. Estado da arte para utilização de corantes naturais com seus respectivos valores de eficiência e foto-conversão em CSSC

Corante	Eficiência (%)	Referência
Berinjela	0,55	[25]
Hibisco	0,16	[17]
Cúrcuma Longa	0,26	[15]
Begonia	0,24	[29]

Como observado na Tabela 1, os corantes naturais quando aplicados em CSSC apresentam eficiências de foto-conversão limitadas, principalmente devido ao baixo espectro de absorção destes, que se estabelece principalmente na região o Visível. Uma alternativa, de potencializar tais parâmetros, seria a aplicação de uma mistura de óxidos, com o intuito de reduzir a reação de recombinação e aumentar os parâmetros foto-eletrquímicos da célula.

Assim, este trabalho tem como objetivo sintetizar e aplicação óxidos de $\text{TiO}_2\text{:Nb}$, em sistemas fotovoltaicos sensibilizados por corantes naturais.

3. OBJETIVOS

Objetivo geral:

Estudar o emprego de diferentes extratos naturais, quanto a eficiência em CSSC em células solares de TiO_2/Nb .

Objetivos específicos:

1. Avaliar espectrofotometricamente os corantes naturais da páprica (*Capsicum annum*) e do açafrão (*Curcuma Longa*);
2. Produzir TiO_2/Nb empregando-se a metodologia Pechini;
3. Estudar os diferentes corantes extraídos nas CSSC de Ti/Nb .

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese do TiO₂/Nb

As partículas de TiO₂ foram produzidas com a adição de 5% em massa de Nb. Para isso utilizou-se da metodologia Pechini, onde ácido cítrico foi adicionado em etileno glicol sob agitação até a temperatura de 70 °C. Após, isopropóxido de titânio, complexo amoniacal e nióbio foram adicionados até alcançar a temperatura de 100 °C [24].

Após, calcinou-se o polímero formado até temperatura de 400 °C, desaglomerado com ajuda de um pistilo seguido de uma nova calcinação até a temperatura de 550 °C.

4.2. Extração do Corante

Os corantes naturais foram extraídos da páprica (*Capsicum Anuum*) e do açafrão (*Curcuma Longa*) representados na Figura 3. Como solução extratora foi utilizado uma solução contendo etanol:agua (v/v) na proporção de 70/30 com 3% de ácido cítrico em massa, como mostrado no trabalho de Ayoub e colaboradores, capaz de extrair espécies ativas com alta eficiência [32]. O tempo de extração foi padronizado em 12 horas sendo controlado a uma temperatura de 5°C. Os corantes, pós-extração foram analisados por Espectroscopia no UV-Vis [33].

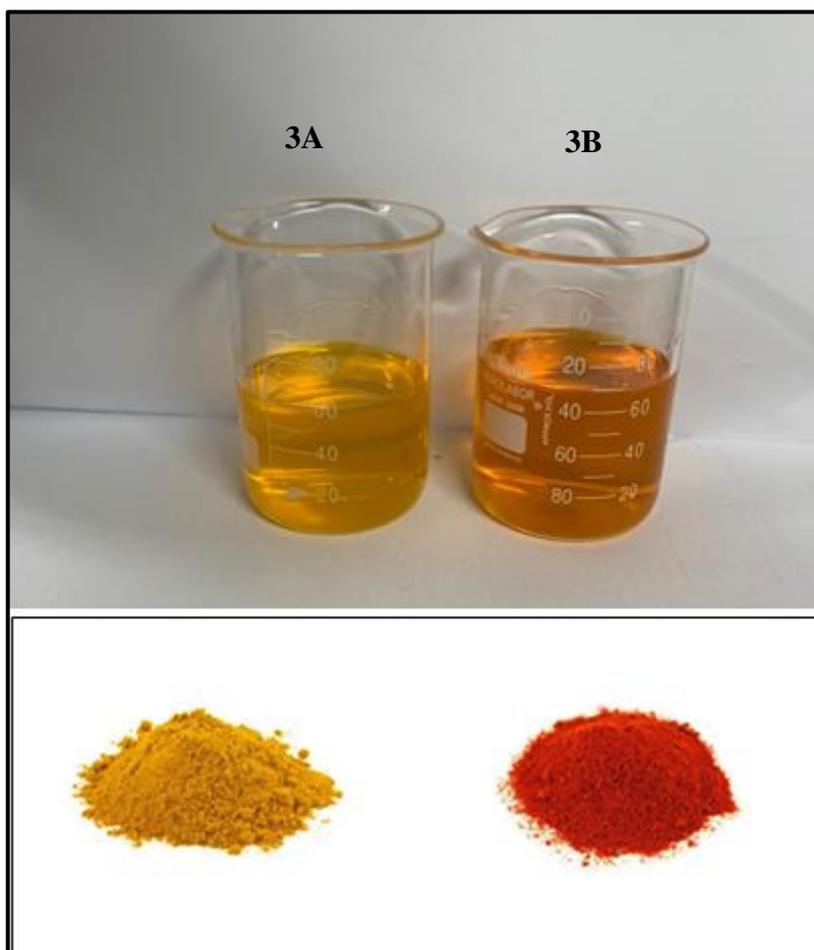


Figura 3. *Curcuma Longa* em A e *Capsicum Anuum* em B respectivamente com suas soluções pós extração

Fonte: O autor 2021

4.3. Produção da pasta/Filmes dos óxidos semicondutores

A pasta de TiO_2 aquosa foi preparada de acordo com a metodologia descrita por Paurussulo, utilizando-se 3g do óxido sintetizado, 0,1 mL de acetil acetona, 0,1mL de Triton X, 1 mL de polietileno glicol 200 e 4 mL de água bidestilada [34].

A pasta foi depositada sob substrato condutor FTO (Óxido de estanho dopado com flúor- Sigma Aldrich®), via Doctor Blading, sinterizada a 450 °C por 30 minutos e depois impregnado por imersão em 25 mL da solução dos corantes por 12 horas [35,36].

4.4. Montagem das células

A célula foi montada em formato sanduíche do anodo (FTO/Óxido semicondutor/Corante) e do cátodo (contra eletrodo).

Como contra eletrodo utilizou-se de Platina depositada sob FTO ($\sim 7\Omega \text{ sq}^{-1}$) produzida por eletrodeposição, em célula composta de 3 eletrodos: eletrodo de trabalho, o de vidro FTO, o eletrodo de referência um prata cloreto de prata (Ag/AgCl) e como contra eletrodo uma placa de platina. A solução eletrolítica de K_2PtCl_6 $1.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvida em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl foi empregada. Foram realizados 4 ciclos com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} vs (Ag/AgCl) de $E = -0,5\text{V}$ a $E = 0,5 \text{ V}$ [13].

A junção do anodo e do cátodo da célula deu-se com um eletrólito a base de iodo, consistindo de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de tercbutil piridina, $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de iodeto de tetrabutylamônio, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de iodeto de lítio e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de iodo ressublimado, solubilizado em metoxipropionitrila [34].

4.5. Análises das partículas, do corante e das células

A análise estrutural das partículas sintetizadas foi realizada por difração de Raios X, para verificação da fase do óxido sintetizado realizada em um difratômetro D2 Phaser da Bruker, com radiação $\text{CuK}\alpha$ $1,54 \text{ \AA}$ e varredura de 15 a 80 graus. A quantidade de Nb presente nas partículas de TiO_2 foi confirmada pela técnica de Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX) em um equipamento da Oxford Instruments®.

A verificação da faixa de absorção dos corantes foi verificada por Espectroscopia na região do UV-Vis em um espectrofotômetro UV-Vis 320G Gehaka com feixe duplo, em uma faixa de 320 a 800 nm.

Após a montagem da célula, as medidas eletroquímicas propiciaram uma análise completa de todos os parâmetros foto-eletroquímicos dos sistemas. Tais medidas empregadas dar-se-aram pela utilização do Potenciostato Zahner® acoplado com lâmpada de Xenônio e também no potenciostato da Autolab®, com lâmpadas de Led de diferentes comprimentos de onda. As seguintes técnicas eletroquímicas que foram empregadas com suas respectivas funções são descritas abaixo

- Potencial de circuito aberto: Determinação do potencial de circuito aberto e do tempo necessário para estabilidade dos parâmetros eletroquímicos.
- Curvas j-V: Cálculo da eficiência em conversão de energia solar em energia

elétrica, empregando-se a Equação 1 e determinação dos parâmetros foto-eletróquímicos da célula. Onde j representa a densidade de foto-corrente, E_{ca} o potencial de circuito aberto, FF o fator de forma e P_{in} a potência incidente [37].

$$\eta = \frac{j \times E_{ca} \times FF}{P_{in}} \cdot 100\% \text{ (Equação 1)}$$

- Foto-cronoamperometria: Verificação da estabilidade de todos os dispositivos e determinação da densidade de foto-corrente (j).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados foram divididos em partes, para facilitar suas discussões. Assim, respectivamente segue a análise do corante, das partículas e da caracterização da célula solar produzida.

5.1 Análise do corante

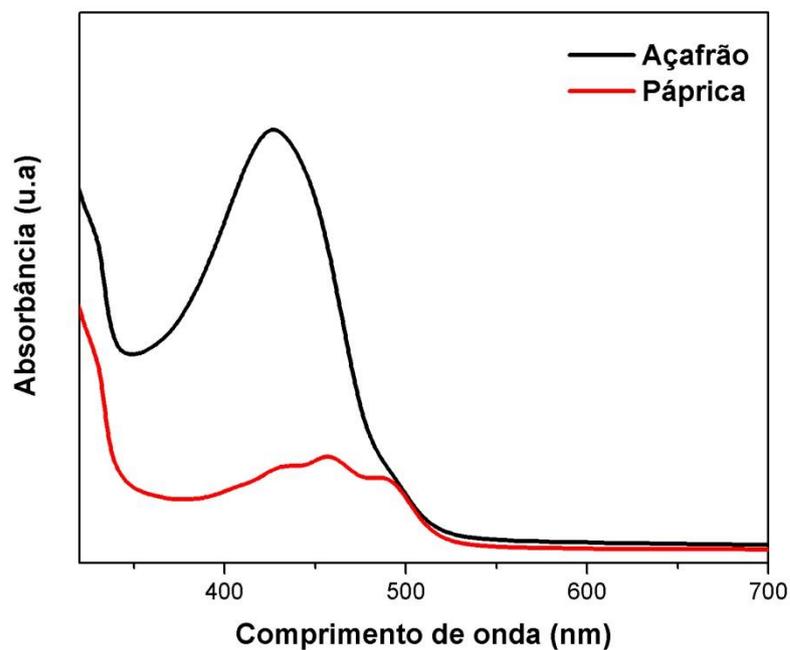


Figura 4. UV-Vis para os corantes extraídos do açafrão e da páprica

Verifica-se na Figura 4, que ambos os espectros apresentaram absorção na faixa do visível, com absorção máxima em 426 nm para o corante extraído do açafrão e 456 nm para o corante extraído da páprica. Frente à utilização dos corantes sintéticos, baseados em rutênio, os corantes naturais apresentam absorção de luz reduzida, devido à ausência de grupos auxocromos e cromóforos eficientes, como SCN, COOTBA, etc que deve limitar a eficiência de uma CSSC.

Os corantes extraídos do açafrão e da páprica apresentam respectivamente em sua composição moléculas de curcumina e da capsantina que possuem estrutura molecular conforme demonstrado nas Figuras 5.

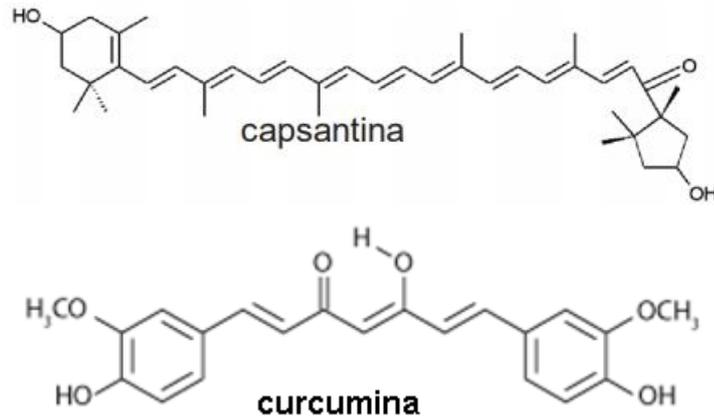


Figura 5. Estrutura química da capsantina e da curcumina

Ambas as moléculas apresentam grupos OH em suas estruturas entre outros grupos funcionais que propiciam a obtenção do corante com região de absorção como obtida nos espectros UV-VIS. Todavia espera-se valores de η limitados, como relatados em diversos trabalhos, pois tais metabólitos apresentam espectro de absorção apenas na região do visível. [15,38–40]. Além do mais, tais agrupamentos não possuem uma coordenação efetiva com as moléculas do óxido semiconductor, dificultando os processos de transferência de carga corante/óxido, o que também reduz os parâmetros foto-eletróquímicos [27].

Assim, uma possível alternativa para potencializar tais resultados, dá-se pela utilização de mistura de óxidos, capazes de influenciarem no processo de coordenação com o corante e também reduzirem os efeitos de recombinação. Tais questões, são detalhadas no item posterior.

5.2 Análise das partículas

Nas Figura 6A-B, são demonstrados os resultado obtidos pela técnica de Fluorescência de Raios X.

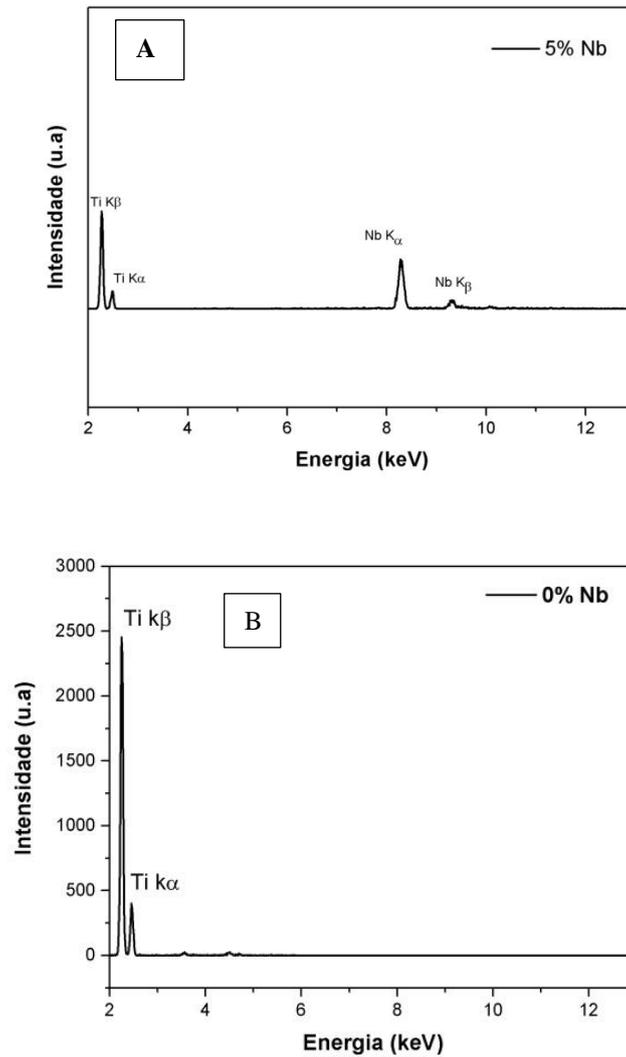


Figura 6A-B. Espectro de fluorescência de Raios X para a amostra sintetizada de TiO₂ e TiO₂ contendo Nb.

A Figura 6 mostra o espectro para as amostra sintetizadas, com picos característicos para o Ti (2,25 eV e 2,45 eV) e para o Nb (8,25 eV e 9,30 eV). A porcentagem de Nb na amostra foi calculado pela área do pico em 5,44% sendo um resultado esperado, visto que problemas de pesagem podem ocorrer devido a pequena massa de complexo amoniacal de nióbio pesada. Para Verificar a fase dos óxidos sintetizados, a técnica de Difração de Raios X foi realizada e encontra-se na Figura 7 [19].

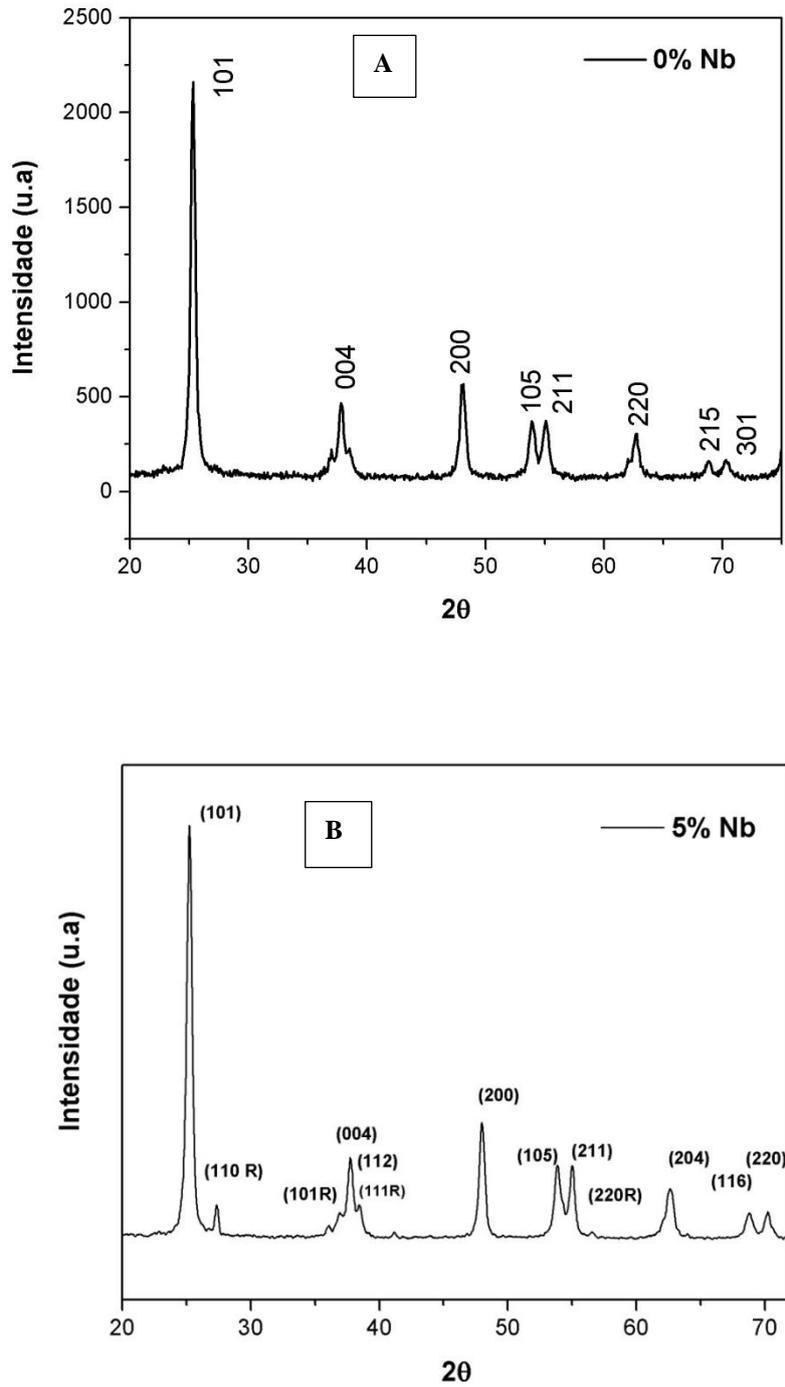


Figura 7A-B. Difratomogramas de Raios X para a amostra de TiO_2 em A e TiO_2 -Nb em B

Na Figura 7, verifica-se que os óxidos sintetizados apresentam elevada cristalinidade, pois apresentam picos estreitos e bem definidos. É verificado em ambos os óxidos, um pico intenso (101) relacionado ao TiO_2 na fase anatase. Na amostra com 5% de Nb, além do pico

101 foram catalogados os picos (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116) e (220) que confirmam esta fase em ordem com a ficha PDF 71-1166. Todavia também é observado alguns planos cristalográficos referentes a fase Rutilo, como o (110), (101), (111) e (220) que confirmam que o material sintetizado é uma mistura de Titânio nas fases anatase e rutilo [41,42].

Essa mistura de fases é positiva para a aplicação em sistemas fotovoltaicos de terceira geração, pois como demonstrado por Guimaraes e colaboradores, pequenas quantidades de rutilo garantem uma diminuição da taxa de recombinação e conseqüentemente um aumento da eficiência em foto-conversão [21].

Outro ponto de análise, foi que o óxido sintetizado com ausência de Nb, não apresentou picos relativos a fase rutilo, comprovando que o Nióbio no ambiente reacional influencia a produção desta mistura de fases [43,44].

O tamanho do raio hidrodinâmico das partículas sintetizadas foi obtido por medidas de espalhamento dinâmico de luz e encontram-se na Tabela 2.

Tabela 3. Raio hidrodinâmico e índice de polidispersão para as partículas sintetizadas

% Nb adicionado	Raio Hidrodinâmico (nm)	Índice de polidispersão
0	284,35±25,52	0,267±0,025
5	503,92±9,54	0,244±0,042

Verifica-se na Tabela 2, que as partículas sintetizadas com nióbio apresentaram um aumento no valor do raio hidrodinâmico de 284,35±25,52 para 503,92±9,54. Este fato pode estar relacionado com a utilização do complexo amoniacal de Nióbio, que apresentam alta carga orgânica e podem interferir no tamanho número de aglomerados. Os índices de polidispersão também corroboram com os valores de tamanho obtidos, visto que valores maiores que 0,2 são característicos de partículas aglomeradas. Por outro lado, a síntese via metodologia Pechini como demonstrado, é conhecida por produzir um elevado grau de aglomeração, necessitando de um melhor controle de adição/proporção dos precursores, ou tratamentos posteriores para redução do tamanho.

O *gap* do óxido foi obtido por UV-Vis, via metodologia Kubelka Munk e os resultados encontram-se na Figura 8 e com base na Equação 1 e na Equação 2.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \text{ (Equação 1)}$$

Onde R é a refletância difusa e $F(R)$ é a função de Kubelka Munk correspondente a absorvância. A função $F(R)$ pode ser transformada em forma linear, como mostra a Equação 4, com α representando o coeficiente de absorção e n o método de transição[45].

$$(\alpha h\nu)^n = h\nu - E_g \quad \text{(Equação 2)}$$

Um gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ permite o cálculo do gap para os óxidos produzidos encontra-se disponível na Figura 6.

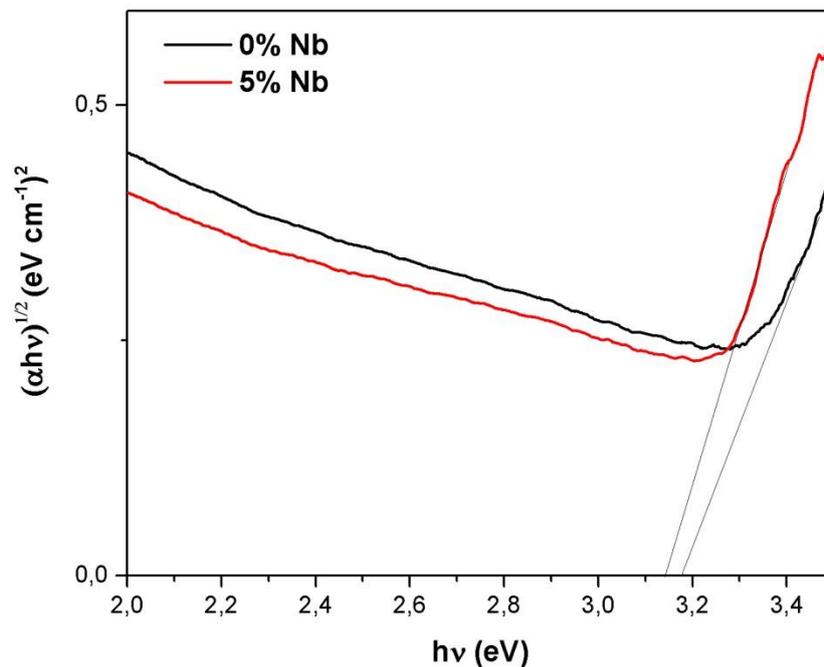


Figura 8. Band gap obtido experimentalmente pela extrapolação da região linear da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ para os óxidos de TiO_2 e TiO_2/Nb

Verifica-se uma redução nos valores de gap, de 3,17 eV para 3,14 eV para o TiO_2 e TiO_2/Nb respectivamente. Segundo Vitoretti e colaboradores, o TiO_2 anatase apresenta um gap próximo a 3,2 eV, próximo ao valor encontrado que corrobora com os resultados obtidos dos difratogramas de raios X da Figura 7. A redução do *gap* ocorre devido a presença de novos estados criados abaixo da banda de condução do óxido, conforme segue o esquema da Figura 9.

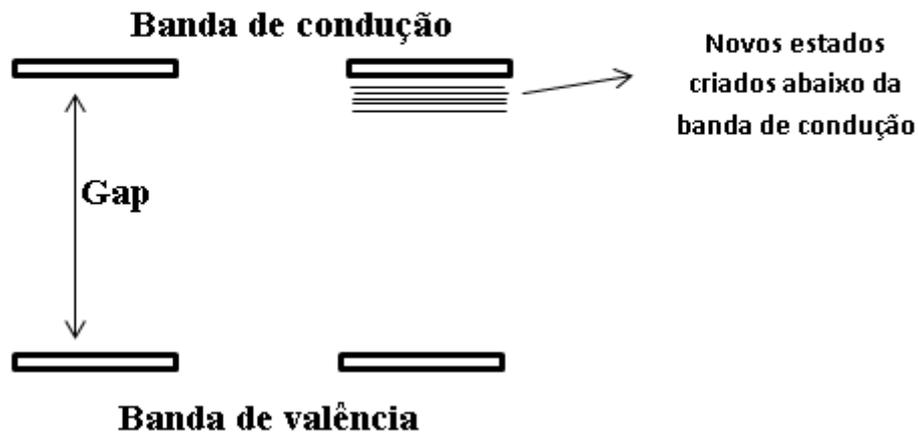


Figura 9. Representação da criação de estados energéticos abaixo da banda de condução no óxido de $\text{TiO}_2\text{-Nb}$

Hagfeldt demonstra que o mecanismo de transporte de elétrons em uma célula solar sensibilizada por corante é ditado pelo “armadilhamento/desarmadilhamento”. A criação de novos estados deve influenciar a eficiência de fotoconversão do sistema fotovoltaico, devido a uma diminuição das reações de recombinação, visto que estes defeitos são superficiais e não defeitos internos [23].

Para analisar a eficiência das partículas em um sistema solar, a célula solar foi montada sensibilizada com os corantes do açafrão e da páprica e os resultados encontram-se disponíveis a seguir.

5.3 Produção e caracterização da célula solar

Na Figura 10 é demonstrado os gráficos de potencial de circuito aberto, para os sistemas analisados

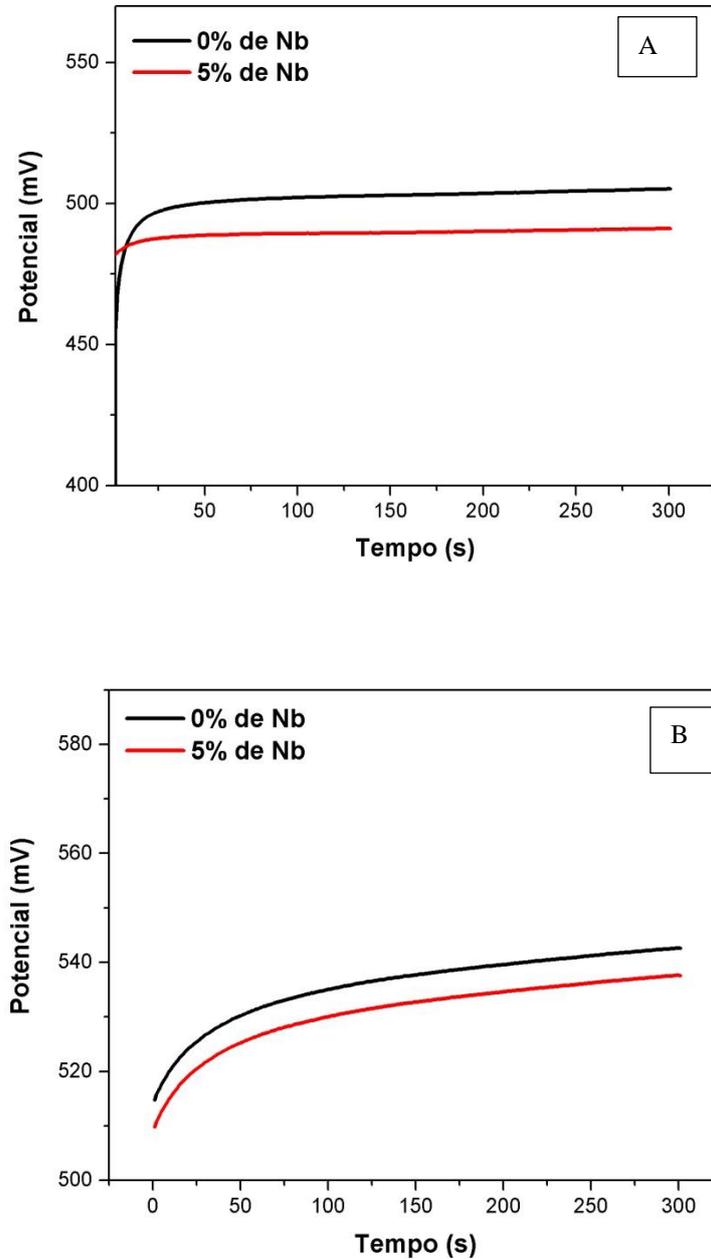


Figura 10. Potencial de circuito aberto para os sistemas de TiO₂ e TiO₂:Nb sensibilizados com açafrao em A e páprica em B.

Ambas as células apresentaram uma redução dos valores de potenciais quando o Nióbio foi utilizado. Isto deve-se ao fato de que o mesmo é capaz de criar estados abaixo da banda de condução do TiO₂ [46]. Como o potencial de uma célula, é a medida da diferença do E redox

do eletrólito e do E da banda de condução, o uso do Nb decresce o potencial de circuito aberto da célula, porém, deve influenciar positivamente a injeção de elétrons e os valores de fotocorrente obtidos [42]. O maior valor de potencial obtido foi próximo a 540 V, para o corante extraído da páprica.

Para verificar a formação da corrente elétrica, as medidas de foto-cronoamperometria foram realizadas e encontram-se disponíveis na Figura 11.

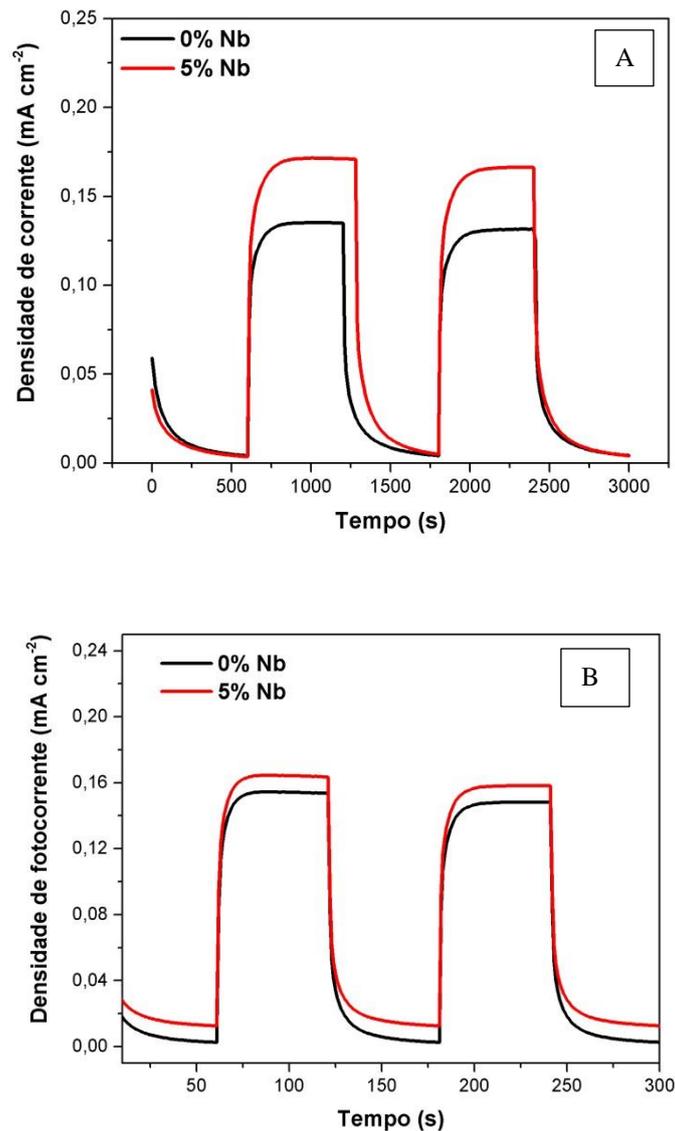


Figura 11. Fotocronoamperometria para os sistemas de TiO₂ e TiO₂:Nb sensibilizados com açafrão em A e páprica em B.

Observa-se na Figura 11, que todos os sistemas apresentaram um comportamento sensível a luz, visto que quando a luz foi interrompida, houve um decréscimo nos valores de corrente, comprovando que não há injeção de carga com ausência de incidência solar, característico de um sistema fotovoltaico [47].

É também observado nas curvas foto-cronoamperométricas que a presença de nióbio foi capaz de potencializar a injeção de elétrons, pois maiores valores de corrente foram obtidas em ambas as células contendo Nb. Explicações plausíveis para este comportamento são devido à criação de estados abaixo da BC que podem influenciar na injeção eletrônica e impedir a recombinação, como relatado por Agnaldo e colaboradores [48,49] e também devido à quantidade de corante adsorvido, pois o Nb pode influenciar significativamente a área ativa do filme para uma melhor/maior adsorção de corante. Todavia, estas sugestões precisam ser analisadas detalhadamente.

Maiores valores de fotocorrente também indicam uma diminuição das reações de recombinação e maximização das reações de coleta [50]. Sugere-se, que estes estados criados, agem como uma barreira energética, impedindo com que o elétron reaja com o eletrólito oxidado [51]. Assim, pode-se indicar uma eficiente utilização do Nióbio, na condição testada, para potencializar a eficiência em fotoconversão do dispositivo produzido com corantes naturais.

Como houve um aumento dos valores de corrente com ambos os corantes, os valores de eficiência em foto-conversão também podem sofrer alteração. Para verificar este desempenho, as curvas j-E foram realizadas e encontram-se na Figura 12 com os respectivos parâmetros foto-eletroquímicos na Tabela 3.

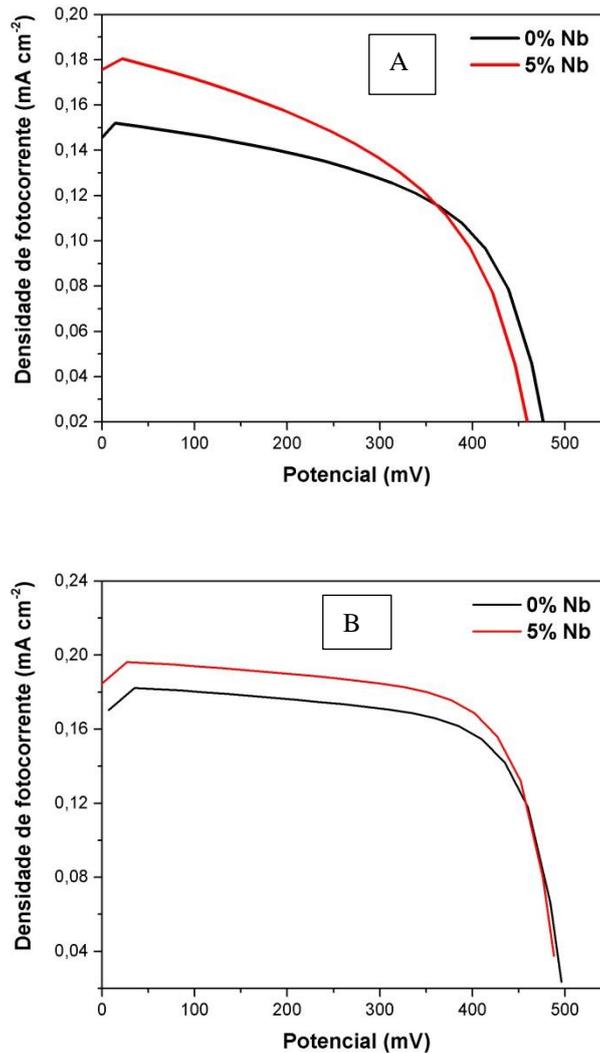


Figura 12A-B. Curvas j-E para os sistemas de TiO₂ e TiO₂:Nb sensibilizados com açafrão em A e páprica em B

Tabela 4. Parâmetros foto-eletróquímicos para os sistemas de TiO₂ e TiO₂:Nb sensibilizados com açafrão em A e páprica em B

	E_{CA} (mV)	j (mA cm⁻²)	FF	η x10⁻³(%)
TiO₂ Açafrão	0,463	0,1404	0,494	32,11
TiO₂:Nb Açafrão	0,438	0,1894	0,485	40,23
TiO₂ Páprica	0,599	0,1712	0,582	59,68
TiO₂: Nb Páprica	0,577	0,2036	0,569	66,84

Verifica-se na Tabela 3, que os sistemas com Nióbio apresentaram um aumento de eficiência tanto para o açafrão ($32,11 \times 10^{-3}$ para $40,23 \times 10^{-3}$), quanto para a páprica, com a inserção de Nb no filme ($59,68 \times 10^{-3}$ para $66,84 \times 10^{-3}$). Este aumento nos valores de η deve-se ao fato de melhores correntes obtidas quando o Nb foi empregado, pois para as células com ambos os corantes, houve um aumento dos valores de corrente obtidos, comprovando uma

melhora na adsorção do corante e/ou na injeção/transporte desses elétrons.

A utilização de um dopante no filme transportador de elétrons, ou apenas a mistura deve inserir novos estados energéticos na banda de condução e na banda de valência, que podem diminuir a recombinação eletrônica e potencializar o sistema, todavia, esta sugestão precisa ser detalhadamente analisada [4].

Esses baixos valores de eficiência, quando comparados aos corantes hoje empregados em módulos de larga escala, é devido à baixa absorção dos mesmos no espectro eletromagnético, quando comparada a utilização do N719 que chega até mesmo em regiões do infravermelho. A ausência de grupos cromóforos e auxocromos eficientes (-COOH, -COH, -SCN, etc), que também agem na coordenação da molécula do corante na superfície do óxido, para que a injeção do elétron seja efetiva também pode ser a causa dos valores encontrados, no entanto, ainda necessitam de uma análise orgânica mais completa [52,53].

Por fim, apesar da eficiência mais baixa, quando comparado aos sistemas fotovoltaicos distribuídos e comercializados atualmente, em um viés econômico pode ser viável. Os rejeitos de alimentos (cascas, frutas, etc), aliados as necessidades da busca e pesquisa de um futuro sustentável podem alavancar as propriedades destes materiais em um futuro próximo.

6. ESTUDOS FUTUROS

Como demonstrado por Ayoub, com relação à análise dos corantes, a antocianina e a curcumina apresentam espectros de absorção em regiões diferentes. Será realizado um estudo sinérgico com o intuito de aumentar a região de absorção do corante e conseqüentemente potencializar a eficiência de conversão energética.

O filme de TiO_2 e $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ também será morfologicamente analisado via microscopia eletrônica de varredura para verificar se houve mudança na forma das partículas, após a inserção de Nióbio no óxido.

A utilização de medidas baseadas em perturbação luminosa também serão empregadas com o intuito de melhor caracterizar as reações de recombinação e coletas, com intuito de verificar a eficiência do Nióbio frente a este quesito.

Será realizado também um estudo socioeconômico, com fins de se determinar as vantagens e desvantagens do uso de corantes naturais, frente à utilização dos corantes comerciais baseados em rutênio.

7. CONCLUSÕES

É possível produzir partículas de óxidos semicondutores contendo Ti e Nb de elevada cristalinidade, empregando-se a metodologia Pechini.

A presença de aproximadamente 5 % de Nb durante a síntese de TiO_2 pela metodologia Pechini, acarreta na produção de TiO_2 na mistura de fases anatase e rutilo. O Nb, aumenta o tamanho do raio da partícula, devido ao elevado número de aglomerados, como esperado na utilização da metodologia Pechini. Após adição de 5% de Nióbio, houve uma redução do gap do óxido, de 3,17 eV para 3,14 eV que acredita estar relacionados a criação de novos estados abaixo da banda de condução.

Os sistemas produzidos foram fotossensíveis, pois quando a luz foi interrompida houve um decréscimo tanto nos valores de corrente quanto nos valores de potencial. Os resultados foto-eletródicos obtidos mostraram que a célula sensibilizada com a páprica apresentou uma maior eficiência em foto-conversão quando comparada ao uso do açafreão e os baixos valores encontrados foram relacionados a ausência de grupos cromóforos e auxocromos eficientes.

8. DIVULGAÇÃO DOS RESULTADOS

Capítulo de livro publicado:

Oliveira, Marcel Ricardo Nogueira de; Ayoub, Julianno Pizzano ; Tractz, Gideã Taques ; Cunha, Maico Taras da ; Rodrigues, Paulo Rogerio Pinto . APLICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE DIFERENTES CORANTES NATURAIS EM CÉLULAS SOLARES. Resultados Econômicos e de Sustentabilidade nos Sistemas nas Ciências Agrárias. 1ed.: Atena Editora, 2020, v., p. 181-188

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Grätzel, M. (2001) Photoelectrochemical cells. *Nat. 2001 4146861*, **414** (6861), 338–344.
2. Rosenberg, B., Camp, V., Trosko, J.E., Mansour, V.H., Rosenberg, B., Cleare, M.J., Hoeschele, D., Connors, T.A., Roberts, J.J., Carter, S.K., Slavik, M., Harder, H.C., Howle, J.A., Gale, G.R., Howse, R., Merrifield, R.U., Robins, A.B., Munchausen, L.L., Mansy, S., Rosenberg, B., Thomson, A.J., Kong, P.C., Theophanides, T., Kong, P.C., Roos, A.G., Eagles, J., Stone, P.J., Kelman, A.D., Goodgame, L., Skapski, A.C., Mansy, S., Wood, T.E., Sprowles, J.C., Tobias, R.S., Mansy, S., Frick, J.P., Tobias, S., Mansy, S., Tobias, S., Mansy, S., Tobias, R.S., Press, A., Press, A., Kondo, N.S., Robins, K., Rhodes, D., Piper, P.W., and Clark, B.F.C. (1975) References and Notes. **2** (7), 5306–5308.
3. Borba, M.C.V., and Gaspar, N.F. (2010) *Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho*.
4. Tractz, G.T. (2022) Óxidos de TiO₂ dopados com Nb: Síntese e aplicação em células solares de terceira geração.
5. Carvalho, E.F.A., and Calvete, M.J.F. (2010) Solar energy: past, present... a whole future. *Rev. Virtual Quim.*, **2** (Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 192–203.
6. Bronzati, F.L., and Neto, A.I. (2008) Matrizes energéticas no Brasil: cenário 2010-2030. *Xxviii Encontro Nac. Eng. Produção*, 1–15.
7. Lavras-mg, U.F.D.E. (2007) Uso da energia solar para geração de eletricidade e para aquecimento de água.
8. Agência Nacional de energia Elétrica (2005) Energia Solar. *Atlas Energ. Elétrica do Bras.*, 243.
9. Júnior, O. (2015) Paulo Marcos Carneiro Teles Filho Estudos Da Viabilidade Econômica Da Micro E Minigeração Fotovoltaica À Luz Da Resolução Normativa N° 482 Da Aneel.

10. Kivambe, M., Aissa, B., and Tabet, N. (2017) Emerging Technologies in Crystal Growth of Photovoltaic Silicon: Progress and Challenges. *Energy Procedia*, **130**, 7–13.
11. Torabi, N., Behjat, A., Zhou, Y., Docampo, P., Stoddard, R.J., Hillhouse, H.W., and Ameri, T. (2019) Progress and challenges in perovskite photovoltaics from single- to multi-junction cells. *Mater. Today Energy*, **12**, 70–94.
12. O'Regan, B., and Grätzel, M. (1991) A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, **353**, 737–740.
13. Beatriz, A., Vitoreti, F., Bernardes, L., Raphael, E., Otavio, A., Patrocinio, T., and Flávia, A. (2017) Células Solares Sensibilizadas Por Pontos Quânticos. *Quim. Nova*, **40** (4), 436–446.
14. Raphael, E., Silva, M.N., Szostak, R., Schiavon, M.A., and Nogueira, A.F. (2017) Células solares de perovskitas: uma tecnologia emergente. **41** (1), 61–74.
15. Pizzano Ayoub, J., Taques Tractz, G., Vanjura Dias, B., do Prado Banczek, E., and Rogério Pinto Rodrigues, P. (2019) Comparative Study of Curcuma Longa and Beta Extracted Dye Applied on Dye Sensitized Solar Cells. *Rev. Virtual Química*, **11** (6), 1908–1919.
16. T. Tractz, G., V. Dias, B., P. Banczek, E., T. da Cunha, M., J. T. Alves, G., and R. P. Rodrigues, P. (2020) Dye Sensitized Solar Cells (CSSC): Perspectives, Materials, Functioning and Characterization Techniques. *Rev. Virtual Química*, **12** (3), 748–774.
17. Tractz, G.T., Viomar, A., Dias, B.V., De Lima, C.A., Banczek, E.P., Da Cunha, M.T., Antunes, S.R.M., and Rodrigues, P.R.P. (2019) Recombination study of dye sensitized solar cells with natural extracts. *J. Braz. Chem. Soc.*, **30** (2).
18. Vitoreti, A.B.F., Vaz, R., Pena, A.D.L., Raphael, E., Ferrari, J.L., and Schiavon, M.A. (2017) Artigo Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares. **9** (4).
19. VALERIO, T., Arielo, G., Maia, R., and Fernanda, L. (2019) Study of the Nb 2 O 5 Insertion in ZnO to Dye-sensitized Solar Cells 2 . Material and Methods. *Mater. Res.*, **22**, 1–5.

20. Valerio, T., Tractz, G.T., Maia, G.A.R., Banczek, E.P., and Rodrigues, P.R.P. (2020) Minimizing of charge recombination by Nb₂O₅ addition in dye-sensitized solar cells. *Opt. M*, **109** (July).
21. Guimaraes, R.R., Parussulo, A.L.A., and Araki, K. (2016) Impact of nanoparticles preparation method on the synergic effect in anatase/rutile mixtures. *Electrochim. Acta*, **222**, 1378–1386.
22. Braga, A.N.S., Simões, V.N., Lira, H.L., Neves, G.A., and Menezes, R.R. (2019) Influência do tipo de solvente na síntese de mulita pelo método Pechini. *Cerâmica*, **65** (375), 388–393.
23. Hagfeldt, A., Gerrit Boschloo, Sun, L., Kloo, L., and Pettersson, H. (2010) Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.*, **110**, 6595–6663.
24. Viomar, A. (2019) DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTES COMPOSTA DE TiO₂ e Nb₂O₅.
25. Hosseinezhad, M., Rouhani, S., and Gharanjig, K. (2018) Extraction and application of natural pigments for fabrication of green dye-sensitized solar cells. *Opto-electronics Rev.*, **26** (2), 165–171.
26. Grätzel, M. (2003) Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, **4** (2), 145–153.
27. Zhang, L., and Cole, J.M. (2015) Anchoring groups for dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (6), 3427–3455.
28. Aldrich (2022) Aldrich.
29. Zhou, H., Wu, L., Gao, Y., and Ma, T. (2011) Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **219** (2–3), 188–194.
30. Ghann, W., Kang, H., Sheikh, T., Yadav, S., Chavez-Gil, T., Nesbitt, F., and Uddin, J. (2017) Fabrication, Optimization and Characterization of Natural Dye Sensitized Solar Cell. *Sci. Rep.*, **7** (December 2016), 1–12.
31. Godibo, D.J., Anshebo, S.T., and Anshebo, T.Y. (2015) Dye Sensitized Solar Cells

- Using Natural Pigments from Five Plants and. *117*, **26** (1), 92–101.
32. Pizzano Ayoub, J., Tractz, G.T., SILVA, D.K. DA, and Rogério Pinto Rodrigues, P. (2019) Avaliação da solução extratora para produção de corantes empregados em células solares de terceira geração. *Sodebras*, **10**.
 33. Tractz, G.T., Maia, G.A.R., Dias, B.V., Banczek, E.P., Cunha, M.T., and Rodrigues, P.R.P. (2018) Study of TiO₂ hybrid solar cells with natural dyes. *Rev. Virtual Quim.*, **10** (4).
 34. Parussulo, A.L.A. (2013) Conceitos supramoleculares e morfologia interfacial em células solares de TiO₂.
 35. Tractz, G.T., Maia, G.A.R., Dias, B.V., Banczek, E.D.P., Molinares, M.A., da Cunha, M.T., and Rodrigues, P.R.P. (2018) Influence of deposition methodology and heating treatment on dye sensitized solar cell with natural extract. *Orbital*, **10** (3).
 36. Mennig, M., Schmidt, H., and Berni, A. (2004) Doctor Blade. *Sol-Gel Technol. Glas. Prod. Users*, 89–92.
 37. Gong, J., Liang, J., and Sumathy, K. (2012) Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **16** (8), 5848–5860.
 38. Grätzel, M. (2009) Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Acc. Chem. Res.*, **42** (11), 1788–1798.
 39. Sonai, G.G., Junior, M.A.M., Nunes, J.H.B., Megiatto, J.D., and Nogueira, A.F. (2015) CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES NATURAIS: UM EXPERIMENTO INTRODUTÓRIO SOBRE ENERGIA RENOVÁVEL PARA ALUNOS DE GRADUAÇÃO. *Quim. Nova*, **38** (10), 1357–1365.
 40. Richhariya, G., and Kumar, A. (2018) Fabrication and characterization of mixed dye: Natural and synthetic organic dye. *Opt. Mater. (Amst.)*, **79**, 296–301.
 41. Su, H., Huang, Y.T., Chang, Y.H., Zhai, P., Hau, N.Y., Cheung, P.C.H., Yeh, W.T., Wei, T.C., and Feng, S.P. (2015) The Synthesis of Nb-doped TiO₂ Nanoparticles for Improved-Performance Dye Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta*, **182**, 230–237.

42. Lü, X., Mou, X., Wu, J., Zhang, D., Zhang, L., Huang, F., Xu, F., and Huang, S. (2010) Improved-Performance Dye-Sensitized solar cells using Nb-Doped TiO₂ electrodes: Efficient electron Injection and transfer. *Adv. Funct. Mater.*, **20** (3), 509–515.
43. Parussulo, A.L.A., Bonacin, J.A., Toma, S.H., Araki, K., and Toma, H.E. (2009) 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*, **25** (19), 11269–11271.
44. Guimarães, R.R., Parussulo, A.L.A., Toma, H.E., and Araki, K. (2016) Enlightening the synergic effect of anatase/rutile mixtures in solar cells. *Electrochim. Acta*, **188**, 523–528.
45. Dias, B.V. (2020) Produção e caracterização de células solares sensibilizadas por corante: FTO/TiO₂/CeO e FTP/TiO₂/ZrO₂.
46. Zhang, J., Peng, W.Q., Chen, Z.H., Chen, H., and Han, L.Y. (2012) Effect of Cerium Doping in the TiO₂ Photoanode on the Electron Transport of Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 19182–19190.
47. Tractz, T., Staciaki, F., Regina, S., Antunes, M., Banczek, P., Taras, M., and Rog, P. (2021) Nb₂O₅ synthesis and characterization by Pechini method to the application as electron transport material in a solar device. *Sol. Energy*, **216** (January), 1–6.
48. Goncalves, A.D.S., Antonio, S., Lima, M. De, Davolos, M.R., and Paiva-santos, C.D.O. (2006) The effects of ZnGa₂O₄ formation on structural and optical properties of ZnO : Ga powders. *J. Solid State Chem.*, **179**, 1330–1334.
49. Gonçalves, A.S., Nogueira, A.F., Davolos, M.R., Masaki, N., Yanagida, S., Antônio, S.G., and Carlos, O. (2008) Ga-Modified Nanostructured ZnO : Characterization and Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Mater. Sci. Forum*, **593**, 13–17.
50. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., and Pettersson, H. (2010) 2010 ChemReview_Hagfeldt.pdf. 6595–6663.
51. Viomar, A., Maia, G.A.R., Scremin, F.R., Khalil, N.M., Da Cunha, M.T., Antunes, A.C., and Rodrigues, P.R.P. (2016) Influência do Método de Obtenção de Partículas de Nb₂O₅ Empregadas em Células Solares Sensibilizadas por Corante Compostas de TiO₂

/Nb 2 O 5. *Rev. Virtual Quim.*, **8** (3), 889–900.

52. Maestrin, A.P.J., Neri, C.R., De Oliveira, K.T., and Iamamoto, O.A.S.E.Y. (2009) Extração e purificação de clorofila a, da alga spirulina maxima: um experimento para os cursos de química. *Quim. Nova*, **32** (6), 1670–1672.
53. Sanjay, P., Isaivani, I., Deepa, K., Madhavan, J., and Senthil, S. (2019) The preparation of dye sensitized solar cells using natural dyes extracted from *Phytolacca icosandra* and *Phyllanthus reticulatus* with ZnO as photoanode. *Mater. Lett.*, **244**, 142–146.