



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES FOTOSENSIBILIZADAS

MOISÉS DO AMARAL AMÂNCIO

Manaus-AM
Novembro/2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES FOTOSENSIBILIZADAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, com ênfase na linha de pesquisa: Química de Materiais e Interfaces.

Prof. Dr. WALTER RICARDO BRITO
(Orientador)

Manaus-AM
Novembro/2020

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

A531d Amâncio, Moisés do Amaral
Desenvolvimento de células solares fotossensibilizadas / Moisés do Amaral Amâncio . 2020
64 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Walter Ricardo Brito
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Célula solar. 2. pigmentos vegetais. 3. pontos quânticos. 4. perovskita de iodeto de chumbo e metilamônio. I. Brito, Walter Ricardo. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Desenvolvimento de células solares fotossensibilizadas

MOISÉS DO AMARAL AMÂNCIO

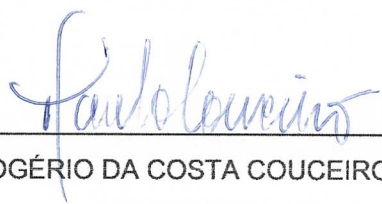
Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre(a) em Química.

Aprovada em 09 de novembro de 2020.



WALTER RICARDO BRITO (DQ/UFAM)

Presidente/Orientador



PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO (DQ/UFAM)

Membro Interno



HENRIQUE DUARTE DA FONSECA FILHO (DF/UFAM)

Membro Externo

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 09 de novembro de 2020.

AGRADECIMENTOS

Ao Criador, na pessoa do filho unigênito “JESUS CRISTO”, pelo dom da vida, permitindo-me contemplar um pouquinho desse intrigante universo através da Química.

Ao meu Professor e Orientador Dr. Walter Ricardo Brito, por ter aceito-me como seu orientando e confiando-me o projeto de pesquisa na área de células solares fotossensibilizadas.

Ao Professor e Pesquisador Dr. Henrique Duarte da Fonseca Filho, do departamento de Física (UFAM), pelas importantíssimas contribuições feitas em nossa pesquisa, usando sua expertise em microscopia de força atômica (AFM).

À Professora e Pesquisadora Dra. Ellen Raphael, por suas contribuições, conhecimentos e experiências compartilhadas com nosso laboratório, sobretudo na área de células solares.

À Professora e Pesquisadora Dra. Neyla Braga por ter me aceitado em seu grupo de pesquisa, quando ainda cursava minha primeira disciplina na modalidade de aluno especial, me proporcionando o primeiro contato com o universo da pesquisa científica.

À minha amável MÃE “Rosimar Amaral” e ao meu admirável PAI “Agostinho Amâncio”. Diante de tantas palavras bonitas e sinceras que poderia deixá-las aqui, nada descreveria a imensa gratidão à Deus por tê-los em minha vida.

Aos amores da minha vida e razão dos meus esforços, Gabrielle Silva (esposa) e Arthur Amâncio (filho), agradecendo-a pela compreensão, companheirismo, e pela maravilhosa mãe que és.

Ao amigo Philip Castro, pelo empréstimo de sua bike. Sem ela, com a paralisação das atividades dentro da Universidade em virtude da pandemia do COVID-19, sobretudo no transporte, dificilmente Eu estaria concluindo esta pesquisa dentro do prazo estabelecido.

Por fim, não posso deixar de agradecer aos meus amigos de laboratório pelos momentos de descontração e compartilhamento de conhecimentos. Assim, agradeço os já então doutores Yonny Romaguera e Maria Oneide Moraes, e os doutorandos Ronald Salas, Francisco Xavier, Ariamna Gandarilla e Luciana Freire, além das mestrandas Camila Ruzo e Taísa Farias.

RESUMO

As questões ambientais têm impulsionado as pesquisas na área de energia alternativa, sobretudo com relação a energia solar, uma vez que essa fonte energética apresenta um elevado potencial e uma expressiva abundância. Estima-se que terra chega a ser irradiada diariamente por um quantitativo energético maior que o consumo diário global; todavia, sem a correspondência do setor fotovoltaico dominante do mercado (células Si-m e Si-p), as células emergentes (DSSC's; CSSPQ's; PSC's entre outras) são introduzidas numa perspectiva animadora, com baixíssimo custo de confecção, além de uma configuração simples. Nessa perspectiva, o presente trabalho dispôs-se ao desenvolvimento de células solares fotossensibilizadas (emergentes). Na ocasião foram extraídos pigmentos vegetais de plantas encontrada na região amazônica, além da síntese de pontos quânticos de CdS (PQ's) e das mais recentes perovskita de MAPbI₃ para aplicação como material fotossensível nas células. Caracterizações morfológicas (MEV), estruturais (DRX), topográfica (AFM) e regiões de absorção no UV-vis também foram aplicadas. Todas as células foram avaliadas de acordo com o potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de fotocorrente (J_{sc}), fator de preenchimento da curva (FF) e eficiência (η). Os resultados revelaram parâmetros promissores para as células de CdS, e MAPbI₃, as quais chegaram a apresentar as melhores eficiência de conversão energética entre as células confeccionadas. Os estudos realizados a partir da modificação da preparação da camada semicondutora, por eletrodeposição de np-TiO₂, mostraram resultados progressivos, tanto na obtenção desses filmes quanto nos desempenhos fotoelétricos apresentados pelas células, explicados pelo fator rugosidade. Em resumo, o estudo focou nos desempenhos fotoeletroquímicos de distintos compostos fotossensíveis quando aplicados em células solares fotossensibilizadas. Neste sentido, buscamos otimizar estes desempenhos modificando o modo de deposição da camada semicondutora, além da síntese de compostos de elevada potencialidade fotoativa.

Palavras-chaves: Célula Solar; pigmentos vegetais; pontos quânticos; perovskita de iodeto de chumbo e metilamônio.

ABSTRACT

Environmental issues have driven research in alternative energy, especially concerning solar energy, since this energy source has a high potential and an expressive abundance. It is estimated that the Earth is irradiated daily by an amount of energy greater than the global daily consumption. However, without correspondence from the dominant photovoltaic sector in the market (Si-m and Si-p cells), the emerging cells (DSSC's; CSSPQ's; PSC's, among others) are introduced in an encouraging perspective, with very low cost of manufacture, in addition to a simple configuration. In this perspective, the present work was set out to develop photosensitized solar cells (emerging). In this work, plant dyes from Amazon Florest region were extracted, in addition, were synthesized quantum dots of CdS (PQ's) and the most recent MAPbI₃ perovskite for application as a photosensitive material solar cell. Morphological (SEM), structural (DRX), topographic (AFM) and absorption regions in UV-vis were also applied. All cells were evaluated according to the open circuit potential (V_{oc}), photocurrent density (J_{sc}), curve filling factor (FF) and efficiency (η). The results revealed promising parameters for CdS and MAPbI₃ solar cells, which showed the best energy conversion efficiency among the manufactured devices. The studies carried out from the modification of the preparation of the semiconductor layer, by electrodeposition of np -TiO₂, showed progressive results, both in obtaining these films and in the photoelectric performances presented by the cells, explained by the roughness factor. In summary, the study focused on the photoelectrochemical performances of different photosensitive compounds when applied in photosensitized solar cells. In this sense, we seek to optimize these performances by modifying the deposition mode of the semiconductor layer, in addition to the synthesis of compounds with high photoactive potential.

Keywords: Solar cell; vegetable pigments; quantum dots; lead iodide and methylammonium perovskite

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética mundial 2016. Fonte: BEN, 2018	12
Figura 2. Representação da radiação eletromagnética, com destaque para o espectro visível. Fonte: ELEUTÉRIO, 2019	13
Figura 3. (a) Célula de silício policristalino; (b) Célula silício monocristalino. Fonte: SOBRINHO, 2008.....	14
Figura 4. Representação do processo de dopagem na rede cristalina do silício.....	15
Figura 5. Segunda geração de células solares. Fonte: sunenrrgy.eco.br	16
Figura 6. Esquema de célula solar fotossensibilizada por corante.	17
Figura 7. Esquema de uma QDSSC. Fonte: Kamat, 2012.....	18
Figura 8. (a) Estrutura de perovskita ABX_3 mostrando o cátion BX_6 octaédrico e o cátion A maior ocupado no sítio cubo-octaédrico. (b) células da unidade cúbica da perovskita de iodeto de chumbo e metilamônio. Fonte: GIORGE, 2013.	19
Figura 9. (a) Estrutura da célula solar de perovskita (1) ITO ou FTO, (2) camada de TiO_2 compacta, (3) heterojunção fotossensibilizada com corante (TiO_2 adsorvido com corante / material de transporte de orifício) e (4) eletrodo de ouro. Fonte: adaptado de PARK, 2015	20
Figura 10. Projeção de células solares de perovskita na configuração regular e invertida. Fonte: adaptado de RAPHAEL, 2018.....	20
Figura 11. Variação da resistência (Ω) das placas de ITO e FTO após tratamento térmico por 10 minutos em diferentes temperaturas - Fonte: adaptado de KWAK, 2011.....	21
Figura 12. Estruturas Cristalinas do TiO_2 . (a) Anatase (b) Rutilo (c) Brookita - Fonte: MONTROYA, 2014.....	22
Figura 13. Diagrama de energia de uma célula solar de corante.....	24
Figura 14. Plantas e pigmentos extraídos: (A) <i>Leandras australis</i> ; (B) <i>Myrcia sylvatica</i> ; (C) <i>Bixa orellana</i> ; (D) <i>Euterpe oleracea</i> ; (E) <i>Genipa americana</i> , e (F) <i>Arrabidaea chica</i>	28
Figura 15. (A) <i>Euterpe oleracea</i> ; (B) <i>Leandra australis</i> ; (C) <i>Arrabidaea chica</i> ; (D) <i>Bixa orellana</i> ; (E) <i>American genipa</i> ; (F) <i>Myrcia sylvatica</i>	29
Figura 16. Arranjo experimental para obtenção dos parâmetros de eficiência das células fotossensibilizadas. (1) célula conectada aos devidos polos; (2) simulador solar; (3) Notebook e Software (NOVA 2.0).....	31
Figura 17. Processo de fotossensibilização por QDs pelo método SILAR	33
Figura 18. Arranjo projetado para o revestimento do eletrodo de ITO com np- TiO_2	34

Figura 19. Procedimento de síntese do haleto de metilamônio (MAI).....	35
Figura 20. Procedimento de obtenção da perovskita de MAPbI ₃	36
Figura 21. Configuração invertida da célula de MAPbI ₃	Erro! Indicador não definido.
Figura 22. Difração de raios-X: (a) Pasta de TiO ₂ e nanopartículas de TiO ₂ ; (b) Picos característicos da fase rutilo-TiO ₂ (HENDERSON et al., 2009) e; (c) Característico da fase anatase-TiO ₂ (VIVAS, 2017).	37
Figura 23. Espectros normalizados de absorção no UV-vis dos pigmentos naturais em metanol.	38
Figura 24. Parâmetros fotoelétricos das células fotossensibilizadas com os pigmentos naturais. Valores extraídos das curvas de Corrente vs. Tensão (I vs. V). (A) Potencial de circuito aberto (V _{oc}); (B) Densidade corrente de curto-circuito (J _{sc}); (C) Fator de preenchimento da curva; (D) Eficiências de conversão energética.	40
Figura 25. Curvas de corrente vs potencial (I-V) das células experimentais fotossensibilizadas com os pigmentos extraídos da planta A. chica e do fruto da L. australis.	41
Figura 26. Difratoograma de DRX: (a) camada de TiO ₂ fotossensibilizada com pontos quânticos de CdS (ITO/TiO ₂ /CdS), (b) Picos característicos da fase rutilo-TiO ₂ (HENDERSON et al., 2009); (c) Característico da fase anatase-TiO ₂ (VIVAS, 2017) e os picos do substrato (ITO\ Vidro) identificado (*)	42
Figura 27. Curva corrente vs potencial das células fotossensibilizadas com pontos quânticos de CdS.	44
Figura 28. Imagem de AFM e um perfil de linha, respectivamente, utilizado para medir a espessura do filme.	45
Figura 29. Comportamento da espessura do filme vs tempo de deposição	45
Figura 30. Imagens tridimensionais típicas de filmes de TiO ₂ de 5 x 5 m ² AFM com tempos de deposição de: (a) 2, (b) 4, (c) 6, (d) 8 e (e)10 s.	46
Figura 31. Evolução do perfil de superfície dos filmes de TiO ₂ em função do tempo de deposição.	47
Figura 32. Curvas I-V obtidas das células cujos anodos foram preparados via eletrodeposição de np-TiO ₂ em tempos de imersão distintos.	48
Figura 33. Difratoograma da amostra de (a) perovskita de MAPbI ₃ , (b) espectro de difração de TiO ₂ e (c) cartão de difração PbI ₂ (ICSD n° 68819).....	50
Figura 34. Imagens de MEV do filme de perovskita de MAPbI ₃ sintetizado pelo método de duas etapas em condições ambientais não controlada.	51
Figura 35. Curva de corrente vs potencial da célula de MAPbI ₃	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Equações dos processos ocorrentes durante a incidência de luz na DSSC.....	25
Tabela 2. Especificidades do procedimento de extração dos pigmentos	28
Tabela 3. Parâmetros fotoeletroquímicos de células sensibilizadas com pigmentos vegetais.	40
Tabela 4. Parâmetros fotoeletroquímicos das células CSSPQ's.	44
Tabela 5. Parâmetros fotoeletroquímicos das células de PQ's sintetizado sobre a camada de TiO ₂ eletrodepositadas.....	48

LISTA DE SÍMBOLO, SIGLAS E ABREVIATURAS

- AFM** - *Atomic Force Microscopy*
- BC** - Banda de condução
- BV** - Banda de valência
- CdS** - Sulfeto de cádmio
- D** - Corante
- D*** - Corante oxidado
- DRX** - Difração de Raios X
- DSSC** - *Dye Sensitized Solar Cell*
- eV** - Elétron-volt
- FF** - Fator de preenchimento
- FTO** - Óxido de estanho dopado com flúor
- ITO** - Óxido de estanho dopado com índio
- I-V** - Corrente vs Potencial
- Jsc** - Densidade de corrente
- MAI** - Iodeto de metilamônio
- MAPb -I₃** Iodeto de chumbo e metilamônio
- np-TiO₂** - Nanopartícula de oxido de titânio
- PbI₂** - Iodeto de chumbo
- Pmax** - Potência máxima
- PQs** - Pontos quânticos
- PSC** - *Perovskita Solar Cell*
- QDSC** - *Quantum dot Solar Cell*
- Rp** - Resistência em paralelo
- Rs** - Resistência em série
- SILAR** - *Sucessive Ionic Adsorption and Reaction*
- TiO₂** - Oxido de titânio
- H** - Eficiência

SUMÁRIO

RESUMO.....	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLO, SIGLAS E ABREVIATURAS	ix
1. INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVOS	11
2.1 – Geral..	11
2.2 - Específicos	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 - Fontes energéticas	12
3.2 - Energia solar.....	12
3.3 - Dispositivos fotovoltaicos	13
3.3.1 - Células da primeira geração	14
3.3.2 - Células da segunda geração.....	16
3.3.3 - Células da terceira geração/emergentes	17
3.3.3.1 – Célula Solar fotossensibilizada por Corante (do inglês: <i>DSSC</i>).....	17
3.3.3.2 – Células Solares de Pontos Quânticos.....	18
3.3.3.3 – Célula Solar de perovskita.....	19
3.4 – Componentes de uma <i>DSSC</i>	21
3.4.1 - Substrato transparente condutor	21
3.4.2 - Camada semicondutora	22
3.4.3 – Fotossensibilizador	23
3.4.4 - Eletrólito.....	23
3.4.5 – Contra-eletrodo	24
3.5 - Princípios de funcionamento de uma célula solar fotossensibilizada por corante	24
3.6 - Sistema de caracterização das células	25
4. METODOLOGIA.....	27
4.1 – Limpeza dos substratos condutores ITO/vidro.....	27

4.2 – Caracterização estrutural da pasta de TiO ₂ e das nanopartículas (np-TiO ₂) usadas como camada semicondutora nas células	27
4.3 – Preparação de células fotossensibilizadas com pigmentos vegetais.....	27
4.3.1 - Extração dos pigmentos vegetais	27
4.3.2 – Análise de absorção no ultravioleta visível (UV-vis).....	29
4.3.3 - Preparação da camada semicondutora de TiO ₂ pôr pasta.....	29
4.3.4 – Fotossensibilização com pigmentos vegetais	29
4.3.5 – Preparação do contra-eletrodo	30
4.3.6 – Montagem das células fotossensibilizadas com pigmentos vegetais.....	30
4.3.7 – Caracterização fotoeletroquímica das células.....	30
4.4 – Células fotossensibilizadas pôr <i>Quantum Dots (QDs)</i> de CdS.....	31
4.4.1 – Preparação das soluções para obtenção de <i>QDs</i> de CdS	32
4.4.2 – Síntese de <i>QDs</i> de CdS via método <i>SILAR</i>	32
4.4.3 – Montagem e caracterização fotoeletroquímica das células de <i>QD's</i>	33
4.5 – Estudo sobre eletrodeposição de np-TiO ₂	33
4.6 – Desenvolvimento de célula de perovskita (MAPbI ₃)	34
4.6.1 – Síntese da perovskita de MAPbI ₃	35
4.6.2 – Montagem e caracterização da célula de MAPbI ₃	36
5. RESULTADO E DISCUSSÃO.....	37
5.1– Difração de raios X (DRX) das camadas de TiO ₂	37
5.2 - Células fotossensibilizadas com pigmentos naturais	38
5.2.1 - Análises UV-vis dos pigmentos	38
5.2.2 – Caracterização fotoelétrica	39
5.3 – Células fotossensibilizadas com pontos quânticos de CdS	42
5.3.1 - Difração de raios-X da camada fotossensível (ITO/TiO ₂ / <i>QD's</i>)	42
5.3.2 - Caracterização fotoelétrica	43
5.4 – Fotoanodos preparados via eletrodeposição de np-TiO ₂	44
5.4.1 - Estudo por Microscopia de Força Atômica (AFM) dos filmes obtidos	44
5.4.2 - Caracterização fotoelétrica	47
5.5 – Células de perovskita de MAPbI ₃	49
5.5.1 - Difração de Raios-X da camada de MAPbI ₃	49
5.5.2 - Análise microestrutural do filme fino de MAPbI ₃	50

5.5.3 - Caracterização fotoelétrica da célula solar de MAPbI ₃	51
6. CONCLUSÃO.....	53
REFERÊNCIAS	55

1. INTRODUÇÃO

Com a redução gradativa das reservas de combustíveis fósseis, a energia renovável tornou-se uma das fontes mais cobiçadas do setor energético. Também chamadas de “energia amiga do meio ambiente” a energia renovável tem despertado, há décadas, o interesse da comunidade científica por sua abundância e compatibilidade ambiental. Além destes fatores, o repúdio às consequências ambientais, provocada principalmente por conta da utilização de fontes não renovável, têm despertado no meio científico o interesse nas otimizações cada vez mais eficiente destes potenciais conversores de energia limpa, sobretudo as células solares.

Na visão panorâmica do setor energético renovável a energia solar é tida como uma das alternativas mais promissora, haja vista que a terra recebe cerca de 10 mil vezes mais energia do que o necessário para suprir o consumo diário global, todavia o mercado fotovoltaico ainda não o corresponde (CRESESB, 2008). Os dispositivos fotovoltaicos têm passado por constantes otimizações, especialmente as células solares de silício mono e policristalino. Apesar de atualmente serem consideradas tecnologias confiáveis, estas células detêm um elevado custo de fabricação e aquisição, o que representa um entrave para esta tecnologia e para a difusão desta fonte energética (LEWIS, 2007; GODIBO, 2014; RAPHAEL *et al.*, 2017).

Diante das questões que limitam a difusão da energia solar, as células solares emergentes são introduzidas numa perspectiva animadora. O primeiro registro dessas células foi na década de 1990, quando Michael Grätzel lançou um novo modelo de dispositivo fotovoltaico de baixo custo, conhecidas mundialmente como células solares fotossensibilizadas por corante (do inglês: *Dye Sensitized Solar Cell – DSSC*), com certificação de eficiência de 11,9 % pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL, 2020), usando um corante a base de complexo de rutênio (N719) (O’REGAN e GRÄTZEL, 1991). A partir de então outros compostos fotossensíveis a luz visível foram introduzidos passando a substituir o N719, é o caso dos pigmentos vegetais (ZHOU *et al.*, 2011), perovskitas (KO *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2020), pontos quânticos (*Quantum dots*) (VITORETI, 2018) entre outros.

As células solares de terceira geração constituem de uma tecnologia emergentes sendo uma alternativa promissora e de baixo custo para obtenção de energia elétrica das próximas décadas. O desenvolvimento eficiente destas novas células fotovoltaicas propiciará uma redução expressiva no custo final dos futuros painéis solares, visto que, seus componentes detêm baixíssimos custos, especialmente a camada fotossensível.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Desenvolver células solares fotossensibilizada por corantes vegetais extraídos da Floresta Amazônica e por pontos quânticos (*quantum dots*), assim como, fabricar e caracterizar células solares baseadas em perovskita.

2.2. Específicos

- ◆ Extrair e caracterizar, via espectroscopia UV-vis, as regiões de absorção dos corantes vegetais extraídos de produtos *in natura*, encontrados na região Amazônica de potencial aplicação em células solares fotossensibilizadas.
- ◆ Preparar filmes de TiO₂ utilizando pasta comercial, pelo método *doctor blade* e via eletrodeposição de nanopartícula de TiO₂.
- ◆ Analisar por difração de raios X (DRX) as fases cristalográficas do TiO₂ utilizado no preparo das camadas semicondutora nas células.
- ◆ Analisar por Microscopia de Força Atômica (AFM) o comportamento de crescimento dos filmes via eletrodeposição de nanopartículas de TiO₂, bem como a rugosidade destes filmes.
- ◆ Sintetizar, via método *SILAR*, pontos quânticos de CdS para uso como material fotossensível.
- ◆ Caracterizar por DRX os pontos quânticos de CdS quanto sua propriedade estrutural;
- ◆ Sintetizar pelo método de duas etapas (*two-steep*) perovskita de iodeto de chumbo e metilamônio.
- ◆ Caracterizar o filme de perovskita obtido quanto sua propriedade estrutural (por DRX) e morfológica (por MEV).
- ◆ Caracterizar os dispositivos fotovoltaicos quanto seus parâmetros fotoeletroquímicos por meio da obtenção das curvas corrente vs potencial (*I-V*).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Fontes Energéticas

As fontes de energia no mundo são divididas em duas categorias, as fontes de energia renováveis e as não renováveis. As fontes renováveis são representadas principalmente pela energia solar, eólica, hidráulica e biomassa, enquanto as fontes não renováveis por carvão, petróleo e gás natural.

A energia limpa tem despertado grandes interesses nas últimas décadas pelo fato de não agredir o meio ambiente e por sua abundância e naturalidade. Apesar do crescente aumento desse setor energético, boa parte da demanda mundial ainda é suprida pelas fontes não renováveis, correspondendo 81,1 % como mostra a matriz energética mundial na Figura 1 (BEN, 2018).

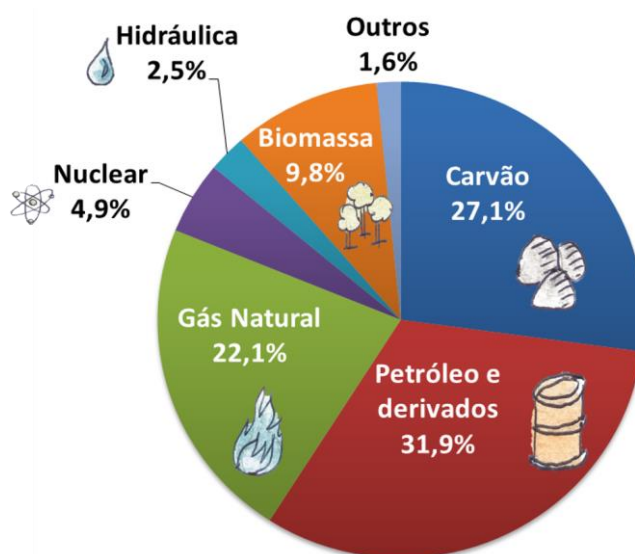


Figura 1. Matriz energética mundial 2016. Fonte: BEN, 2018.

3.2. Energia Solar

Diante do cenário envolvendo as diminuições gradativas das reservas de combustíveis fósseis, a energia solar se tornou uma das alternativas mais promissora desse setor energético. Estima-se que diariamente a terra receba cerca de 10 mil vezes mais energia do que é consumida em todo o mundo (CRESESB, 2008). Para que a conversão energética seja possível, faz-se necessário um arranjo específico de materiais capazes de garantir a conversão energética, em outras palavras, garantir o efeito fotovoltaico.

A energia solar é resultado da fusão nuclear entre dois núcleos de hidrogênio, originando um núcleo de hélio. A enorme quantidade de energia liberada, resultante dessa fusão, viaja pelo

espaço na forma de radiação eletromagnética, percebida na forma de luz (fóton) (PEREIRA, 2010). A Radiação eletromagnética é composta por diferentes comprimentos de onda. Cada região é representada pela distância entre dois pontos definidos em igual intensidade entre os campos magnéticos e elétricos, denominados espectros eletromagnéticos (MICHNIK, 2008). O espectro visível ou simplesmente luz visível, região de interesse para o setor fotovoltaico, é apenas uma pequena parte de toda radiação eletromagnética possível, que vai desde as ondas de rádio aos raios gama, ilustrado na Figura 2. A região visível concentra-se entre a região do ultravioleta e infravermelho, cujos comprimentos de onda varia de 400 a 700 nm (MENEZES e ALMEIDA, 2012).

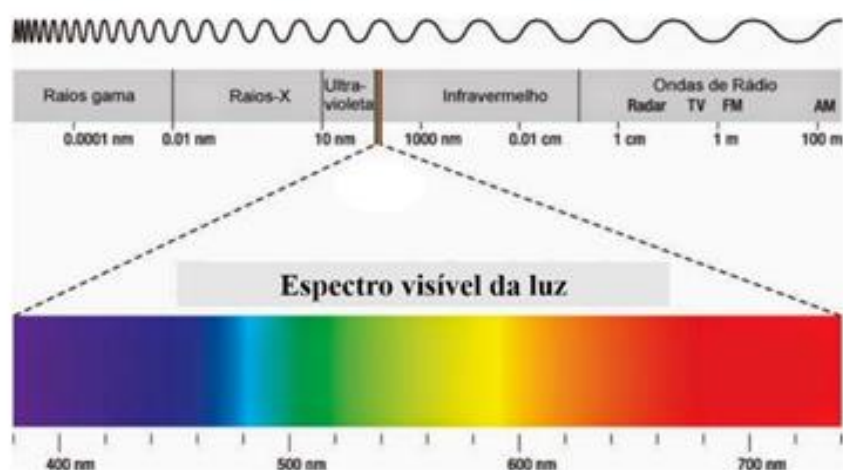


Figura 2. Representação da radiação eletromagnética, com destaque para o espectro visível. **Fonte:** ELEUTÉRIO, 2019

Atualmente, o aproveitamento mais eficiente de toda essa energia está no aquecimento de reservatórios de água e na geração de eletricidade através do efeito fotovoltaico. Para aproveitamento do calor, os raios solares atingem a superfície dos painéis coletores térmicos, que aquecem a água no seu interior, sendo após aquecida utilizada em diversas atividades residenciais. Já a eletricidade, pode ser gerada diretamente a partir da incidência da radiação nos painéis fotovoltaicos (NAIR, 2007; BEN, 2018).

3.3. Dispositivos Fotovoltaicos

A descoberta da possibilidade de obtenção de energia elétrica a partir de estímulo solar ficou marcada na história por uma descoberta casual. O desenvolvimento da tecnologia fotovoltaica teve início em 1839 pelo físico francês Alexandre Edmond Becquerel que observou pela primeira vez o efeito fotovoltaico. Becquerel conduzia experiências eletroquímicas quando

percebeu uma diferença de potencial e a geração de corrente elétrica em placas metálicas imersas em eletrólito, quando expostas à luz (MARCOLINO *et al.*, 2013).

Apesar do “cedo” conhecimento do efeito, só após 44 anos (em 1883) foi que o primeiro dispositivo fotovoltaico de estado sólidos foi criado. Desenvolvido por Charles Fritts, o primeiro dispositivo fotovoltaico a base de selênio exibia uma eficiência 1 %. Somente em 1954, com os avanços nos setores de semicondutores, células fotovoltaicas de silício cristalino, desenvolvidas por Chapin, Fullen e Pearson, atingiram uma eficiência de 6 %, e com isso, na época, esta célula foi considerada a primeira célula fotovoltaica da era moderna (CHAPIN *et al.*, 1954; GUIMARÃES, 2003; SOBRINHO, 2016).

As tecnologias empregadas nos sistemas fotovoltaicos são classificadas em três gerações, e por isso, a partir dos subtópicos seguintes descreveremos de modo sucinto cada uma dessas.

3.3.1. Células da Primeira Geração

A primeira geração de células fotovoltaicas tem como principal material o silício, sendo divididas em duas cadeias produtivas, silício monocristalino (*m*-Si) e silício policristalino (*p*-Si) mostrados na Figura 3. As células solares dessa geração são consideradas tecnologias confiáveis, possuindo a melhor eficiência comercialmente disponível, representando atualmente os melhores percentuais do mercado (CRESESB, 2008; BITTENCOURT, 2014). A eficiência máxima alcançada por estas células varia de 15 a 20 %. Em laboratório as células de *m*-Si chegam até 23 %, sendo a que apresenta o melhor desempenho entre a categoria (PRADO, 2008; NREL, 2018).

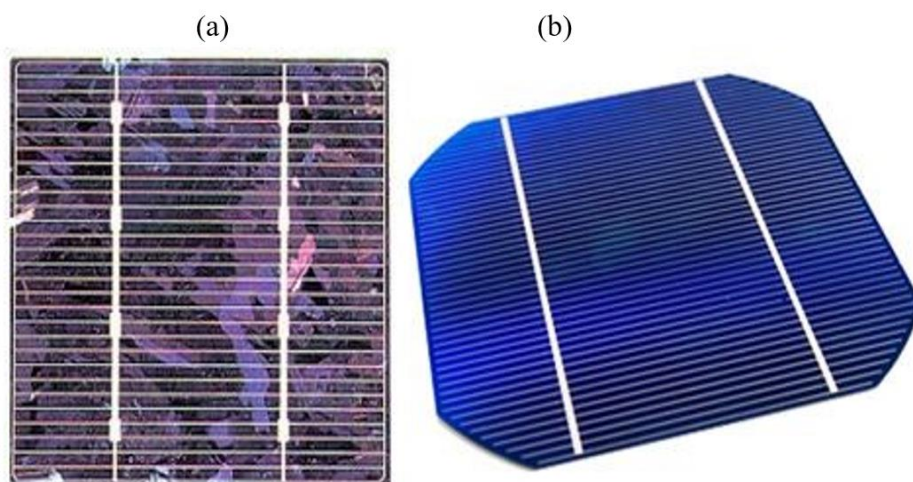


Figura 3. (a) Célula de silício policristalino; (b) Célula silício monocristalino. **Fonte:** SOBRINHO, 2008

O processo de fabricação dessas células é um tanto rigoroso, normalmente necessitam de uma grande quantidade de energia. A célula solar clássica é composta de uma lâmina de silício purificado e dopado com átomos trivalentes e pentavalentes, precisamente boro e fósforo na ordem de 1 átomo de impureza para 10⁶ átomos de Si na rede cristalina (COUTINHO, 2014; MELO, 2016). A representação ilustrativa do processo de dopagem da rede cristalina pode ser conferida na Figura 4.

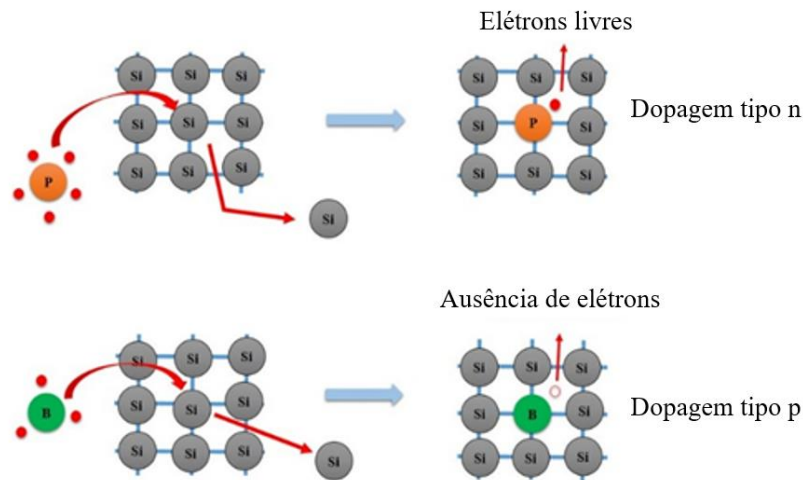


Figura 4. Representação do processo de dopagem na rede cristalina do silício.

Este processo cria no material regiões tipo-p e tipo-n, respectivamente, onde no primeiro há a presença de buracos e no segundo elétrons como portadores majoritários. Quando as partes tipo-p e tipo-n são unidas, forma-se uma junção p-n, característica de um diodo (base de células solares da primeira geração). A junção *p-n* permite que os elétrons livres do lado “*n*” passem ao lado “*p*” onde encontram os buracos que os capturam, provocando um acúmulo de elétrons. Com isso, o lado “*p*” torna-se carregado negativamente, acarretando numa redução de elétrons do lado *n*, que o torna eletricamente positivo. Estas cargas aprisionadas dão origem a um campo elétrico permanente que dificulta a passagem de mais elétrons do lado “*n*” para o lado “*p*”. Este processo alcança um equilíbrio quando o campo elétrico forma uma barreira capaz de barrar os elétrons livres remanescentes no lado “*n*”. Quando a junção *p-n* é exposta a fótons com energia maior que o gap do dopante, ocorre a geração de pares elétron-lacuna. Quando isto acontecer na região onde o campo elétrico é diferente de zero, as cargas são aceleradas, gerando assim, uma corrente através da junção. Este deslocamento de cargas dá origem a uma diferença de potencial ao qual chamamos de efeito fotovoltaico. Se as duas extremidades da placa de silício dopado forem conectadas por um fio, haverá uma circulação desses elétrons (SOBRINHO, 2008; COUTINHO, 2014; NASCIMENTO, 2019; ANTONIOLLI, 2015).

3.3.2. 3.3.2 - Células da Segunda Geração

Conhecidas como células de filmes finos (Figura 5), as células da segunda geração dividem-se em três cadeias produtivas: silício amorfo (*a*-Si), disseleneto de cobre e índio (CIS) ou disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) e telureto de cádmio (CdTe). A primeira tecnologia desta geração são as células de *a*-Si, no entanto foram as células de disseleneto de cobre gálio e índio (CIS e CIGS) e as de telureto de cádmio (CdTe) que constituíram o verdadeiro avanço dessa nova tecnologia, por serem mais eficientes (GREEN, 2002; MANHANINI, 2017).

Quanto a eficiência apresentada por estas células, às de CdTe exibe de 6 a 9 %, enquanto a de CIS 7,5 a 9,5 %, desempenhando a melhor eficiência dessa categoria (ABERLE, 2009; REDDY, 2014; CHUNG *et al.*, 2018). A grande limitação dessas células está na expressiva liberação de gases tóxicos, liberado durante a confecção, além de apresentarem instabilidades em ambientes quentes e úmidos, sendo necessário usar uma boa selagem para aumentar o tempo de vida do dispositivo (CARVALHO, 2010). Um terceiro fator que incomoda bastante essa tecnologia, tanto a primeira geração quanto a segunda, é o fato de estarem limitadas a eficiência de 31 % de acordo com o limite teórico estabelecido por Shockley-Queisser (SHOCKLEY e QUEISSER, 1961).



Figura 5. Segunda geração de células solares. **Fonte:** sunenrrgy.eco.br.

Uma vantagem desta tecnologia é o melhor aproveitamento da luz solar para baixos valores de radiação e para radiações do tipo difusa. Como se trata de uma tecnologia em filmes finos, tem forte expansão em aplicações arquitetônicas, visto que apresenta uma estética mais atraente e pode substituir materiais utilizados na construção civil, como telhados, fachadas, janelas entre outras (CRESESB, 2008).

3.3.3. Células da Terceira Geração/Emergentes

3.3.3.1. Célula Solar fotossensibilizada por Corante (do inglês: DSSC)

O início dessa nova geração de células fotovoltaicas deu-se em 1887, quando o primeiro fenômeno de fotossensibilização por corante foi relatado, no entanto, somente a partir de 1991 foi que a primeira célula fotovoltaica dessa geração, com eficiência de 7,1 %, foi reportada por Gratzel e O'Regan (O'REGAN e GRATZEL, 1991).

Conhecidas como células solares sensibilizadas por corante (do inglês: *DSSC – Dye Sensitized Solar Cell*), em alguns casos, células solares de Gratzel, em homenagem ao idealizador do dispositivo, estas células condicionam-se a um fotoeletrodo ou fotoânodo, formado por um substrato de ITO ou FTO (do inglês: *Indium doped Tin Oxide/Fluorine doped Tin Oxide*) revestido por uma fina camada de TiO_2 (óxido de titânio) seguido da sensibilização com um corante (vidro/ITO/ TiO_2 /corante); um contra-eletródo (vidro/ITO/catalisador) e uma solução eletrolítica, responsável por regenerar o corante oxidado após exposição a luz. As duas partes dessa célula (fotoânodo e contra-eletródo) são unidas em uma conformação semelhante a um sanduíche, intermediadas pela solução eletrolítica (Figura 6) (GRÄTZEL, 2004; CHUNG *et al.*, 2018). O recorde de eficiência para este modelo de célula, utilizando um corante a base de complexo de rutênio, tem certificação de 11,9 % pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL, 2018), e 14 % sem certificação, reportado por Kakiage e colaboradores (2015).

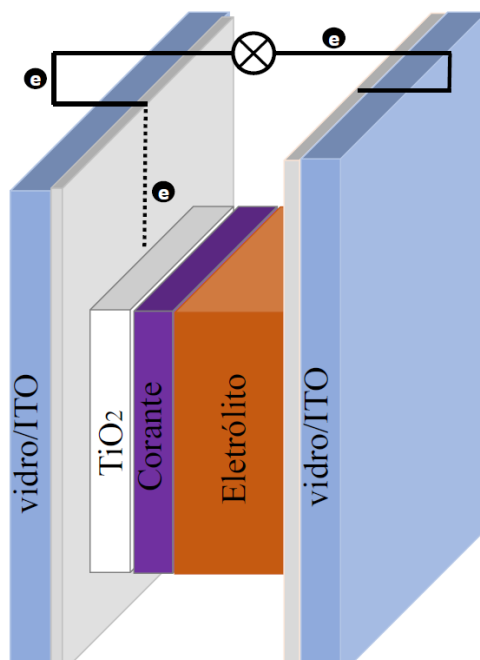


Figura 6. Esquema de célula solar fotossensibilizada por corante.

3.3.3.2. Células Solares de Pontos Quânticos

Os pontos quânticos (do inglês: *quantum dots* - *QD's*) são materiais semicondutores nanocristalinos de diâmetro variados. Estes *QD's* apresentam diversas propriedades que os diferenciam de outros semicondutores, entre as quais merecem destaque: fotoluminescência (dependente do tamanho (*bulk*)), ampla absorção de luz, alta intensidade de luminescência e boa estabilidade química (KAMAT, 2012).

O primeiro estudo com pontos quânticos, aplicado em sistema fotoeletroquímicos foi relatado por Weller e colaboradores (VOGEL, 1990). Na época, esta célula de *QD's* de CdS (aplicação *in situ*) desempenhava uma eficiência de fotoconversão de até 6 %, o que não despertou tanto interesse com relação a aplicação deste material, já que as células de corante ou células de Gratzel superava estes valores de eficiência. Todavia essa realidade mudou a partir 1998, com a utilização de *QD's* coloidais, estruturas do tipo *core/shell*, entre outros (PAN *et al.*, 2018).

As células solares sensibilizadas por pontos quânticos (QDSSC, do inglês *Quantum Dot-Sensitized Solar Cells*) operam de modo semelhante a uma célula *DSSC*. São constituídas por um fotoanodo (ITO ou FTO/TiO₂/*QD's*), eletrólito, e um contra-eletrodo. O par redox utilizado nestas células geralmente é o polissulfeto (S²⁻/Sn²⁻), preparado a partir de sulfeto de sódio e enxofre. Geralmente quando este par redox é aplicado, a concentração das espécies oxidadas é sempre menor do que a concentração das espécies reduzidas, o que evita recombinações de carga entre elétrons e o óxido (KAMAT, 2012). O esquema de uma célula solar fotossensibilizada por pontos quânticos é mostrado na Figura 7.

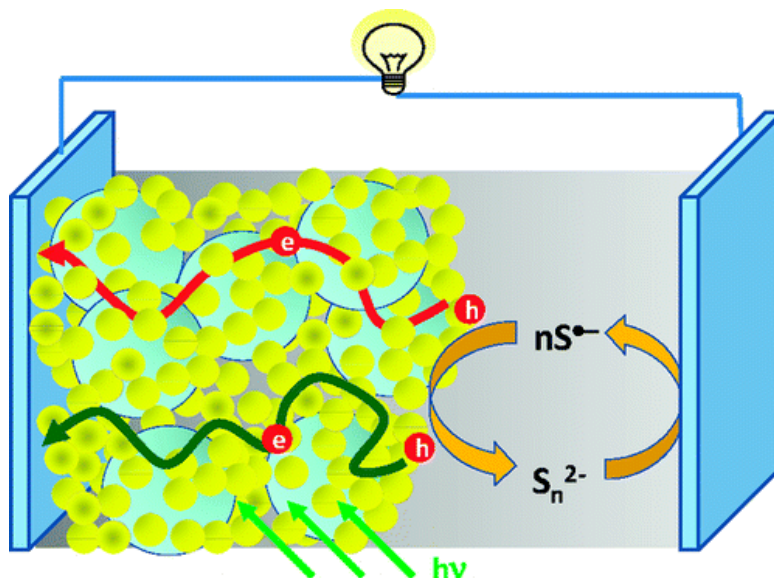


Figura 7. Esquema de uma QDSSC. Fonte: Kamat, 2012.

3.3.3.3. Célula Solar de Perovskita

A Perovskita é um grupo de compostos com uma estrutura cristalina que se assemelha à estrutura da perovskita mineral, cujo representante clássico é o titanato de cálcio (CaTiO_3). O nome Perovskita é uma homenagem ao mineralogista russo L. A. Perovski. A fórmula geral dos compostos de perovskita é ABX_3 , em que A e B são dois cátions com diferentes tamanhos, e X é um ânion (O^{2-} , Cl^- , Br^- , I^-). O tipo de perovskita mais utilizado em células solares são materiais semicondutores híbridos orgânicos-inorgânicos à base de haleto de chumbo, com fórmula geral MPbX_3 ($\text{M} = \text{CH}_3\text{NH}_3$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), que além de baixo custo, apresentam um excelente desempenho quando utilizados como sensibilizadores em dispositivos fotovoltaicos. A estrutura da perovskita de iodeto de chumbo e metilamônio pode ser conferida na Figura 8(a)-(b) (PARK, 2015).

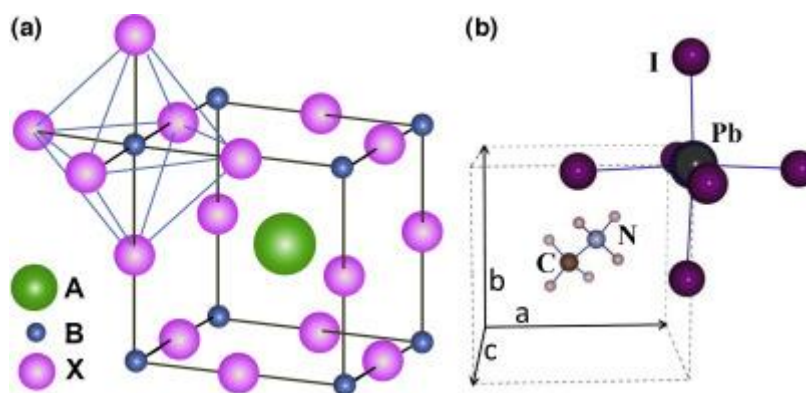


Figura 8. (a) Estrutura de perovskita ABX_3 mostrando o cátion BX_6 octaédrico e o cátion A maior ocupado no sítio cubo-octaédrico. (b) células da unidade cúbica da perovskita de iodeto de chumbo e metilamônio. **Fonte:** GIORGE, 2013.

A configuração das células solares de perovskita são semelhantes as apresentadas pelas células solares sensibilizadas por corante. A Figura 9 descreve a estrutura básica de uma célula de perovskita, juntamente com um esquema para o processo de transferência de elétrons. No processo de preparação da célula, a perovskita é colocada entre uma camada transportadora de elétrons (ETL, do inglês *Electron Transport Layer*), geralmente TiO_2 , e uma camada transportadora de buracos (HTL, do inglês *Hole Transport Layer*), SPIRO-OMeTAD ou PEDOT:PSS. A camada compacta de TiO_2 é necessária para evitar o contato direto entre o óxido condutor transparente (do inglês: *Transparent Conductive Oxides* - TCO) e o material de transporte do orifício (HTM). Os princípios fundamentais das células solares de perovskita são

semelhantes aos das células solares sensibilizadas por corante à base de eletrólito líquido, exceto pelo salto de elétrons através da camada HTM.

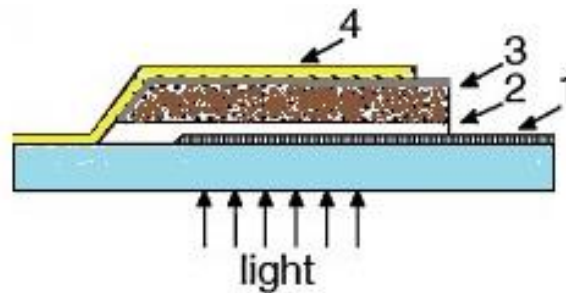


Figura 9. Estrutura da célula solar de perovskita (1) ITO ou FTO, (2) camada de TiO₂ compacta, (3) heterojunção fotossensibilizada com corante (TiO₂ adsorvido com corante/material de transporte de orifício) e (4) eletrodo de ouro, adaptado de Park (2015).

Dessa forma é possível preparar células solares de perovskitas na configuração regular e invertida, como mostrado na Figura 10. A configuração regular caracteriza-se pelas camadas na ordem FTO/ETL/perovskita/HTL/metal, em que a iluminação é feita pelo lado da camada transportadora de elétrons. Por outro lado, a configuração invertida é preparada na ordem FTO/HTL/perovskita/ETL/metal, neste caso a iluminação é feita pelo lado da camada transportadora de buracos (HTL) (RAPHAEL, 2017).

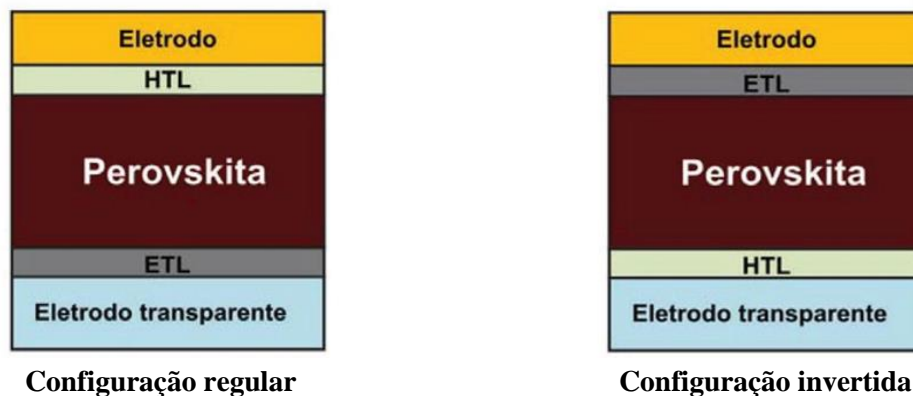


Figura 10. Projeção de células solares de perovskita na configuração regular e invertida, adaptado de Raphael (2017).

As células solares de perovskita são atualmente as que mais tem se destacado entre as células emergentes. Em um curto período tempo estas células, composta por este material fotoativo, já supera os 25 % de eficiência de conversão energética, de acordo com levantamentos realizados pelo NREL (2020), superando até mesmo as células de silício. O grande desafio que intriga a pesquisa com relação a aplicação deste material é a instabilidade perante as variações ambientais, sobretudo em relação a umidade.

Tendo em vista que as células solares sensibilizadas por corante é o foco deste trabalho, nos subtópicos seguintes serão enfatizados de modo mais detalhados as partes que compõe este dispositivo, como substrato, camada semicondutora, camada sensibilizadora (corante), eletrólito, contra-eletrodo, princípios de funcionamento e caracterização.

3.4. Componentes de uma DSSC

3.4.1. Substrato Transparente Condutor

Os substratos transparentes condutores permitindo o fluxo dos elétrons fotogerados na célula até os contatos elétricos conectados. Normalmente os mais empregados são os óxidos de índio dopado com estanho (ITO) e o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) (KING e VEAL, 2011). Uma das características de emprego destes óxidos é a exibição de uma alta transmitância óptica na região visível acima de 80 %, baixa resistividade elétrica, e elevada energia de *band gap* (DIAS, 2006; CLATOT *et al.*, 2011). A sua utilização em células solares de corantes exige a mínima variação possível da resistência (Ω) com relação ao aumento da temperatura, pois a confecção dos fotoanodos são garantidas por um tratamento térmico elevado, em torno dos 300 a 450 °C (KALYANASUNDARAM, 2010; BAXTER, 2012; KARTHICK *et al.*, 2017; OHTSUKA *et al.*, 2019). Kwak e colaboradores (2011) estudaram a variação da resistência (Ω) de substratos revestidos com ITO e FTO elevando a temperatura, mostraram que após os 380 °C a resistência da folha de ITO aumenta exponencialmente com relação a folha de FTO, por consequência da perda do material condutor, Figura 11.

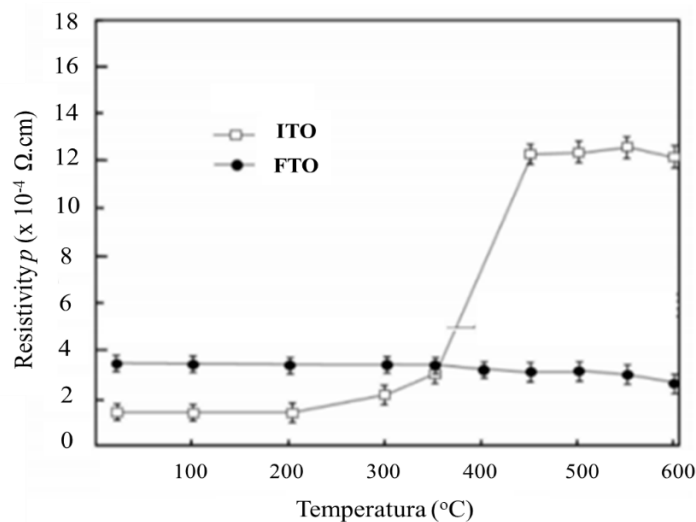


Figura 11. Variação da resistência (Ω) das placas de ITO e FTO após tratamento térmico por 10 minutos em diferentes temperaturas, adaptado de Kwak e colaboradores (2011).

3.4.2. Camada Semicondutora

A camada semicondutora é a responsável por comportar o corante e garantir o fluxo de elétrons no sentido catódico após a injeção dos mesmos em sua banda de condução (BC) (AGNALDO *et al.*, 2006). Materiais semicondutores possuem a capacidade de mudar sua condição de isolante para condutor com certa facilidade. Isso se deve ao fato de que os semicondutores possuem uma banda proibida (*band gap*) intermediária entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), com a exigência de uma baixa energia de *gap* para ser superada. Entre os óxidos semicondutores nanoestruturados mais aplicados em *DSSCs*, o óxido de titânio (estruturas cristalinas e fases – Figura 11), encontra-se como um dos mais relatado na literatura, sendo um composto de fácil obtenção, excelente estabilidade e não apresentar toxicidade (NUNZI, 2002; HAO *et al.*, 2006; MAMBRINI, 2008; BEZERRA, 2017).

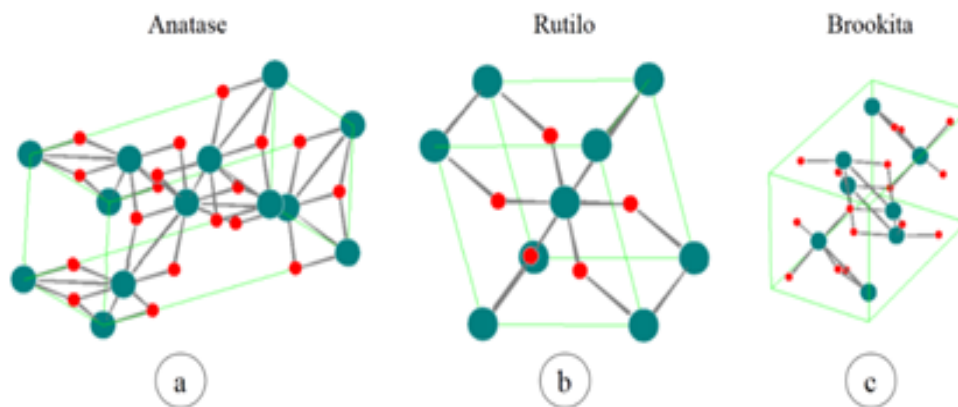


Figura 12. Estruturas Cristalinas do TiO_2 . (a) Anatásio, (b) Rutilo e (c) Brookita - **Fonte:** MONTOYA, 2014.

O TiO_2 possui três fases cristalinas, anatásio, rutilo e brookita. As mais comuns são anatásio e a rutilo, ambas com estruturas tetragonais (HANZL, 2009; SANTOS, 2011; BEZERRA, 2017). A fase rutilo apresenta uma banda proibida de 3,0 eV, sendo o mais abundante na natureza, no entanto apresenta baixa capacidade de adsorção e alta taxa de recombinação de cargas (HANAOR, 2010), o que faz com que sua aplicação em células solares de corante não seja apropriada. A fase anatásio apresenta *bandgap* de 3,2 eV, a mais comum quando se trata de TiO_2 em escala nanométrica e a mais sugerida para uso em dispositivos fotovoltaico sensibilizados, pois a fase apresenta uma elevada área superficial, uma alta densidade de sítios ativos de adsorção, além de uma recombinação mais lenta e uma maior mobilidade de elétrons (HANAOR, 2010; GUPTA e TRIPATHI, 2011). A brookita apresenta um *band gap* de 2,96 eV, entretanto a fase é a mais complexa e de difícil obtenção via síntese (GUPTA e TRIPATHI, 2011; HAGFELDT *et al.*, 2010; FELTRIN *et al.*, 2013).

3.4.3. Fotossensibilizador

O fotossensibilizador é a camada ativa da célula, responsável pela injeção de elétrons na banda de condução do material semiconductor. O uso de corante ou qualquer outro material com característica fotoativa possui uma razão simples, os níveis discretos de energia, podendo facilmente elevar um elétron do nível fundamental para o nível excitado a partir do contato com o fóton (energia eletromagnética) de baixa frequência (COUTINHO, 2014). Outras características fundamentais, bem aceitas, são boas interação com o material semiconductor, estabilidade perante as variações de temperaturas e baixa toxicidade, de preferência atóxicos (SONAI *et al.*, 2015).

O complexo bipiridínico de Ru (II) ou N719 foi um dos primeiros compostos fotoativos utilizados em células de corante, e é um dos mais reportados na literatura científica (O'REGAN e GRÄTZEL, 1991). Atualmente uma série de outros materiais ou compostos fotoativos a luz visível vem sendo testados com a finalidade de desenvolver o dispositivo mais estável e eficiente possível para esse modelo de célula solar. Seu baixo custo justifica todo o empenho da comunidade científica na busca por otimizações mais eficiente (ZHOU *et al.*, 2011; KO *et al.*, 2015; PRASANNA, *et al.*, 2019; SUDHAGAR, 2014; VITORETI, 2018; ROCHA, 2018; KO *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2020).

3.4.4. Eletrólito

O eletrólito, ou solução eletrolítica, é o elemento da célula que contém o par redox responsável pela regeneração do corante oxidado, atuando como uma ponte entre o corante fotossensibilizador e contra-eletródo. Os mais utilizados atualmente são os que contém o par redox $3\Gamma/I_3^-$ ou Co(II/III), porém essa camada do dispositivo varia com a propriedade do material fotossensibilizador como, por exemplo os *quantum dots* de CdS apresentam degradação quando em contato com o par redox $3\Gamma/I_3^-$, e para evitar tal situação utiliza-se o par redox a base de sulfetos, formado por sulfeto/polissulfeto (S^{2-}/S_n^{2-}). Inicialmente, as células solares sensibilizadas por corante eram feitas exclusivamente com eletrólitos líquidos não aquosos, porém, como estes apresentam vazamentos e evaporação do solvente, atualmente muitos trabalhos têm focados em eletrólitos poliméricos, como uma alternativa para substituir o eletrólito líquido e fornecer uma maior estabilidade a célula (JAYME, 2013; MARCHEZI, 2015; SILVA, 2018).

3.4.5. Contra-eletrodo

Tido como a última camada do dispositivo, o contra-eletrodo vai ser colocado para completar o circuito. Este tem a função de carrear os elétrons do circuito externo e levá-los de volta a célula a fim de reduzir o tri-iodeto (I_3^-), forma oxidada do iodo, e completar o sistema. Normalmente utiliza-se um substrato de ITO ou FTO recortado nas mesmas dimensões do fotoanodo, e sobre este, em uma área pré-determinada, um revestimento com um composto catalítico, para ajudar no processo de redução do eletrólito. Frequentemente, para essa função catalítica é empregado um filme de platina, grafite ou grafeno e, em alguns casos, polímeros condutores como poli 3,4-etilenodioxítiofeno (PEDOT:PSS) (HAGFELDT *et al.*, 2010).

3.5. Princípios de Funcionamento de uma Célula Solar Fotossensibilizada por Corante

O princípio básico de funcionamento de uma *DSSC* pode ser explicado por meio do diagrama da célula, Figura 13, na qual os processos ocorrentes estão enumerados (1, 2, 3 e 4).

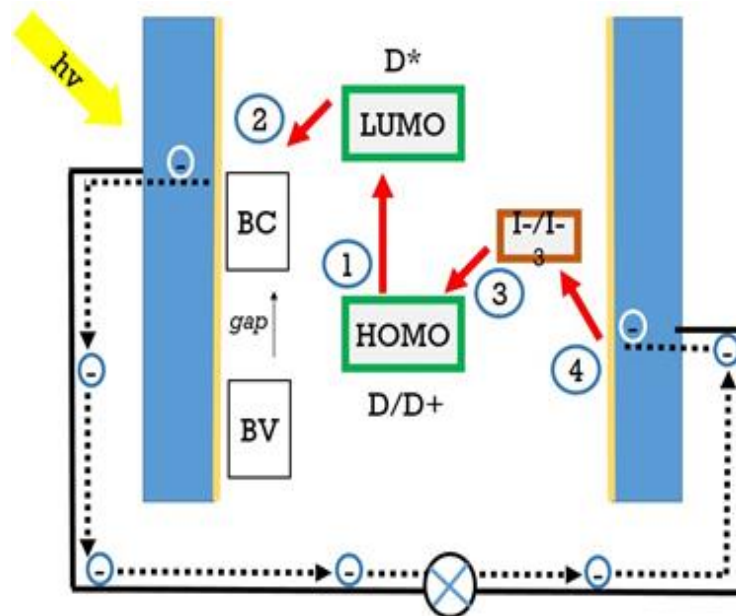


Figura 13. Diagrama de energia de uma célula solar de corante.

No primeiro momento (1), quando exposta a luz solar, ocorre a excitação do elétron para o nível mais elevado de energia (D^*). Ao retornar ao estado fundamental, no segundo momento (2), o elétron encontra a banda de condução do material semiconductor, de forma que o corante fica parcialmente oxidado (D^+) ou seja, uma falta de carga momentânea.

No terceiro momento (3), imediatamente, o corante oxidado é regenerado, neste processo ocorre a recombinação elétron-buraco por meio de uma reação do par redox (I_3^-/I^-),

ocupando desta forma a lacuna gerado pela fotoexcitação inicial do elétron no corante. Por fim, no quarto momento (4), os elétrons fotogerados passam pelo circuito externo, realizando trabalho, dirigindo-se ao contra eletrodo, onde os íons triiodeto (I_3^-) são reduzidos a iodeto (I^-). Os mecanismos de funcionamento da célula estão representados por meio das equações 1, 2, 3, 4, Tabela 1.

Tabela 1. Equações dos processos ocorrentes durante a incidência de luz na DSSC, adaptado de Agnaldo e colaboradores (2006).

Momentos	Processos ocorrentes
1	$D + h\nu \rightarrow D^*$
2	$D^* + TiO_2 \rightarrow e^-(TiO_2) + D^+$
3	$D^+ + \frac{3}{2}I_3^- \rightarrow D + \frac{1}{2}I_3^-$
4	$\frac{1}{2}I_3^- + e^-(\text{contra eletrodo}) \rightarrow \frac{3}{2}I_3^-$

3.6. Sistema de Caracterização das Células

Uma vez que os dispositivos fotovoltaicos partem do princípio de absorção de energia luminosa, o simulador solar é uma ferramenta operacional vital no laboratório para validação dos parâmetros elétricos. Possui a função de simular a luz do sol em condições reais e controladas, neste caso a luz incidente é calibrada para 100 mW cm^{-2} , obedecendo o espectro padrão AM 1,5 G.

As grandezas medidas diretamente são a corrente de curto-circuito (I_{cc}) e a voltagem de circuito aberto (V_{ca}). Na prática se mede a densidade de corrente $J_{sc} = I_{cc}/A$, onde I_{cc} é a corrente de curto-circuito medida externamente, e A é a área efetiva da célula (MORALES, 2011; TSUNG, 2011; NARAYAN 2012; SONAI *et al.*, 2015). A partir dos parâmetros obtidos experimentalmente, calcula-se a eficiência (η) de conversão de energia e o fator de preenchimento da curva ou *Fill Factor* (FF), desenhados sobre os valores de corrente vs tensão. A máxima eficiência de conversão de energia (η) pode obtida através da razão entre a potência máxima (P_{max}) e a densidade de luz incidente (P_{in}), mostrado na equação 1.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{A(\text{área}) \cdot P_{in}} \quad (1)$$

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (2)$$

O fator de preenchimento é o parâmetro que relaciona a potência máxima da célula com a potência teórica. Este parâmetro pode ser obtido a partir da razão entre estas potências (equação 2), estando relacionado diretamente com a eficiência da célula. O valor do FF varia de 0 a 1, sendo que quanto mais próximo de 1 este valor estiver, menos resistivo é o sistema, contribuindo, desta forma, com a eficiência da célula (VITORETI, 2018).

4. METODOLOGIA

4.1. Limpeza dos Substratos Condutores ITO/vidro

Inicialmente foi realizada a limpeza dos substratos de ITO (vidro revestido com óxido de índio dopado com estanho) seguindo a metodologia empregada por Silva-Moraes e colaboradores (SILVA-MORAES *et al.* 2018), onde fazem-se o uso de cotonetes[®] umedecidos em acetona para remover sujeiras e gorduras presentes na superfície dos substratos. Em seguida, os substratos foram colocados em uma mistura de 9:1 de água e detergente industrial e submetidos a um brando aquecimento por 10 minutos, terminado esse tempo os substratos foram submetidos a sucessivas lavagens com água destilada para eliminação total do detergente. Após esta etapa, os substratos foram colocados em banho ultrassônico por 10 minutos em acetona e posteriormente 10 minutos em álcool isopropílico.

4.2. Caracterização Estrutural da Pasta de TiO₂ e das Nanopartículas (*np*-TiO₂)

Usadas como Camada Semicondutora nas Células

Os dados de difração de raios X (DRX). para fins de identificação estrutural, tanto da camada de TiO₂ preparado com a pasta quanto as nanopartículas eletrodepositadas, foram obtidos em um Difratômetro Rigaku D-max, com radiação CuK α , a temperatura ambiente, na intervalo de 15 a 80° 2 θ , com passo de 0,02° (2 θ) e tempo de contagem de 5 s. usando

4.3. Preparação de Células Fotossensibilizadas com Pigmentos Vegetais

4.3.1. –Extração dos Pigmentos Vegetais

Inicialmente fez-se a seleção das plantas e frutos a serem estudadas. Foram selecionadas 6 (seis) produtos *in natura*. Na Tabela 2 estão listadas as respectivas plantas e partes utilizadas na obtenção dos pigmentos. Nesta etapa seguiu-se os procedimentos de acordo com Hosseinzhad e colaboradores (2018). Na extração dos pigmentos foi utilizado 2 mL de metanol por grama (g) do produto bruto (2:1), a mistura foi agitada magneticamente durante 15 minutos.

Tabela 2. Especificidades do procedimento de extração dos pigmentos.

Nome Científico	Nome popular	Parte da Planta Utilizada	Procedimento
<i>Arrabidaea chica</i>	Crajiru	Folhas secas maceradas	
<i>Bixa orellana</i>	Urucum	Sementes maceradas	Imersão em metanol por 2 horas
<i>Euterpe oleracea</i>	Açaí	Frutos macerados	
<i>Genipa americana</i>	Genipapo	Polpa e sementes*	Filtragem do solvente
<i>Leandra australis</i>	Bujuju	Frutos macerados	
<i>Myrcia sylvatica</i>	Murtinha	Raspas do caule	

Legenda: *A parte interna do fruto verde foi triturada em um liquidificador. Aguardou-se o escurecimento (oxidação) do bagaço antes da imersão em metanol.

Individualmente os produtos ficaram em repouso no solvente por um período de 2 horas, seguido de filtragem. Os pigmentos obtidos armazenados em frascos de cor âmbar e devidamente protegido da incidência de luz, até sua utilização, foram conservados em temperatura adequada (geladeira). As respectivas plantas, bem como as soluções pigmentadas são mostrados na Figura 14.

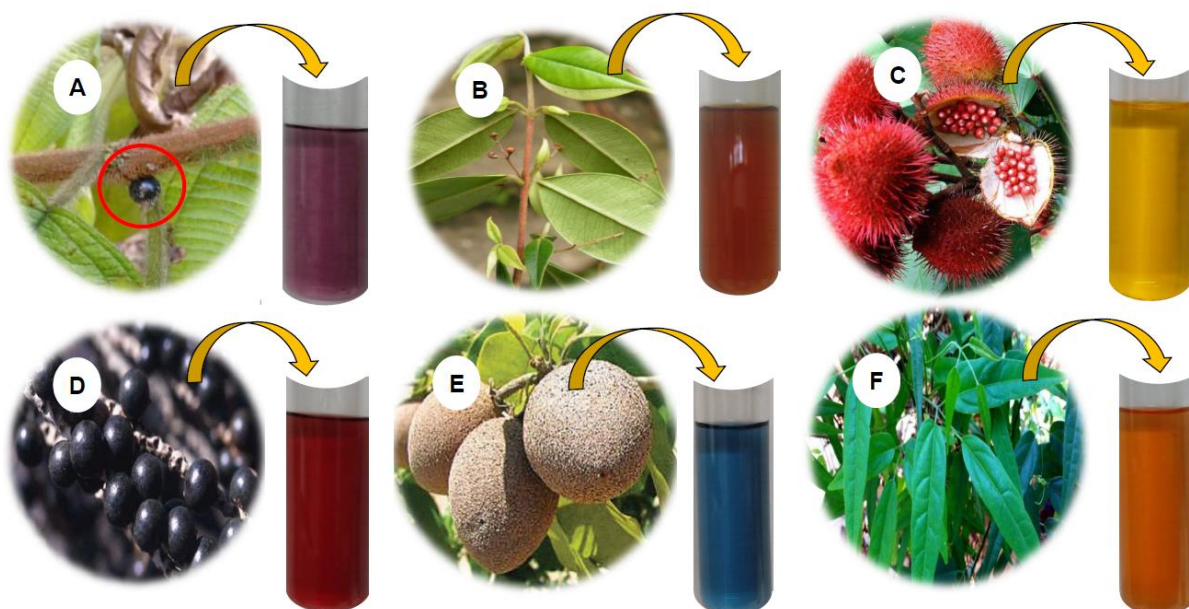


Figura 14. Plantas e pigmentos extraídos: (A) *Leandra australis*; (B) *Myrcia sylvatica*; (C) *Bixa orellana*; (D) *Euterpe oleracea*; (E) *Genipa americana*, e (F) *Arrabidaea chica*.

4.3.2. Análise de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-vis)

Foram realizadas análises de absorção de luz dos pigmentos por meio de um espectrofotômetro UV-vis da Thermo Scientific, modelo GENESYS™ 10S, na região espectral de 400 a 700 nm. Usou cubeta? De vidro ou Quartzo?

4.3.3. Preparação da Camada Semicondutora de TiO₂ por Pasta

A camada semicondutora foi preparada a partir da pasta comercial de TiO₂ (Solaronix), depositada numa área de 0,25 cm² em ITO pelo método *doctor blade*. Posteriormente, os substratos foram tratados termicamente, submetido a uma temperatura de 300 °C por 30 minutos.

4.3.4. Fotossensibilização com Pigmentos Vegetais

A fotossensibilização das camadas semicondutoras, a partir de pigmentos vegetais, foram realizadas pela imersão dos substratos, já com o filme de TiO₂, na solução por um período de 12 horas (Figura 15). Após este período os filmes de TiO₂ pigmentados foram removidos da solução, lavado com água (retirada do excesso) e deixado secar a temperatura ambiente, protegido da luz.

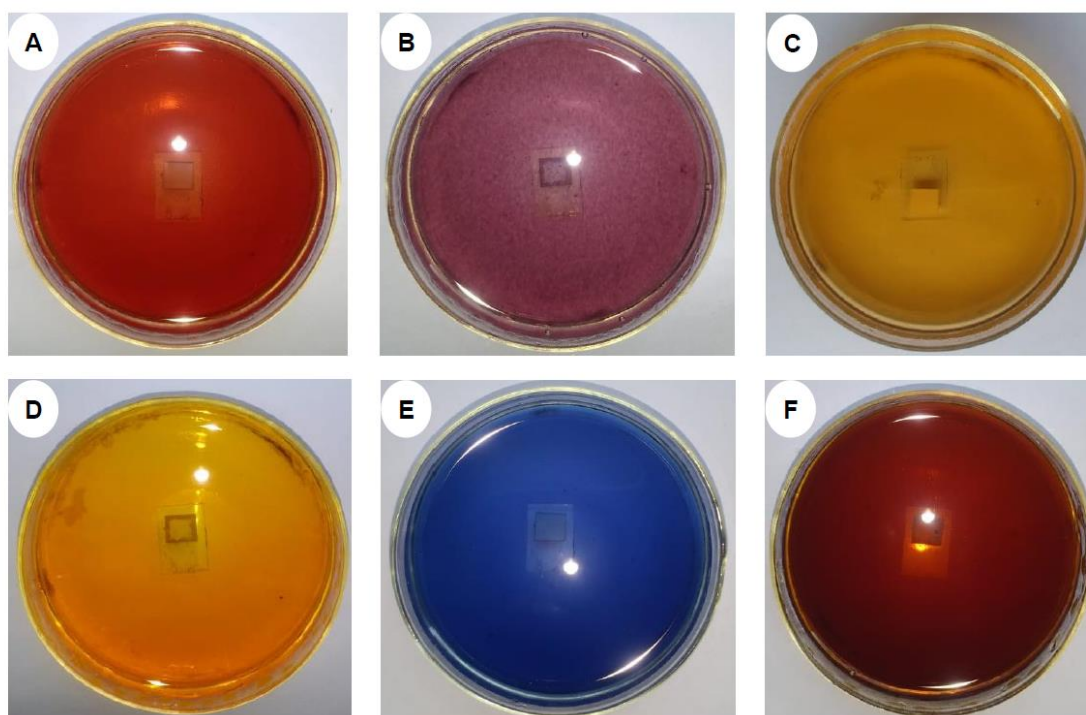


Figura 15. (A) *Euterpe oleracea*; (B) *Leandra australis*; (C) *Arrabidaea chica*; (D) *Bixa orellana*; (E) *American genipa* e (F) *Myrcia sylvatica*.

4.3.5. Preparação do Contra-Eletródo

O contra-eletródo consistiu de um substrato de ITO recortada nas mesmas dimensões do fotoanodo. Uma máscara preparada com Parafilm® foi improvisada pré-determinando uma área de 0,36 cm² para garantir o fechamento seguro da célula, a centralização e o não vazamento do eletrólito. A modificação do contra-eletródo foi possível a partir do preparo de uma suspensão de grafite em pó (0,02 g) em 3 mL de ciclo hexanona e 0,03 g de acetato de celulose, misturados por agitação magnética até a total homogeneidade. Com o auxílio de uma micropipeta, 10 µL dessa suspensão foi depositada na área determina do eletródo e submetida a um brando aquecimento até a total evaporação do solvente.

A modificação do contra-eletródo tem como objetivo aumentar a área de contato, bem como facilitar a mobilidade das cargas e o processo de redução do eletrólito na interface do contra-eletródo (THOMAS *et al.*, 2014).

4.3.6. Montagem das Células Fotosensibilizadas com Pigmentos Vegetais

A montagem da célula consistiu em unir, na conformação semelhante a um sanduíche, os dois eletródos (fotoanodo e contra-eletródo), intermediados pelo eletrólito/par redox (I³⁻/I⁻). O eletrólito contendo o par redox 3I⁻/I₃⁻ foi preparado seguindo o procedimento de Liu e colaboradores (2008) consistindo na solubilização de 830 mg de iodeto de potássio (KI – Biotec®, 99,5 %) e 60 mg de iodo (I₂) em uma mistura de volumes de etileno glicol e acetonitrila (6:4).

4.3.7. Caracterização Fotoeletroquímica das Células

A obtenção dos parâmetros de eficiência: potencial de circuito aberto (*V_{oc}*), densidade de corrente de curto-circuito (*J_{sc}*), fator de preenchimento (*FF*) da curva e eficiência da célula (*η*) foram garantidos por meio das curvas de corrente *vs* tensão (*I vs V*), obtidas utilizando um simulado solar (LSC 100™ ORIEL) juntamente ao sistema de medição dos parâmetros elétricos, composto por um potenciostato galvanostato com módulo de impedância (Autolab modelo PGSTAT 204N). A célula foi conectada em uma configuração de dois eletródos, sendo o fotoanodo conectado como eletródo de trabalho (Figura 16).



Figura 16. Arranjo experimental para obtenção dos parâmetros de eficiência das células fotossensibilizadas. (1) célula conectada aos devidos polos; (2) simulador solar; (3) Notebook e Software NOVA 2.0.

O fator de preenchimento da curva (FF) foi obtido utilizando a equação 2. Este parâmetro relaciona a potência máxima da célula com a potência teórica, sendo obtido a partir da razão entre estas potências. O valor do FF varia de 0 a 1. Quanto mais próximo de 1 este valor estiver menos resistivo é o sistema, contribuindo diretamente com a eficiência da célula.

A eficiência de conversão de energia (η) foi obtida através da razão entre a potência máxima (P_{max}) e o produto entre a área da célula e a densidade de luz incidente (P_{in}), conforme equação 1. Incidência de luz foi padronizada a 100 mW cm^{-2} (AM 1.5 G) com o auxílio de um luxímetro digital (AK310).

4.4. Células Fotossensibilizadas por *Quantum Dots* (QDs) de CdS

Os *QDs* de CdS foram aplicados, nesta etapa do trabalho, com a finalidade de aumentar a eficiência de conversão de energia solar e também por apresentarem outras vantagens como: confinamento quântico, estabilidade e energia de zona proibida que variam de acordo com o tamanho da nanopartícula e emissão de múltiplos fótons (VITORETI, 2018).

As células de *QD's* detêm a mesma configuração de uma *DSSC*, o mesmo padrão de conformação (ITO/TiO₂/*QD*/eletrólito/ITO), substituindo o corante de Gratzel por um semicondutor com propriedades fotoativas (pontos quânticos ou *QD's*). Uma outra mudança necessária é feita em relação ao eletrólito, pois este material fotossensibilizador (*QD* de CdS) sofre degradação quando usado em combinação com o par iodeto/tri-iodeto ($3\Gamma/I_3^-$) (VITORETI, 2018).

Em razão, preparou-se o eletrólito aquoso, compatível, formado por polissulfetos (S^{2-}/S_n^{2-}), preparado a base de sulfeto de sódio e enxofre. Assim, o eletrólito aquoso à base de sulfeto foi preparado por solubilização de 1,56 g de sulfeto de sódio nanohidratado ($Na_2S \cdot 9H_2O$ – Sigma Aldrich[®], 92 %) e 0,64 g de enxofre (S – Sigma Aldrich[®] > 99,5 %) em 10 mL de água. Para a solubilização foi necessário o uso do banho ultrassônico por aproximadamente 2 horas.

4.4.1. Preparação das Soluções para Obtenção de QDs de CdS

Previamente foram preparadas, em recipientes à parte, as soluções iônicas à base de acetato de cádmio (catiônica), e sulfeto de sódio (aniônica). A solução de acetato de cádmio envolveu a dissolução de 0,7 g em 25 mL de metanol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A solução de sulfeto de sódio foi preparada a partir da solubilização de 0,08 g em 12,5 mL de água deionizada, usando banho ultrassônico, e completado, após total solubilização, até 25 mL com metanol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

4.4.2. Síntese de QDs de CdS via Método SILAR

O método *SILAR* (do inglês: *Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction*) foi descrito pela primeira vez por Nicolau (1985), consiste no crescimento de filmes por imersões do substrato em uma solução contendo o cátion, e em outra o ânion, sequencialmente (NICOLAU, 1985; BECKER, 2014). Tendo em vista que a espessura do filme se dá de acordo com o número de ciclos realizados (KOUHNAVARD *et al.*, 2014), avaliou-se a fotossensibilização por 3 e 5 ciclos. Inicialmente preparou-se os filmes de TiO_2 pelo método *doctor blade*, depositada numa área de $0,25 \text{ cm}^2$ sobre FTO, seguido de tratamento térmico a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. O processo de síntese dos *QD's* sobre a camada semicondutora de TiO_2 é mostrado por meio da ilustração na Figura 17.

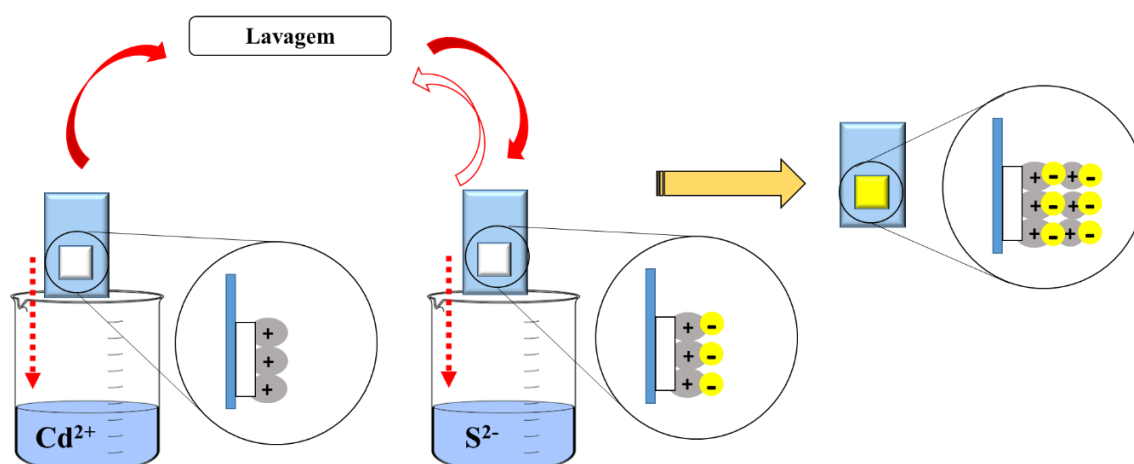


Figura 17. Processo de fotossensibilização por QDs pelo método *SILAR*

Como evidenciado (Figura 17), fizeram-se o uso da solução catiônica preparada com acetato de cádmio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e da solução aniônica preparada a partir de sulfeto sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), descrito no item 4.2. No primeiro momento o substrato (vidro/ITO/ TiO_2) é imerso na solução catiônica e permanecido por 60 segundos, seguido de lavagem com metanol, para a retirada do excesso. O procedimento seguiu com a imersão na solução aniônica, por igual período, e nova lavagem após emergir, completando dessa forma o ciclo descrito.

4.4.3. Montagem e Caracterização Fotoeletroquímica das Células de *QD*'s

Assim como as *DSSC*'s, as células de *QD*'s também são fechadas na conformação semelhante a um sanduíche, intermediada pelo par redox compatível, o polisulfetos ($\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$). O contra-eletródo foi preparado seguindo a metodologia proposta no item 4.2.5. A caracterização fotoeletroquímica foi realizada seguindo os procedimentos indicados no item 4.2.7.

4.5. Estudo sobre Eletrodeposição de *np*- TiO_2

A modificação no modo de preparação da camada semicondutora foi realizada como proposta de um estudo otimizador nas células solares fotossensibilizadas. Assim, preparou-se uma suspensão etanólica de *np*- TiO_2 , consistindo na dispersão de 1,0 g deste óxido em 40 mL de etanol, seguido da adição de 100 μL de acetilacetona. A solução permaneceu em agitação magnética por aproximados 24 horas. Paralelo a este processo inicial, foi preparada uma solução eletrolítica dissolvendo 20,0 mg de I_2 em 20 mL de etanol, sendo adicionado a esta solução mais 2,0 mL de água deionizada e 2,0 mL de acetona (Synth). A solução eletrolítica preparada foi adicionada à suspensão etanólica de *np*- TiO_2 e a solução final submetida a banho ultrassônico por 25 minutos.

Projetou-se um suporte para os eletrodos (substratos de ITO) utilizando dois conectores que permitiam o encaixe dos substratos. A projeção mantinha-os a uma distância de 5 mm, garantindo a reprodutibilidade no processo de eletrodeposição.

Os revestimentos com *np*- TiO_2 foram preparados submetendo os eletrodos à suspensão etanólica e aplicando uma tensão 10 V. Os filmes foram obtidos em diferentes tempos, sendo estes em 2, 4, 6, 8 e 10 segundos imersos na suspensão. Após a deposição, os filmes secaram a temperatura ambiente e em seguida foram levados a um forno mufla. A temperatura programada

foi de 300 °C durante 30 minutos. A Figura 18 mostra o arranjo montado para a preparação desses filmes, ou revestimento do ITO com *np*-TiO₂.

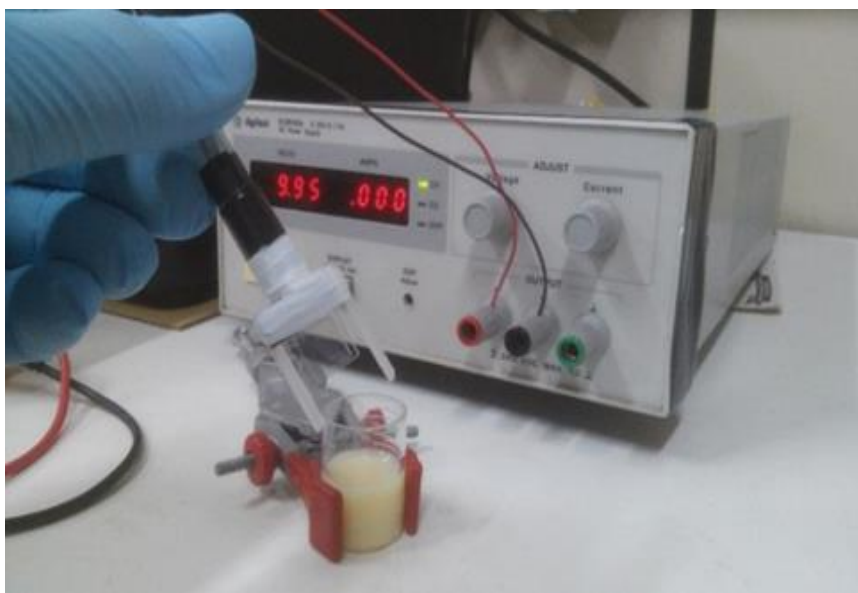


Figura 18. Arranjo projetado para o revestimento do eletrodo de ITO com *np*-TiO₂.

Os filmes obtidos foram analisados por Microscopia de Força Atômica (AFM) para determinar os parâmetros morfológicos da superfície e para interpretação do crescimento de acordo com o tempo de imersão.

4.6. Desenvolvimento de Célula de Perovskita (MAPbI₃)

Inicialmente foi realizada a síntese do haleto de metilamônio (CH₃NH₃I/MAI). A síntese foi realizada por meio da reação de metilamina (CH₃NH₂) (15 %*m/m* em H₂O) com ácido iodídrico (HI) (32,5 %*m/m* em H₂O). A mistura procedeu por gotejamento de 30 mL da solução de ácido iodídrico em 20 mL de solução de metilamina sob agitação magnética e banho gelado. A solução permaneceu em agitação magnética por 2 horas, levado ao rota-evaporador para a remoção do solvente após este período. A temperatura do banho programado foi de 50 °C até a total evaporação da água. O precipitado foi posteriormente lavado com dietil éter e logo após deixado secar em um dessecador. O procedimento de síntese do MAI é resumido na Figura 19.

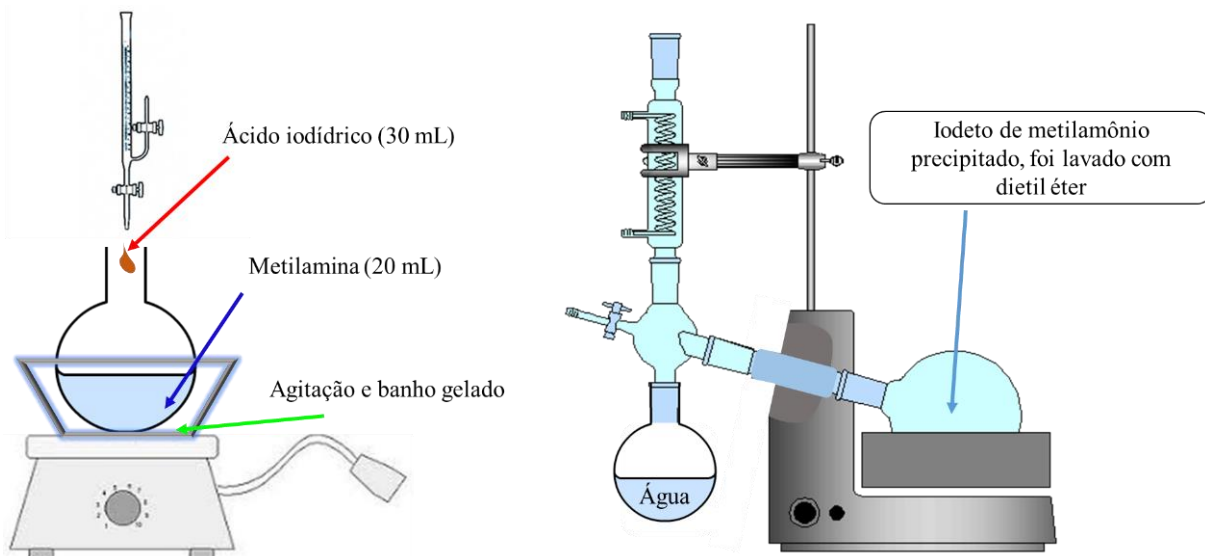
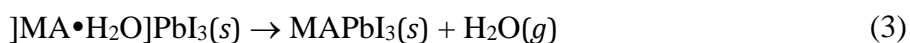
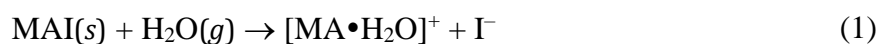


Figura 19. Procedimento de síntese do haleto de metilamônio (MAI).

4.6.1. Síntese da Perovskita de MAPbI₃

A perovskita de MAPbI₃ foi preparada pelo método de duas etapas (*two-step*), em condições ambientais não controlada. Este método consiste no preparo inicial (primeira parte) de um filme de haleto de chumbo depositado por meio de uma solução do sal em DMF ou DMSO utilizando *spin coating* e tratamento térmico prévio. Na segunda etapa, a solução de haleto de metilamônio é adicionado sobre o filme, seguido de tratamento térmico para a completa cristalização (SHARENKO e TONEY, 2016). O mecanismo de síntese da perovskita de MAPbI₃, proposto por Szostak (2016), é mostrado por meio das reações 1, 2 e 3, respectivamente.



Assim, inicialmente foi realizado a decapagem de parte da área do FTO para evitar curto-circuito na célula após fechada. Para isso aderiu-se o método *etching*, utilizando pó de zinco metálico e ácido clorídrico (2,0 mol L⁻¹). Após este processo preliminar, preparou-se a camada transportadora de buracos (HTL, do inglês *Hole Transport Layer*), usando PEDOT:PSS (seco a 50 °C). O procedimento de preparação da perovskita de MAPbI₃ é resumido na Figura 20.

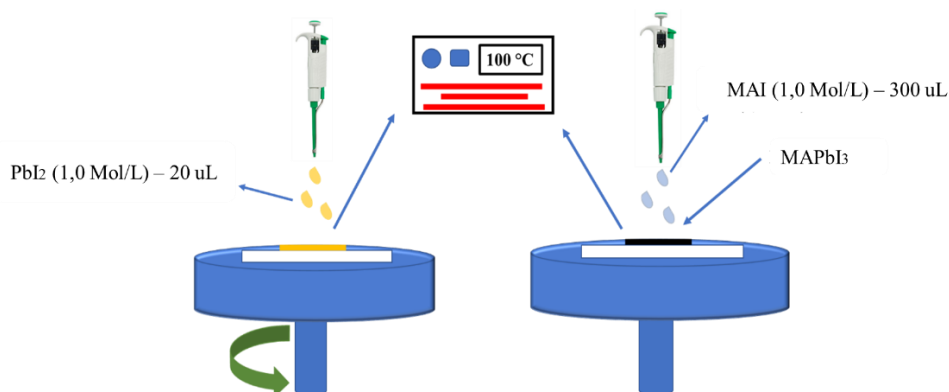


Figura 20. Procedimento de obtenção da perovskita de MAPbI₃.

Foram gotejados sobre a camada HTL, em rotação (*spin coating*), 20 μL de solução de PbI_2 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), preparado pela solubilização de 461 mg em 1,0 mL de DMSO, seguido de tratamento térmico por 10 minutos a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Para converter PbI_2 em MAPbI_3 , 300 μL da solução de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), preparada solubilizando 0,6 g em 1,0 mL de isopropanol, foram gotejadas sobre a camada de PbI_2 , seguido de tratamento térmico por mais 10 minutos a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Após síntese o filme de perovskita de MAPbI_3 passou por análise estrutural (DRX) e morfológica (MEV).

4.6.2. Montagem e Caracterização da Célula de MAPbI₃

A camada de MAPbI_3 foi revestida com pasta de TiO_2 (Solaronix), seguido de tratamento térmico ($300 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ min}$), formando a camada transportadora de elétrons. Para o fechamento da célula, um filme de ouro (Au) de 50 nm foi depositado mediante *sputtering* sobre a camada de TiO_2 para promover o contato elétrico no fotoânodo. A caracterização fotoeletroquímica foi realizada seguindo os procedimentos descritos no item 4.2.7. O eletrodo de trabalho foi conectado no eletrodo formado pelo filme de Au.

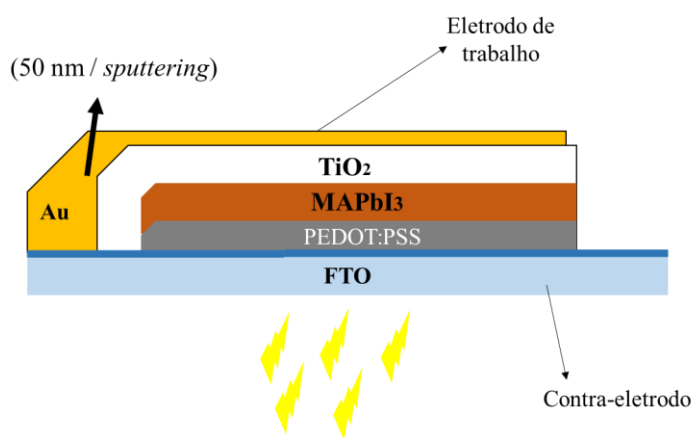


Figura 21. Configuração invertida da célula de perovskita de metilamônio.

5. RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1. Difração de Raios X (DRX) das Camadas de TiO₂

Os padrões de difração de raios X das camadas semicondutora de TiO₂ são apresentados na Figura 22(a). A análise foi realizada a partir do filme da pasta de TiO₂ depositada no ITO, bem como do filme preparado por eletrodeposição de nanopartícula de TiO₂. Os picos observados são concordantes com picos indexados para as fases isomórficas de TiO₂, sendo o rutilo Figura (b) e anatásio a Figura (c) da ficha cristalográfica da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) nº 9852 e 9161, respectivamente. Com base nestes dados, observa-se uma predominância da fase anatásio, em ambas as camadas; no entanto, o semicondutor analisado apresenta-se em fase mista, composta por rutilo e anatásio (AL-TAWEEL e SAUD, 2016; LORYUENYONG *et al.*, 2014; CASTRO-BELTRÁN *et al.*, 2018; CUNHA *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2012;).

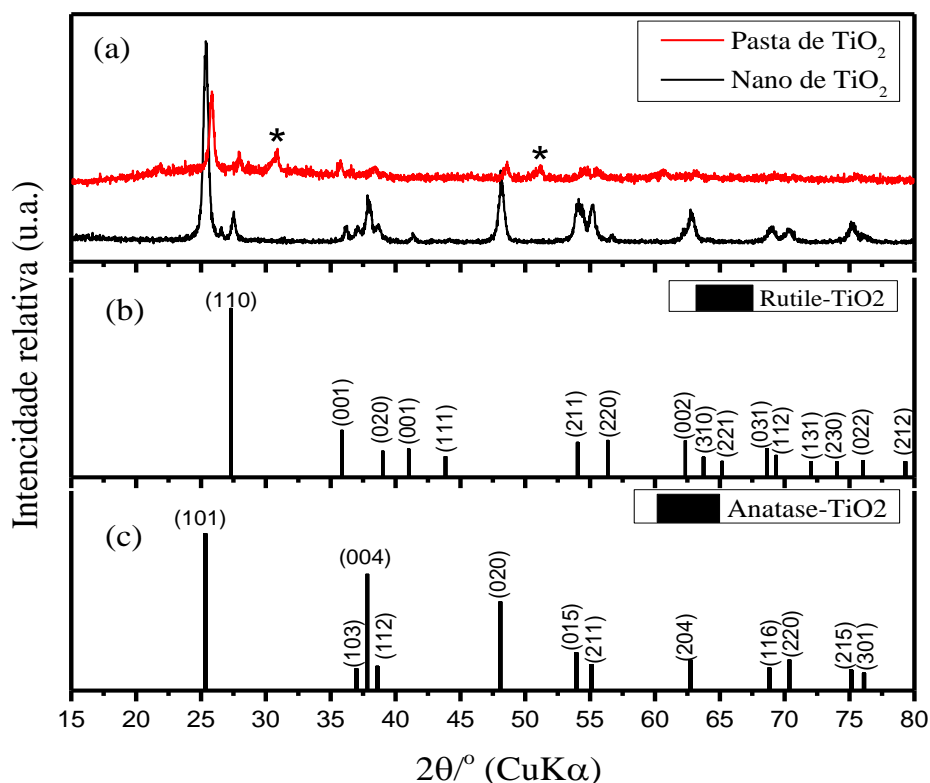


Figura 22. Padrões de DRX: (a) Pasta de TiO₂ e nanopartículas de TiO₂; (b) Picos de Bragg característicos da fase rutilo (HENDERSON *et al.*, 2009) e; (c) da fase anatásio (VIVAS *et al.*, 2017).

Assim, no difratograma (Figura 22) são observados sete picos característicos da fase anatásio, para ambas as camadas analisadas, estando estes indexados as posições e planos 25,8° (101); 37-38° (103), (004), (112); 48,5° (020); 54-55° (015) e (211); além de mais três picos

exibidos apenas nas análises de difração das *np*-TiO₂, indexadas em 62,7° (204); 70,3° (220) e 75,1° (215). E para a fase rutilo são exibidos três picos pertencentes aos planos 27,5° (110); 36,1° (001) e 56,7° (220). Também podem ser destacados picos característicos do substrato vidro/ITO (*) indexado nas posições 30,6° e 50,8°, observados somente no difratograma exibido para camada preparada com a pasta comercial (HENDERSON *et al.*, 209; VIVAS *et al.*, 2017).

5.2. Células Fotossensibilizadas com Pigmentos Naturais

5.2.1. Análises UV-vis dos Pigmentos

As regiões de absorção máxima dos pigmentos *L. australis*, *E. oleracea*, *E. ollerana*, *G. americana*, *M. sylvática* e *A. chica*, em solução metanólica são mostrados na Figura 23. Com exceção ao pigmento *M. sylvática*, os demais apresentaram regiões de absorção no UV-vis bem definidas. Os picos mais intensos podem ser observados em 543 nm (*L. australis*), 540 nm (*E. oleracea*), 456 nm (*B. orellana*), 598 nm (*G. americana*) e 500 nm (*A. chica*). Discretamente o pigmento *M. sylvática* apresenta dois picos de absorção na região de 457 nm e 591 nm, os quais são descritos por Prado e colaboradores (2017) e Zhou e colaboradores (2011) como característicos de sobreposição de picos de absorção.

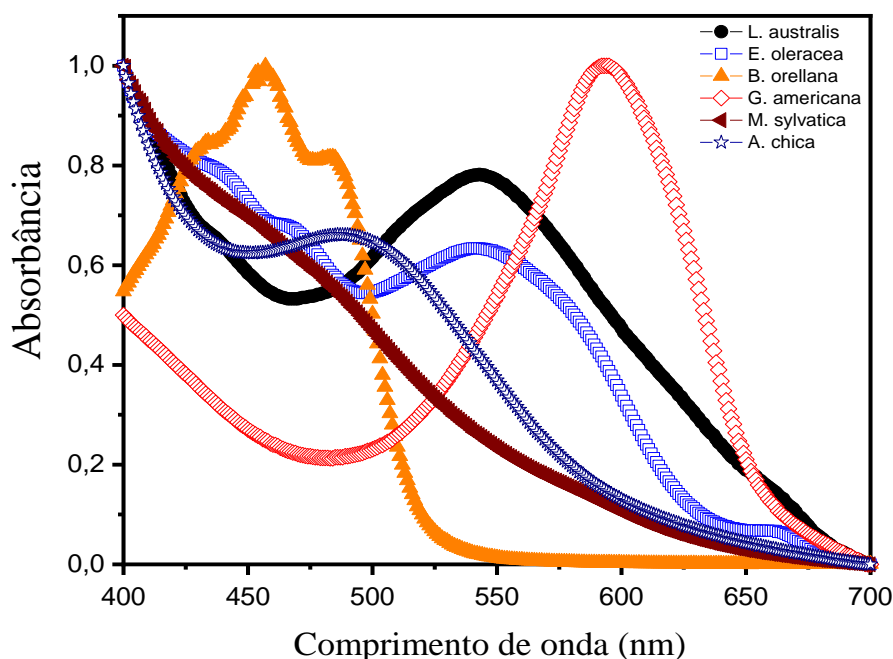


Figura 23. Espectros normalizados de absorção no UV-vis dos pigmentos naturais em metanol.

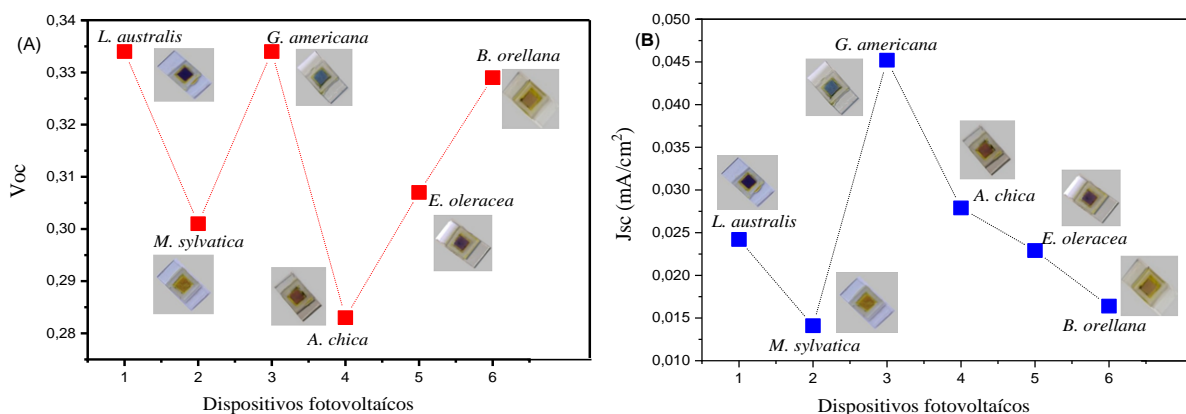
Os pigmentos são substância com *band gap* discretos e com grupos funcionais hidroxilas ou carbonilas em sua estrutura molecular que permite a interação com diversas

superfícies. O *gap* discreto possibilita que energia de baixa frequência (luz visível) sejam suficiente para excitar elétrons presente no orbital molecular ocupado de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital* - *HOMO*) para o orbital molecular desocupado de menor energia (*Lowest Unccupied Molecular Orbital* - *LUMO*), as chamadas transições “ π ” (π - π^*), possibilitando sua atuação como material fotossensibilizador em células solares de corante.

Assim, nota-se em trabalhos anteriores, relacionados a temática, que as mais elevadas eficiências de conversão energética são exibidas para células cujas sensibilizações são feitas com pigmentos que apresentam absorção na região intermediária do espectro visível. Naturalmente as absorções nesta região (de 500 a 600 nm) são característicos de antocianinas, um grupo de compostos fenólicos naturais com vários relatos de ancoragem no TiO_2 (ZHOU *et al.*, 2011). Os trabalhos de Wongcharee e colaboradores (2007), Zhang e colaboradores (2008), Garcia e Polo (2003), Roy e colaboradores (2008) e Teoli e colaboradores (2016), confirmam a hipótese descrita com relação a eficiência e a região de absorção do pigmento.

5.2.2. Caracterização Fotoeletroquímica

Os parâmetros fotoeletroquímicos das células fotossensibilizadas com pigmentos vegetais são mostrados na Figura 24 (A) - (D) e organizados na Tabela 3. As células foram avaliadas de acordo com a potencial do circuito aberto (V_{oc}), densidade da corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão energética (η).



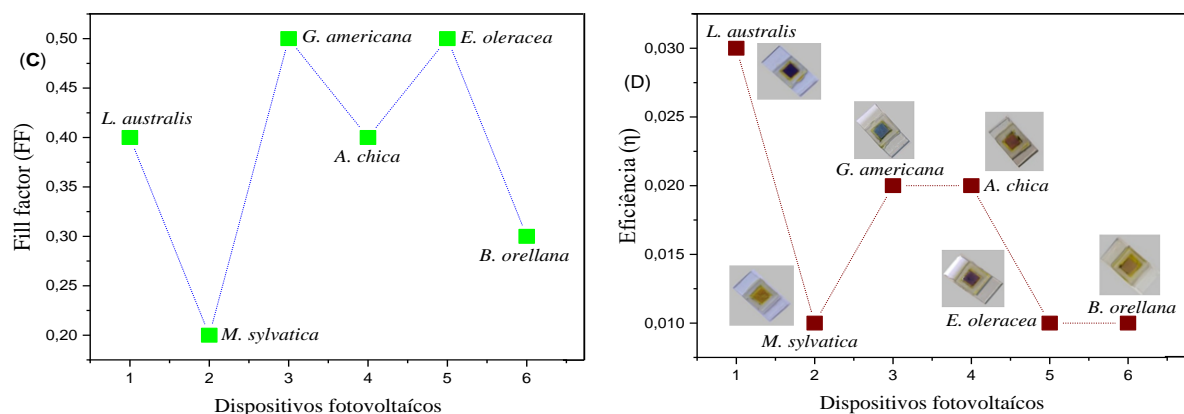


Figura 24. Parâmetros fotoelétricos das células fotossensibilizadas com os pigmentos naturais. Valores extraídos das curvas de Corrente vs. Tensão (I vs. V). (A) Potencial de circuito aberto (V_{oc}); (B) Densidade corrente de curto-circuito (J_{sc}); (C) Fator de preenchimento da curva e (D) Eficiências de conversão energética.

Tabela 3. Parâmetros fotoeletroquímicos de células fotossensibilizadas com pigmentos vegetais.

Pigmentos vegetais	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF	η (%)
<i>Leandra australis</i>	0,334	0,0242	0,4	0,013
<i>Myrcia sylvatica</i>	0,301	0,0141	0,2	0,034
<i>Genipa americana</i>	0,334	0,0452	0,5	0,302
<i>Arrabidaea chica</i>	0,283	0,0279	0,4	0,13
<i>Euterpe oleracea</i>	0,307	0,0229	0,5	0,097
<i>Bixa orellana</i>	0,329	0,0164	0,3	0,065

As eficiências de conversão energética (η) obtidas para estas células fotossensibilizadas com estes pigmentos vegetais se mostraram modestas [Figura 24(D)], variando de 0,013 a 0,302 %. Os valores de potencial de circuito aberto (V_{oc}) e densidade de corrente (J_{sc}) variaram entre 0,283 e 0,334 V e 0,0141 e 0,0452 mA cm^{-2} , respectivamente [Figura 22(A) e (B)]. O desempenho mais expressivo é mostrado para a célula cuja sensibilização foi realizada com o pigmento extraído de *Genipa americana*. No entanto, em geral, os pigmentos vegetais não demonstram as melhores eficiências de conversão energética neste modelo de célula solar (ZHOU *et al.*, 2011). Instabilidade perante variação de temperatura (SONAI *et al.*, 2015), preparação e montagem da célula (AGNALDO *et al.*, 2006) são alguns dos fatores que contribuem para o baixo desempenho das células solares de corantes naturais.

A Figura 25 mostra duas das curvas experimentais obtidas das células utilizando os pigmentos *A. chica* e *L. australis*. Os retângulos pontilhados foram colocados para mostrar as discrepâncias entre a potência máxima ideal e real apresentada pelas células, expressa matematicamente pelo valor de FF . Em geral, as células experimentais apresentaram valores baixos de FF variando de 0,2 a 0,5; valores que revelam um sistema consideravelmente

resistivo. A elevada resistividade ao fluxo eletrônico pode também ser notada pela inflexão das distorcimento das curvas I-V, que exibem explicitamente o resultante da somatória das resistências em série (R_s) e paralela (R_p), interferindo principalmente nos valores de eficiência (η).

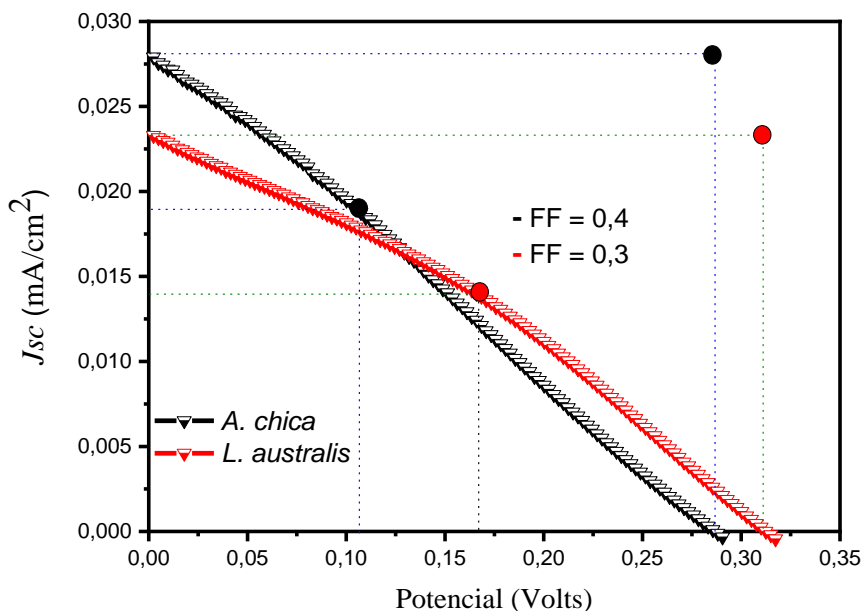


Figura 25. Curvas de corrente vs potencial (I-V) das células experimentais fotossensibilizadas com os pigmentos extraídos da planta *A. chica* e do fruto da *L. australis*.

As *DSSC's* confeccionadas utilizando estes pigmentos vegetais não diferiram substancialmente do que se encontra em trabalho relacionado a temática, sobretudo usando pigmentos extraídos de produtos *in natura* (SONAI *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2011; TEOLI *et al.*, 2016). Comumente, os fatores que mais prejudicam o desempenho final são: preparação e montagem da célula; resistências internas (as quais impedem o fluxo natural dos elétrons); baixa eficiência de injeção de elétrons (decorrente de uma fraca interação do corante e a banda de condução de TiO_2); presença de múltiplas camadas de corante adsorvidas; reação de polimerização; agregação das moléculas de corante; recombinação de elétrons com o corante oxidado e recombinação de elétrons com a espécie I^{3-} da solução eletrolítica (AGNALDO *et al.*, 2006; PATROCÍNIO, 2010; ZHOU *et al.*, 2011; COUTINHO, 2014; RAPHAEL *et al.*, 2017; VITORETI, 2017).

5.3. Células Fotossensibilizadas com Pontos Quânticos de CdS

5.3.1. Difração de raios X da camada fotossensível (ITO/TiO₂/QD's)

A Figura 26 apresenta o padrão de difração de raios X, obtido a partir da camada semicondutora de TiO₂ fotossensibilizada com pontos quânticos de CdS, crescido via *SILAR* por determinação de cinco ciclos. Não foi possível constatar nenhum pico de difração característico do material proposto. De acordo com os dados das fichas ICSD n° 154188 e 252373, era esperado a observação de alguns picos de difração em aproximadamente 25,0, 26,8, 28,6, 37,1, 44,3, 48,5, 51,5, 53,5, 55,3 e 58,9° 2θ para uma estrutural hexagonal do grupo espacial $P6_3mc$ (186), e em 26,5, 30,7, 43,9, 52,0 e 54,5° 2θ para a estrutura cubica do grupo espacial $F\bar{4}3m$ (216), respectivamente (SOWA, 2005; HONG *et al.*, 2019); no entanto, o que se constatou foi apenas picos de difração característicos das fase anatásio e rutilo conforme dados disponibilizados pela ficha ISCD n° 169631 e 242106, bem como aos pertencentes ao substrato (*) (vidro/ITO).

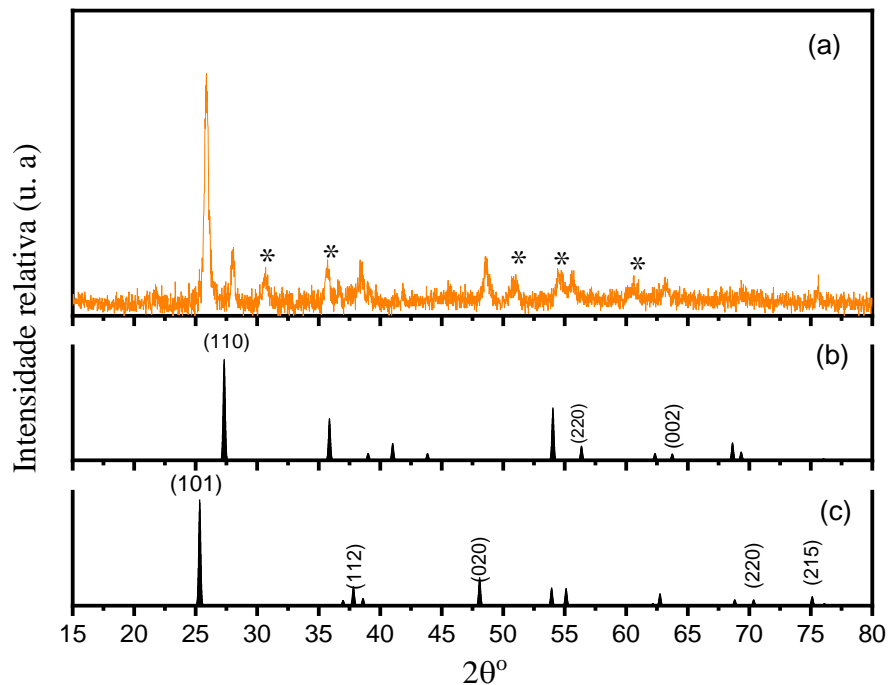


Figura 26. Difratoograma de DRX: (a) camada de TiO₂ fotossensibilizada com pontos quânticos de CdS (ITO/TiO₂/CdS), (b) Picos característicos da fase rutilo-TiO₂ (HENDERSON *et al.*, 2009); (c) Picos característicos da fase anatásio-TiO₂ (VIVAS, 2017) e os picos do substrato (ITO/Vidro) identificado (*).

O insucesso na identificação estrutural deste material, por análise via DRX, pode estar ligado ao seu *bulk* (> 10 nm) juntamente as características da superfície ao qual o material foi precipitado, como por exemplo, uma superfície de elevada rugosidade. O trabalho de Vitoreti

(2018) mostrou que a pasta de TiO₂ da Solaronix (usada nesta etapa do trabalho) apresenta rugosidade média maior que as pasta preparada pelo método Kamat, bem como pelo método de Gratzel, onde os filmes analisados encontravam-se dentro da faixa de espessura considerado bom para uso em células solares fotossensibilizadas (5 – 10 µm) (VITORETI, 2018; KAMAT, 2013); fato que pode ter contribuído na não identificação estrutural desse material (CdS), via DRX.

5.3.2. Caracterização Fotoeletroquímica

As curvas e os demais parâmetros fotoeletroquímicos das células utilizando pontos quânticos de CdS como material fotoativo são mostrados na Figura 27 e organizados na Tabela 4. Para com este material avaliou-se duas células: uma com sensibilização por três ciclos e outra com cinco (método *SILAR*). Como esperado, por suas propriedades intrínsecas como estabilidade, boa sensibilidade a luz visível (*bandgap* ajustável), alto coeficiente de extinção e grande momento dipolar (favorece a separação de carga) (SONG *et al.*, 2014), os desempenhos apresentados revelaram-se relativamente mais acentuados em comparação aos apresentados pelas células utilizando pigmentos vegetais. A célula fotossensibilizada por três ciclos apresentou eficiência de 0,45 %, J_{sc} de 0,340 mA/cm² e V_{oc} de 0,463 Volts. Por sua vez a pôr 5 ciclos exibiu eficiência de 0,63 %, J_{sc} de 0,403 mA/cm² e V_{oc} de 0,448 Volts. Os parâmetros apresentados mantiveram a expectativa de uma maior densidade de corrente para a célula fotossensibilizada por 5 ciclos, haja vista que este parâmetro apresenta relação direta com a quantidade (massa) de material fotoativo precipitado sobre a camada do TiO₂ (KOUHNAVARD *et al.*, 2014).

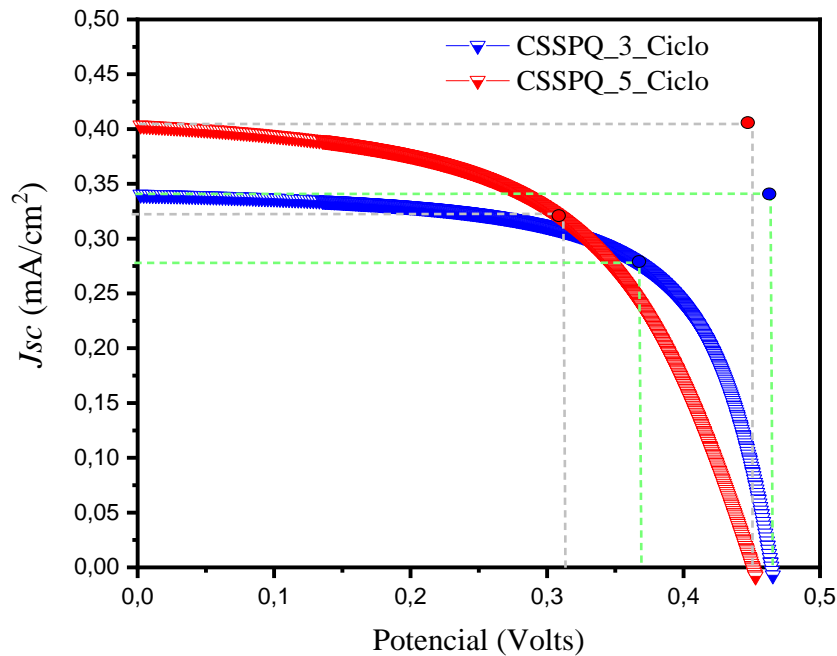


Figura 27. Curva corrente vs potencial das células fotossensibilizadas com pontos quânticos de CdS.

Tabela 4. Parâmetros fotoeletroquímicos das células CSSPQ's.

CSSPQ's	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF	η (%)
CSSPQ_3_Ciclo	0,47	0,307	0,6	0,63
CSSPQ_5_Ciclo	0,45	0,402	0,5	0,45

Em termos de eficiências certificadas, as células de pontos quânticos ficam atrás apenas das células orgânicas (*Organic cells*) e perovskitas, as líderes de eficiência entre as células emergentes (NREL, 2020). Diante destes resultados, escolheu-se os pontos quânticos de CdS para serem usados como material fotoativo nas células cuja preparação do anodo fez-se por via eletrodeposição de np-TiO₂. Os resultados deste estudo são relatados no subtópico seguinte.

5.4. Fotoanodos Preparados via Eletrodeposição de np-TiO₂

5.4.1. Estudo por Microscopia de Força Atômica (AFM) dos Filmes de TiO₂

A alteração da morfologia dos filmes de TiO₂ em função da sua espessura foi seguida por AFM e, para medir estas espessuras, foram realizadas imagens topográficas das bordas dos filmes. A Figura 28 apresenta uma medida típica de espessura, usando o filme fino preparado por imersão de 10s, juntamente com um perfil gráfico de linha. Numa tal imagem, foram feitas dez medições de espessura diferentes, tendo sido obtida a espessura média do filme.

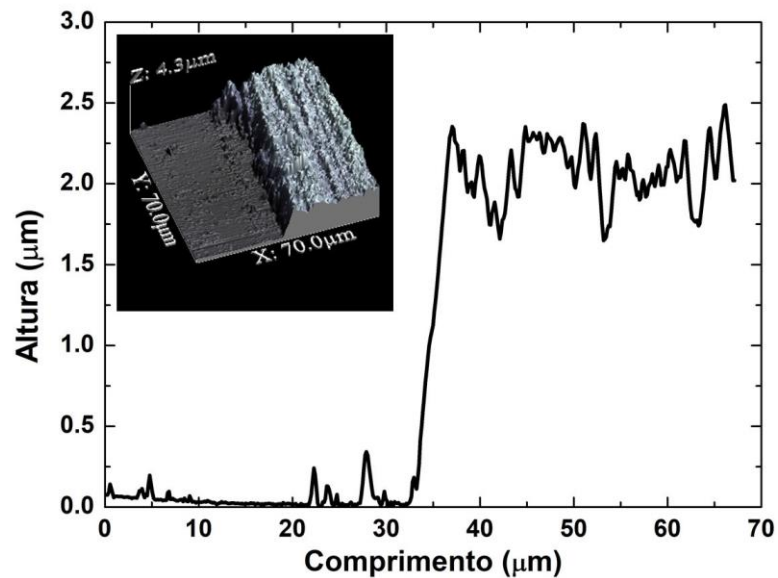


Figura 28. Imagem de AFM e um perfil de linha, respectivamente, utilizado para medir a espessura do filme.

A fim de corrigir distorções nos dados topográficos, as imagens foram processadas utilizando um plano encaixado na região plana, que corresponde à superfície do ITO. O degrau formado entre substrato e o filme de TiO_2 foi garantido por uma fita adesiva (Scotch® Magic™) delimitando a área de deposição das np-TiO_2 sobre ITO. Como pode ser observado na Figura 28, o perfil de linha que foi tomado na direção perpendicular ao degrau, havendo o aumento abrupto durante a transição ITO/ TiO_2 . Nota-se também, observando a Figura 29, que os filmes obtidos mantiveram um comportamento crescente sem qualquer evidência de saturação, variando entre $1054,40 \pm 101,23$ nm e $2561,82 \pm 87,97$ nm.

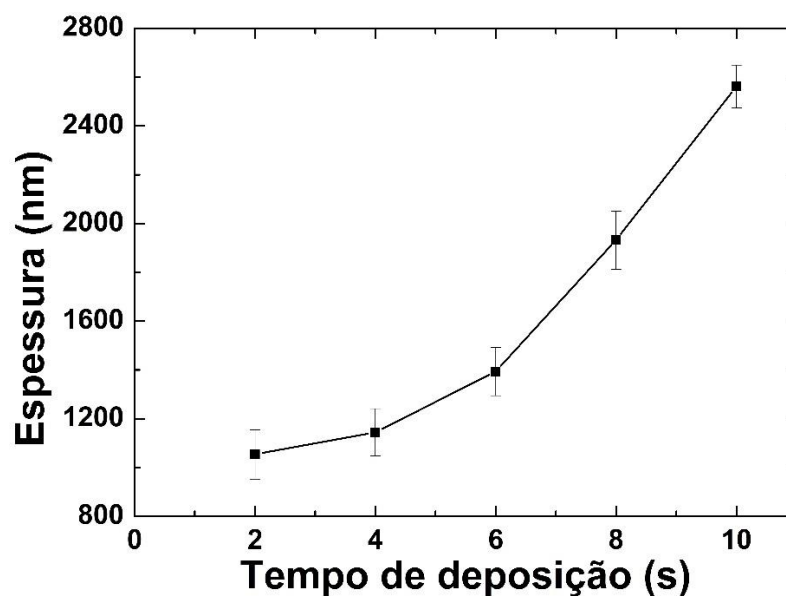


Figura 29. Comportamento da espessura do filme vs tempo de deposição

A influência do tempo de deposição na microestrutura e na superfície morfológica do TiO_2 depositado no substrato ITO através da eletrodeposição pode ser observada através da Figura 30. As imagens mais relevantes da topografia 2D e 3D são mostradas na Figura 31 a-e. Anteriormente a qualquer análise de superfície, os dados de altura originalmente adquiridos eram processados utilizando um ajuste plano, em primeira ordem, em ambos os sentidos x e y para corrigir qualquer inclinação entre a ponta e o plano da amostra, e a altura média das linhas foram ajustada por um procedimento de achatamento de ordem zero utilizando o software WSXM.

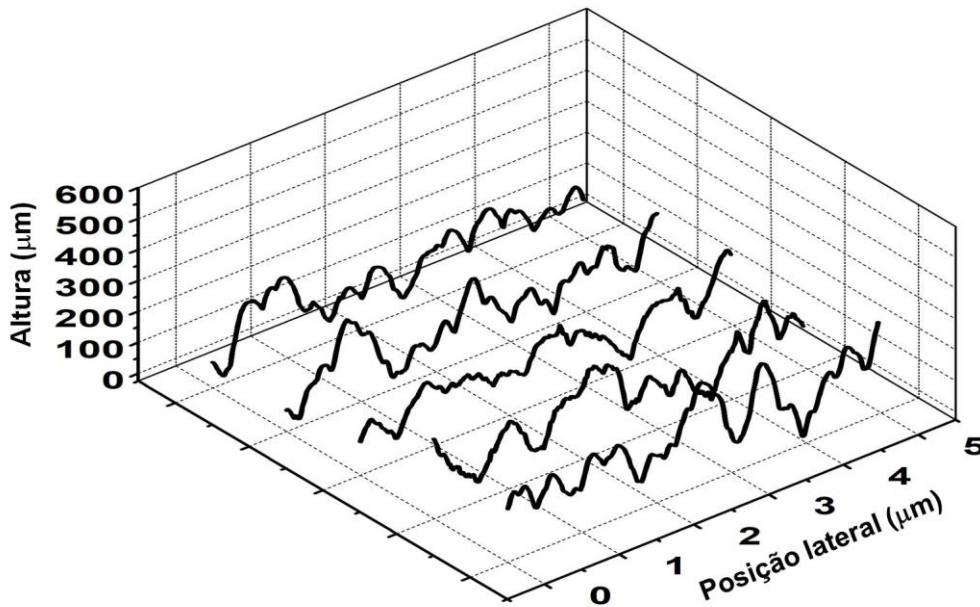


Figura 30. Imagens tridimensionais típicas de filmes de TiO_2 de $5 \times 5 \text{ m}^2$ AFM com tempos de deposição de 2, 4, 6, 8 e 10 s, respectivamente.

A Figura 29 mostra claramente a evolução dos revestimentos em função do tempo de imersão, uma vez que a morfologia superficial dos filmes varia consideravelmente com o aumento da sua espessura. Esta tendência pode ser observada na Figura 31 a-e, na qual o perfil de uma única linha da imagem é apresentado de acordo com a espessura do filme. Note-se que a altura, ou seja, a largura da interface dos perfis dos filmes, não se altera muito com o aumento do tempo de deposição e, conseqüentemente, com a espessura do filme. É também possível notar que a distribuição dos picos e vales se tornou mais homogênea à medida que o tempo de deposição aumentava.

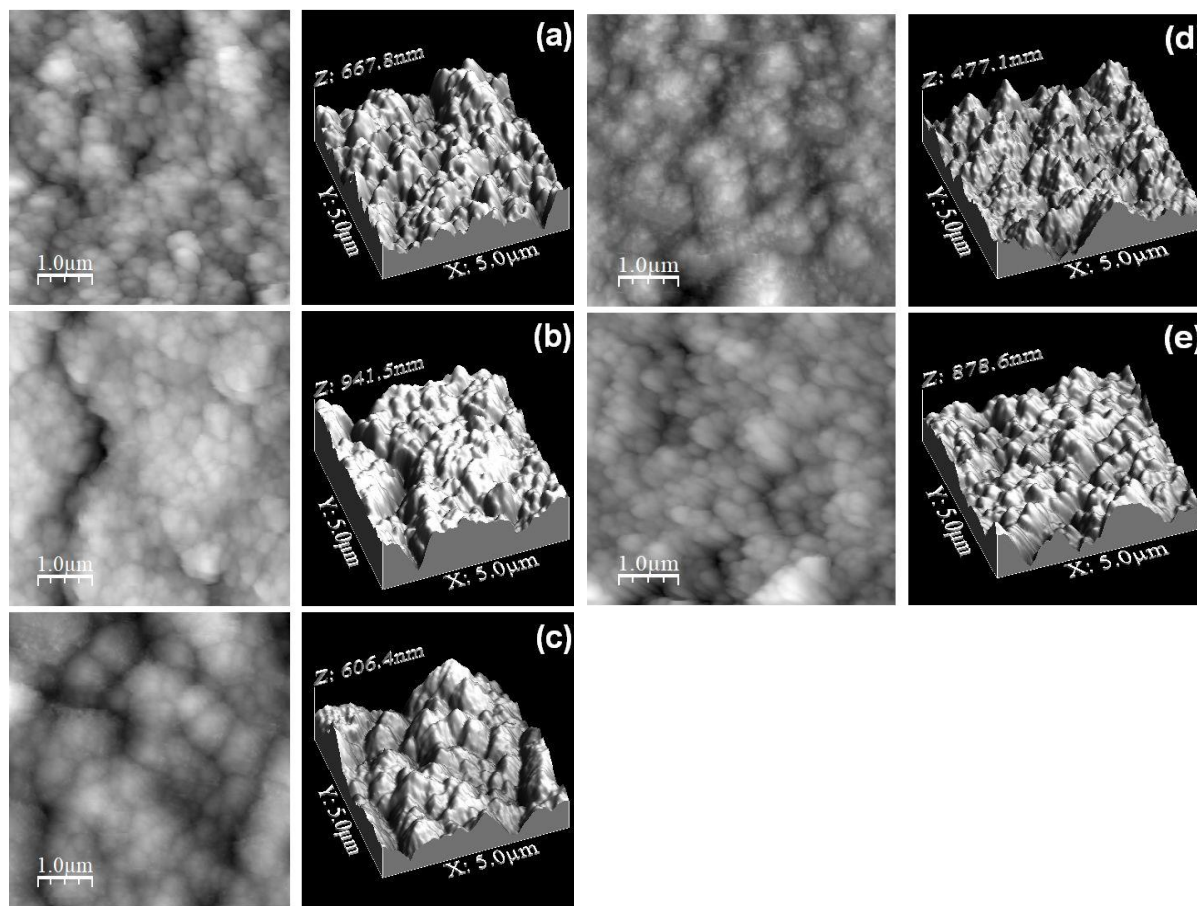


Figura 31. Evolução do perfil de superfície dos filmes de TiO_2 em função do tempo de deposição.

A formação de revestimentos mais planos e mais finos foi um ponto positivo nesta etapa do trabalho. O desenvolvimento de filmes finos usando a eletrodeposição promoveu a formação de revestimentos uniformes e com uma morfologia característica do sistema TiO_2/ITO . Além disso, obtivemos excelentes resultados para filmes que são mais finos que os encontrados na literatura (CHANG *et al.*, 2010).

5.4.2. Caracterização fotoeletroquímica

Por apresentar os melhores parâmetros de eficiência, os pontos quânticos de CdS foram selecionados para compor a camada fotoativa nas células solares preparadas utilizando o revestimento por np - TiO_2 via eletrodeposição. Assim, foram preparados cinco anodos em diferentes tempos de deposição, sendo estes 2, 4, 6, 8 e 10 segundos. Estes anodos, após tratamento térmico, passaram por sensibilização via *SILAR* (cinco ciclos) utilizando as soluções preparadas para a obtenção do material fotoativo (CdS). Na Figura 32 são exibidas as curvas I-V (corrente vs potencial) obtidas com estas células. Todos os demais parâmetros estão organizados na Tabela 5.

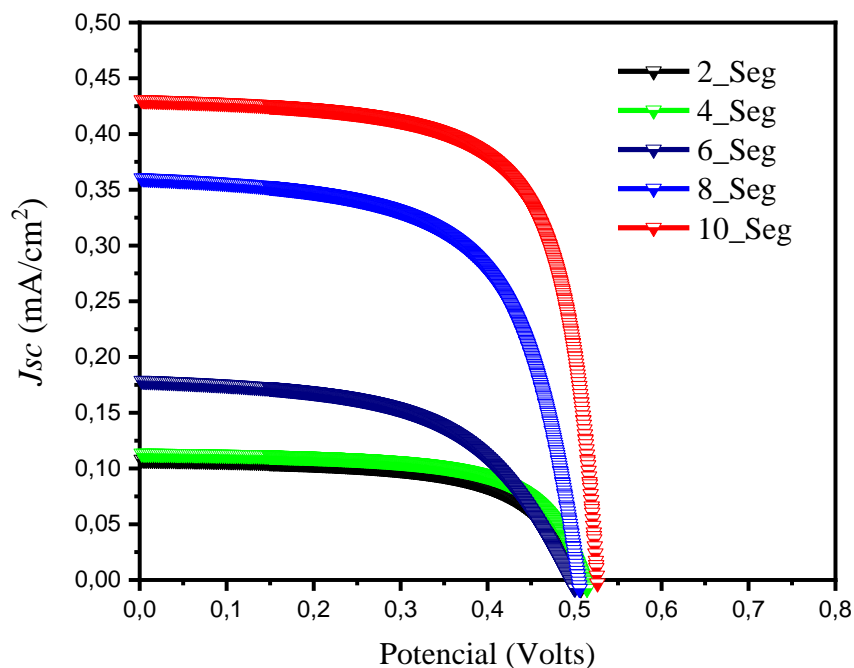


Figura 32. Curvas I - V obtidas das células cujos anodos foram preparados via eletrodeposição de np - TiO_2 em tempos de imersão distintos.

Tabela 5. Parâmetros fotoeletroquímicos das células de PQ's sintetizado sobre a camada de TiO_2 eletrodepositadas.

Tempo de imersão (s)	V_{oc} (V)	J_{sc} ($mA\ cm^{-2}$)	FF	η (%)
2	0,507	0,108	0,6	0,13
4	0,504	0,113	0,6	0,14
6	0,491	0,179	0,5	0,18
8	0,507	0,360	0,7	0,51
10	0,523	0,430	0,7	0,63

Como esperado, os parâmetros fotoeletroquímicos, sobretudo a densidade de corrente (J_{sc}) e eficiência (η) apresentaram-se de modo crescente, indo de $0,108\ mA\ cm^{-2}$ e $0,13\ %$ (anodo 2 s) a $0,430\ mA\ cm^{-2}$ e $0,63\ %$ (anodo 10 s), resultados que prosseguiram em concordância com o tempo de preparação do anodo. Em contrapartida, o potencial de circuito aberto (V_{oc}) manteve-se precisamente em $0,5\ V$ para todas as cinco células projetadas.

Diante destes resultados ficou evidente que o desempenho destas células dependeu em grande parte da diminuição da rugosidade e da espessura do filme de TiO_2 preparada segundo esta metodologia (eletrodeposição), já que sensibilização foi mantida fixa em cinco ciclos. Revestimentos muito rugosos promovem uma reflexão difusa e, conseqüentemente, uma absorção não uniforme de energia luminosa. Por outro lado, a diminuição da rugosidade

aumenta a área superficial e permite a absorção uniforme de luz por parte do material fotoativo (JOSHI *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2012), o que pode ter contribuído na melhora progressiva dos parâmetros fotoeletroquímicos das células (Figura 32). Da mesma forma, o aumento na espessura do filme pode comportar uma maior quantidade do material fotoativo, o que também justifica a crescente densidade de corrente nas células; no entanto, é necessário atentar-se para a espessura adequada do filme de TiO₂ (WANG *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2017). Filmes muito espessos tendem a se tornar menos transparente, o que impede a passagem de luz e aumenta recombinação de carga (elétron-buraco), e por consequência a diminuição na eficiência da célula (PIETRUSKA *et al.*, 2015), o que, até então, não veio ao caso para os anodos obtidos nesta etapa do trabalho.

5.5. Células de Perovskita de MAPbI₃

5.5.1. Difração de Raios X da camada de MAPbI₃

A análise por DRX do filme de perovskita, sintetizado pelo método de duas etapas (*two-step*), revertendo PbI₂ com MAI em condições ambientais de laboratório é exibida na Figura 33(a). Os picos observados encontram-se em acordo aos indexados para a perovskita de MAPbI₃ conforme ficha ICSD nº 241481, 239884 e 241477, para as estruturas: cúbica de grupo espacial $Im\bar{3}$ (204); hexagonal de grupo espacial $P6_3/mmc$ (194) e tetragonal de grupo espacial $I4/mcm$ (140). Tais picos encontram-se indexados nas posições 2θ : 14,60; 26,20, 27,41; 29,34; 32,72; 34,59; 40,45; 41,44; 44,08; 52,35; 55,32; 62,37; 66,25 e 79,01°, correspondentes aos planos: (200), (021), (220), (213), (222), (112), (224), (314), (424), (150), (246), (060), (228) e (036), respectivamente. O pico (#), normalmente em 12,0° ou próximo a esta posição, bastante relatado na literatura, pertence a fase residual do PbI₂ que não foi completamente convertido em MAPbI₃, possivelmente por excesso de PbI₂ em relação a solução de MAI, ou até mesmo em virtude de degradação devido a exposição a umidade do ambiente. No difratograma, também foram notados picos característicos do substrato revestido (vidro/FTO/TiO₂), identificado pelo símbolo asterisco (*).

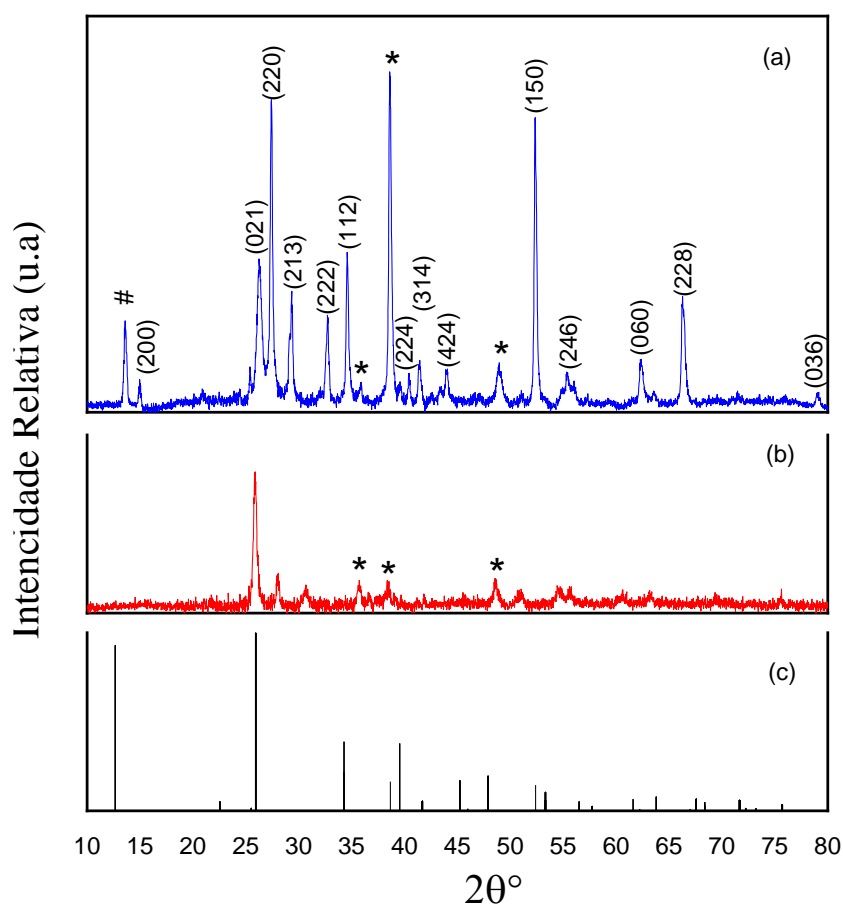


Figura 33. Difratoograma da amostra de (a) perovskita de MAPbI₃, (b) espectro de difração de TiO₂ e (c) cartão de difração PbI₂ (ICSD n° 68819).

5.5.2. Análise Morfológica do Filme Fino de MAPbI₃

O revestimento com perovskita de MAPbI₃ foi investigado via microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme mostrado na Figura 34 A-B. A análise revelou um revestimento não homogêneo em toda área cujo filme foi sintetizado, apresentando inúmeras falhas de cobertura. Na literatura, essa não uniformidade do filme de perovskita de MAPbI₃ são comumente reportadas, atribuídas a fatores relacionados a condições ambientais (temperatura, umidade etc.), concentração dos precursores, volatilidade dos solventes, entre outros (JEON *et al.*, 2014). Pesquisas anteriores relatam estratégias para melhorar a morfologia dos filmes, controlando o processo de cristalização da MAPbI₃ usando aditivos como, por exemplo, o 1,8-diiodo-octano (LIU *et al.*, 2020; LIANG *et al.*, 2014). Além disso, Liu e colaboradores (2020) e Xiao e colaboradores (2014) relatam a preparação de filmes de MAPbI₃ homogêneos usando um método de cristalização rápida, induzido por solvente orgânico, revertendo com clorobenzeno o filme de MAPbI₃ (*one-step*). Estas alternativas melhoram a morfologia do

filme, atingindo uma excelente uniformidade de cobertura, assemelhando-se aos preparados por deposição a vapor.

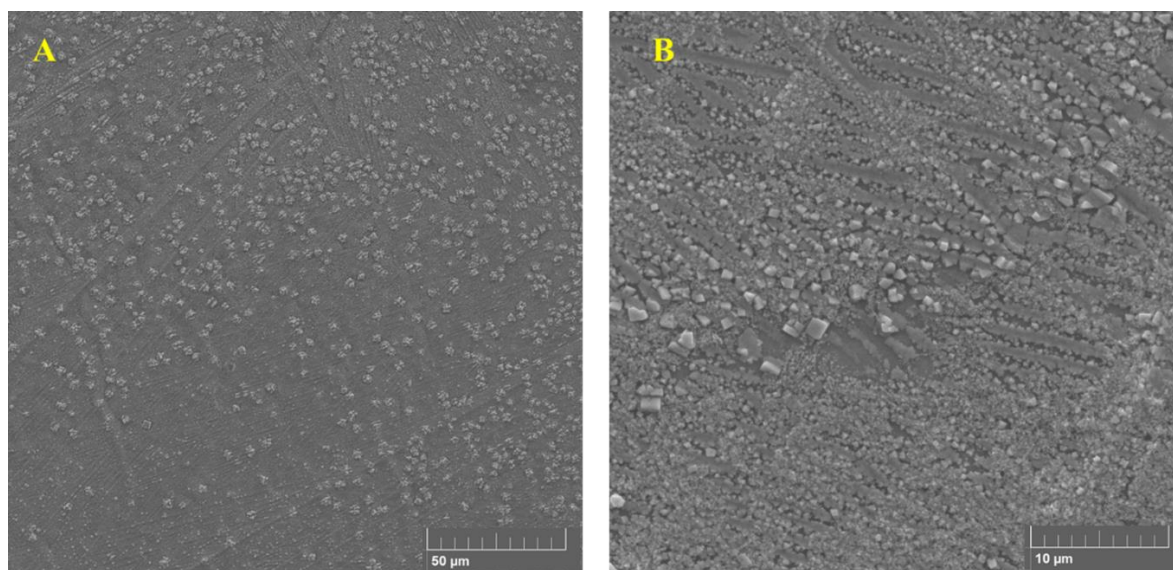


Figura 34. Imagens de MEV do filme de perovskita de MAPbI₃ sintetizado pelo método de duas etapas em condições ambientais não controlada.

5.5.3. Caracterização Fotoeletroquímica da Célula Solar de MAPbI₃

O estudo com perovskita de MAPbI₃ foi realizado sem nenhuma variação nas concentrações dos precursores, tampouco quanto a temperatura de tratamento térmico do material sintetizado. Dessa forma avaliou-se a questão estrutural, morfologia e fotoeletroquímica da perovskita de iodeto de chumbo e metilamônio sintetizadas usando concentração dos precursores na proporção molar 1:1 e tratamento térmico a 100 °C, em ambas as etapas sob condições ambientais de laboratório.

A célula fotovoltaica foi preparada seguindo a configuração invertida (FTO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/TiO₂/Au). Assim, foram desenvolvidas uma pequena quantidade células usando este padrão de síntese, tendo em vista que foco inicial foi a obtenção deste material fotoativo e sua caracterização fotoelétrica. Diante ao exposto a Figura 35 exibe a curva corrente vs potencial, bem como os parâmetros relacionado ao fator de preenchimento da curva e eficiência de apenas uma das células desenvolvidas, que diante das adversidades que envolve sua preparação foi possível a obtenção de um “bom” resultado.

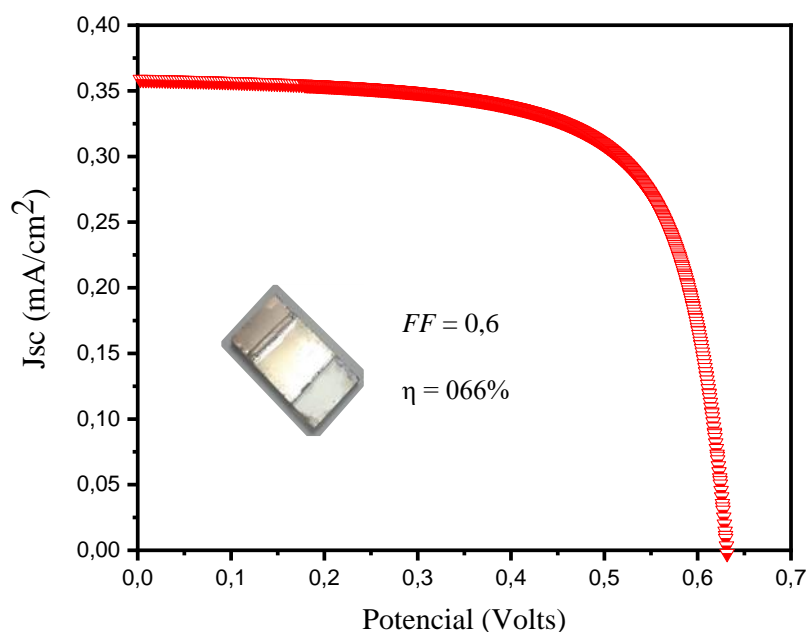


Figura 35. Curva de corrente vs potencial da célula de MAPbI₃.

A célula de perovskita de MAPbI₃ apresentou uma das melhores eficiências de conversão energética entre as células aqui estudadas, chegando a exibir uma eficiência de 0,66 %. Também superou algumas das demais células em relação a densidade de corrente (J_{sc}) e potencial de circuito aberto (V_{oc}), aproximadamente 0,35 mA cm⁻² e 0,6 V, respectivamente. Diversos trabalhos relatam a dificuldade para conseguir resultados expressivos para células de MAPbI₃ desenvolvidas em condições ambientais não controlada; no entanto, mesmo diante das adversidades impostas, as células de MAPbI₃ vem se destacando no meio científico pela sua simples rota sintética além do elevado potencial fotoativo (MANCINI *et al.*, 2016; FAN *et al.*, 2018).

Apesar dos desafios naturais que envolve a preparação de células de perovskita de MAPbI₃ de elevada eficiência de conversão energética, uma série de trabalhos tem mostrado a possibilidade de se conseguir bons resultados com este material, mesmo sintetizando-as em condições ambientais não controlada, como atesta Wang e colaboradores (2016), que desenvolveram células de perovskita de MAPbI₃ em condições ambientais de laboratório cuja eficiência superou os 11 %.

6. CONCLUSÃO

Estudamos os desempenhos fotoeletroquímicos de três materiais fotoativo: corante vegetais extraídos da matéria *in natura*, pontos quânticos de sulfeto de cádmio (CdS) e, as mais recentes perovskita de iodeto de chumbo e metilamônio (MAPbI₃) em células solares fotossensibilizadas. No decorrer do estudo, modificamos o modo de preparação da camada semicondutora, substituindo o método *doctor blade* (usando pasta comercial de TiO₂) por eletrodeposição de nanopartículas de TiO₂, obtendo-se filmes finos de TiO₂ em distintos tempos de imersão do substrato na suspensão. Os estudos via DRX destas camadas atestaram uma predominância para a fase de anatásio e rutilo.

As células fotossensibilizadas com os corantes naturais apresentaram as mais baixas eficiências de conversão energética em comparação as células de pontos quânticos de CdS e perovskita de MAPbI₃. A baixa estabilidade dos pigmentos naturais perante a elevação de temperatura diminuiu a potencialidade de absorção de fótons fazendo com que estas células apresentem valores de eficiência muito abaixo do esperado, além de um tempo de vida útil curto. Outros fatores que afetam os desempenhos destas células, no geral, estão relacionados a preparação e montagem, além das quase inevitáveis recombinações de cargas, principalmente com o mediador redox.

O estudo do revestimento do ITO via eletrodeposição de *np*-TiO₂, seguido por microscopia de força atômica (AFM), revelou aumentos progressivos na espessura da camada obtida, as quais observou-se, por meio da técnica da referida técnica, a diminuição do fator rugosidade conforme o tempo de imersão. Os filmes obtidos por meio desta metodologia se apresentaram com espessura adequada e uma boa transparência, propriedade fundamental quando se trata de filmes finos para tal finalidade, haja vista que a infiltração (passagem) da luz é crucial para melhores eficiência de conversão energética. Para o estudo em células solares, utilizando estes filmes, utilizou-se os pontos quânticos de CdS como material fotoativo, tendo em conta que estes apresentaram melhores desempenho fotoelétricos em comparação aos corantes vegetais. Os ensaios fotoeletroquímicos das células mostraram aumento gradativo nos parâmetros fotoelétricos explicados pela diminuição da rugosidade dos filmes, já que a quantidade de ciclos na obtenção dos *QD*'s de CdS foi mantida fixa.

A perovskita de MAPbI₃ foi sintetizada com sucesso em condições ambientais não controlada. As análises de DRX atestaram a obtenção desse composto, apresentando picos de difração característico conforme encontrados na base de dados ISCD. O estudo morfológico

revelou uma camada não homogênea com relação a cobertura do filme. A obtenção de filmes com boa propriedade de cobertura, e a instabilidade perante a exposição ao ambiente é um dos principais desafios enfrentados atualmente para este tipo de célula. As imperfeições na morfologia do filme favoreceram as recombinações de cargas e desfavoreceram a eficiência de conversão energética, atestados por meio dos parâmetros aqui exibidos. Contudo este material vem apresentando uma das melhores eficiências de conversão de energia luminosa, sendo alvo de intensos estudos no meio científico.

7. REFERÊNCIAS

- ABERLE, A. G. Thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, v. 517, n. 17, p.4706-4710, jul. 2009.
- AGNALDO, J. S.; BASTO, J. B. V.; CRESSONI, J. C.; VISWANATHAN, G. M. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 1, p.77-84, 2006.
- AL-TAWEEL, S.; SAUD, H. New route for synthesis of pure anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasound-assisted sol-gel method. 8. 620-626, 2016.
- ANTONIOLLI, A. F. G. Avaliação do desempenho de geradores solares fotovoltaicos conectados à rede elétrica no Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC/Florianópolis – SC. 2015, 153 p.
- BAXTER, J. B. Commercialization of dye sensitized solar cells: Present status and future research needs to improve efficiency, stability, and manufacturing. *Journal Vacuum Science Technology A*, 30:020801, 2012.
- BECKER, M. A. RADICH, J. G. BUNKER, B. A. KAMAT, P. V. How does a silar cdse film grow tuning the deposition steps to suppress interfacial charge recombination in solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 5, n. 9, p. 1575–1582, 2014.
- BEN - Balanço Energético Nacional: Ano base 2017/Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro: EPE, 2018.
- BEZERRA, L. F. Utilização de microscopia de varredura eletroquímica no estudo de transferência de elétrons do íon complexo [Ru(bpy)₃]²⁺ induzida por radiação nas regiões do ultravioleta e visível. Monografia (Conclusão de Curso) - Universidade Federal do Ceará - Fortaleza, 2017.
- BITTENCOURT, A. H. Estratégia para o gerenciamento do balanço da geração fotovoltaica de energia elétrica integrada à edificação e veículos elétricos em rede inteligente. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis – SC. 226 p. 2014.
- CARVALHO, E. F. A.; CALVETE, M. J. F. Energia solar: Um passado, um presente... um futuro auspicioso. *Revista Virtual de Química*, v. 2, n. 3, p. 1-12, 2010.
- CASTRO-BELTRÁN, A. GALVEZ, G. E. H.; LUQUE, P.; VARGAS-ORTIZ, R. A. Titanium butoxide molar ratio effect in the TiO₂ nanoparticles size and methylene blue degradation. *Optik*, v. 157, p.890-894, mar. 2018.
- CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A new silicon *p-n* junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, v. 25, n. 5, p.676-677, may. 1954.
- CHANG, H.; SU, H-T.; CHEN, W-A.; HUANG, K. D.; CHIEN, Sh-H.; CHEN, S.-L.; CHEN, C-C. Fabrication of multilayer TiO₂ thin films for dye-sensitized solar cells with high

conversion efficiency by electrophoresis deposition. *Solar Energy*, v. 84, n. 1, p. 130-136, jan. 2010.

CHUNG, K.; CHEN, Ch.; CHANG, K. Effect of diffuse solar radiation on the thermal performance of solar collectors. *Case Studies in Thermal Engineering*, v. 12, p.759-764, set. 2018.

CLATOT, J.; CAMPET, G.; ZEINERT A.; LABRUGÈRE, C.; ROUGIER, A. Room temperature transparent conducting oxides based on zinc oxide thin films. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 5181–5184, 2011.

COUTINHO, N. F. Células solares sensibilizadas por corante. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física Gleb Wataghin - Universidade Estadual de Campinas – Campinas/SP, 2014, 106 p.

CRESESB - Centro de Referência para Energia Solar e Eólica Sérgio Brito. Energia Solar Princípio e Aplicação. Última modificação: 2008. <<http://ww.cresesb.cepel.br> (tutorial - Energia Solar Fotovoltaica)> acesso em 09/08/2019.

CUNHA, D. L. KUZNETSOV, A.; ACHET, C. A.; MACHADO, H.; MARQUES, M. Immobilized TiO₂ on glass spheres applied to heterogeneous photocatalysis: photoactivity, leaching and regeneration process. *PeerJ*, v. 6, p.1-10, 6 mar. 2018.

DIAS, C. A. C. M.; PAES JÚNIOR, H. R. Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro. *Matéria*, v. 11, n. 3, p. 267-272, set. 2006.

ELEUTÉRIO, R. V. Absorção de Luz. < <http://www.infoescola.com/fisica/absorcao-de-luz/>> acesso em 30/08/2019.

FAN, Y.; QIN, H.; YE, W.; LIU, M.; HUANG, F.; ZHONG, D. Improving the stability of methylammonium lead iodide perovskite solar cells by cesium doping. *Thin Solid Films*, v. 667, p. 40-47, dez. 2018.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; NONI JR. A.; BERNARDIN, M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica*, v. 59. p. 620-632, 2013.

GARCIA, C. G.; POLO, A. S.; MURAKAMI, I. N. Y. Photoelectrochemical solar cell using extract of *Eugenia jambolana* Lam as a natural sensitizer. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 75, n. 2, p. 163–165, 2003.

GODIBO, D. J.; ANSHEBO, S. T.; ANSHEBO, T. Y. Dye sensitized solar cells using natural pigments from five plants andquasi-solid state electrolyte. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, n. 1, p.1-10, 2014.

GRÄTZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 164, n. 1-3, p.3-14, jun., 2004.

- GREEN, M. A. Third generation photovoltaics: Solar cells for 2020 and beyond. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, v. 14, p. 65-70, 2002.
- GUIMARÃES, A. P. C. Estimativa de Parâmetros da Camada Atmosférica para Cálculo da Irradiação Solar Incidente na Superfície Terrestre. Tese de Doutorado. Programa de Engenharia Mecânica/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.
- GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, v. 56, n. 16, p.1639-1657, 19 maio 2011.
- HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; LICHENG, S.; KLOO, L. Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 11, p.6595-6663, 10 nov. 2010.
- HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, v. 46, n. 4, p.855-874, 8 dez. 2010.
- HANZL, E. R. Novas rotas de síntese de óxidos de titânio e mistos titânio-zircônio mesoestruturados via método sol-gel por template com surfactantes. Dissertação (mestrado). Universidade de São Paulo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBiUSP. v. 70, n. 1, p.01-90, 2009.
- HAO, S.; WU, J. HUANG, Y.; LIN, J. Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. *Solar Energy*, v. 80, n. 2, p.209-214, fev. 2006.
- HENDERSON, C. M. B.; KNIGHT, K. S.; LENNIE, A. R. Temperature dependence of rutile (TiO₂) and geikielite (MgTiO₃) structures determined using neutron powder diffraction. *Open Mineralogy Journal*, v. 3, p1-11, 2009.
- HONG, Y.; WU, Y.; WU, S.; WANG, X.; ZHANG, J. Overview of computational simulations in quantum dots. *Israel Journal of Chemistry*, v. 59, n. 8, p. 661-672, 11 abr. 2019.
- HOSSEINNEZHAD, M.; ROUHANI, S.; GHARANJIG, K. Extraction and application of natural pigments for fabrication of green dye-sensitized solar cells. *Opto-Electronics Review*, v. 26, n. 2, p. 165-171, maio 2018.
- JAYME, C. C. Membranas a base de DNA e DNA-PEDOT: PSS para células solares sensibilizadas por corante. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos / Universidade de São Paulo, São Carlo, SP, 2013.
- JEON, Y. J.; LEE, S.; KANG, R.; KIM, J. E.; YEO, J. S.; LEE, S. H.; KIM, S. S.; YUN, J. M.; KIM, D. Y. Planar heterojunction perovskite solar cells with superior reproducibility. *Scientific Reports*, v. 4, p. 26–28, 2014.
- JOSHI, P.H.; KORFIATIS, D. P.; POTAMIANOU, S. F; THOMA, K.-A. T. Espessura de óxido e fator de rugosidade como parâmetros para o desempenho de células solares sensibilizadas com corante TiO₂. *Russian Journal of Electrochemistry*, 47 (5), 517–521, 2011.

KAKIAGE, K.; AOYAMA, Y.; YANO, T.; OYA, K.; FUJISAWA, J.; HANAYA, M. Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. *Chemical Communications*, v. 51, n. 88, p.15894-15897, 2015.

KALYANASUNDARAM, K. Dye Sensitized Solar Cells. EPFL, Lausanne, p. 320, 2010.

KAMAT, P. V. Boosting the efficiency of quantum dot sensitized solar cells through modulation of interfacial charge transfer. *Accounts of Chemical Research*, v. 45, n. 11, p. 1906-1915, 11 abr. 2012.

KAMAT, P. V. Quantum dot solar cells.the next big thing in photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 4, n. 6, p. 908-918, 6 mar. 2013.

KARTHICK, P.; VIJAYANARAYANAN, D.; SRIDHARAN, M.; KUMAR, A. R. T.; SANJEEVIRAJA, C.; JAYADHEEPAN, K. Optimization of substrate temperature and characterization of tin oxide based transparent conducting thin films for application in dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films*, v. 631, p.1-11, jun. 2017.

KING, P.D.C; VEAL, T.D. Conductivity in transparent oxide semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 23, p. 1-18, 2011.

KO, H-S.; LEE, J-W.; PARK, N-G. 15.76% efficiency perovskite solar cells prepared under high relative humidity: Importance of PbI₂ morphology in two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 16, p. 8808-8815, 2015.

KOUHNAVARD, M.; IKEDA, S.; LUDIN, N.; KHAIRUDIN, N. A.; GHAFFARI, B.; MATTERIDI, M.; IBRAHIM, M.; SEPEAI, S.; SOPIAN, K. A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 37, p. 397-407, set. 2014.

KWAK, D-J.; MOON, B-H.; LEE, D-K.; PARK, Ch-S.; SUNG, Y-M. Comparison of transparent conductive indium tin oxide, titanium doped indium oxide, and fluorine-doped tin oxide films for dye-sensitized solar cell application. *Journal of Electrical Engineering & Technology*, v. 6, n. 5, p. 684–687, 2011.

LEE, Ch. H.; RHEE, S. W.; CHOI, H. W. Preparation of TiO₂ nanotube/nanoparticle composite particles and their applications in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale Research Letters*, v. 7, n. 1, p.48-58, 2012.

LEWIS, N. S. Toward const-effective solar energy use. *Science*, v. 315, p. 798-801, 2007.

LIANG, P.-W.; LIAO, C. Y.; CHUEH, C. C.; ZUO, F.; WILLAMS, S. T.; XIN, X. K.; LIN, J.; JEAN, A. K. Y. Additive enhanced crystallization of solution-processed perovskite for highly efficient planar-heterojunction solar cells. *Advanced Materials*, v. 26, p. 3748–3754, 2014.

LIU, B-Q; ZHAO, X-P; LUO, W. The synergistic effect of two photosynthetic pigments in dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells. *Dyes and Pigments*, v. 76, n. 2, p.327-331, 2008.

- LIU, Z.; ONO, L. K.; QI, Y. Additives in metal halide perovskite films and their applications in solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, v. 46, p. 215–228, 2020.
- LORYUENYONG, V. JARUNSAK, N.; THIRAWICH, C. The Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium by Controllable Mesoporous Anatase TiO₂ Nanoparticles. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2014, p.1-8, 2014.
- MA, Z.; TANG, Z.; WANG, E.; ANDERSSON, M. R.; INGANÄS, O., & ZHANG, F.. Influences of surface roughness of ZnO electron transport layer on the photovoltaic performance of organic inverted solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 46, p. 24462–24468, 2012.
- MAMBRINI, G. P. Síntese de nanocristais coloidais de TiO₂ via método solvotermal. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos. p. 1-108, 2008.
- MANCINI, A.; QUADRELLI, P.; AMOROSO, G.; MILANESE, C.; BOIOCCHI, M.; SIRONI, A.; PATRINI, M.; GUIZZETTI, G.; MALAVASI, L. Synthesis, structural and optical characterization of APbX₃ (A=methylammonium, dimethylammonium, trimethylammonium; X=I, Br, Cl) hybrid organic-inorganic materials. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 240, p. 55-60, ago. 2016.
- MANHANINI, C. S.; PAES JUNIOR, H. R. Filmes de disseleneto de cobre e índio depositados por spray-pirólise. *Cerâmica*, v. 63, n. 366, p.233-237, abr. 2017.
- MARCHEZI, P. E. Eletrólito polimérico gel contendo óxido de grafeno reduzido para aplicação em células solares sensibilizadas por corante. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP. p. 1-104, 2015.
- MARCOLINO, J. B.; MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Desenvolvimento e análise de células solares com campo retrodifusor formado por pasta de alumínio e difusão em forno de esteira. *Revista Escola de Minas*, v. 66, n. 3, p.323-329, set. 2013.
- MELO, P. K. P. Montagem e Caracterização de Células Solares Fotovoltaicas de TiO₂. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba / João Pessoa – PB. 73 p, 2016.
- MENEZES, P. R.; ALMEIDA, T. Introdução do processamento digital de imagens de sensoriamento remoto. UNB: Brasília, 2012.
- MICHNIK, A.; MICHALIK, K.; DRZAZGA, Z. Effect of UVC radiation on conformational restructuring of human serum albumin. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 90, n. 3, p.170-178, mar. 2008.
- MONTOYA, A. C. A.; Produção de filmes de Dióxido de titânio para aplicações fotovoltaicas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá. p. 1-97, 2014.
- MORALES, O. M. Construção e Caracterização de células solares de filmes finos de CdS e CdTe. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira. p. 1-91, 2011.

- NAIR, S. Células solares de silício de auto rendimento: Otimizações teóricas e implementações experimentais utilizando processo de baixo custo. Tese (Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo). Departamento de Sistemas de Engenharia Eletrônica. p-266, 2007.
- NARAYAN, M. R. Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 1, p.1-12, set. 2011.
- NASCIMENTO, A. D. J. Geração Fotovoltaica Distribuída como Elemento Subsidiário para Sistemas de Armazenamento de Energia em Ambiente de Tarifas Diferenciadas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina / Florianópolis – SC. 109 p. 2019.
- NICOLAU, Y. F. Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process. *Applications of Surface Science*, v. 22–23, n.2, p. 1061–1074, 1985.
- NREL - National Renewable Energy Laboratory. 2020. <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>> acesso 23 de março de 2020.
- NUNZI, J-M. Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Physique*, v. 3, n. 4, p.523-542, jan. 2002.
- OHTSUKA, M. SERGIENKO, R.; PETROVSKA, S.; IIKIV, T.; NAKAMURA, T. Iron-doped indium saving indium-tin oxide (ITO) thin films sputtered on preheated substrates. *Optik*, v. 179, p.19-28, fev. 2019.
- O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A. low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737–740, 1991.
- PAN, Z.; RAO, H.; MORA-SERÓ, I.; BISQUERT, J.; ZHONG, X. Quantum dot-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, v. 47, n. 20, p. 7659-7702, 2018.
- PARK, N. G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, v. 18, n. 2, p. 65-72, mar. 2015.
- PATROCÍNIO, A. O. T.; IHA, N. Y. M. Em busca da sustentabilidade: células solares sensibilizadas por extratos naturais. *Química Nova*, v. 33, n. 3, p.574-578, 2010.
- PEREIRA, P. T. S. Energia Solar Térmica: Perspectivas do Presente e do Futuro. Dissertação realizada no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Electrotécnica e de Computadores. Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto – FEUP, jan. 2010.
- PIETRUSZKA, R.; WITKOWSKI, B. S.; GIERALTOWSKA, S.; CABAN, P.; WACHNICKI, L.; ZIELONY, E.; GWOZDZ, K.; BIEGANSKI, P.; PLACZEK-POPKO, E.; GODLEWSKI, M.. New efficient solar cell structures based on zinc oxide nanorods. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, v. 143, p. 99-104, dez. 2015.
- PRADO, A. S.; LEA, L. A.; BRITO, P. P. FONSECA, A. L. A.; BLAWID, S.; CESCHIM, A. M.; MOURÃO, R. H. V.; JUNIOR, A. Q. S.; FILHO, D. A. S.; JUNIOR, L. A. R.; CUNHA,

- W. F.. Experimental and theoretical description of the optical properties of *Myrcia sylvatica* essential oil. *Journal of Molecular Modeling*, v. 23, n. 7, p.1-8, 6 jun. 2017.
- PRADO, D. A. Fabricação e caracterização de uma célula solar a partir do polímero poli(*n*-vinilcarbazol) PVK dopado com perclorato de lítio. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo / São Paulo – SP. 74 p. 2008.
- PRASANNA, R.; VAN HEST, M. F. A. M.; BENT, S. F.; TEETER, G.; BERRY, J. J.; MCGEHEE, M. D.; LEIJTENS, T.; DUNFIELD, S. P.; RAIFORD, J. A.; WOLF, E. J. Stability of Tin-Lead Halide Perovskite Solar Cells. 2019 IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (pvsc), p. 1-10, jun. 2019.
- RAPHAEL, E.; JARA, D. H.; SCHIAVON, M. A. Optimizing photovoltaic performance in CuInS₂ and CdS quantum dot-sensitized solar cells by using an agar-based gel polymer electrolyte. *Rsc Advances*, v. 7, n. 11, p.6492-6500, 2017.
- RAPHAEL, E.; SILVA, M.; SZOSTAK, R.; SCHIAVON, M. A.; NOGUEIRA, A. F.. CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS: uma nova tecnologia emergente. *Química Nova*, v. 41, n. 1, p. 1-10, 2017.
- REDDY, K. G.; DEEPAK, T. G. ANJUSREE, G. S. THOMAS, S.; VADUKUMPULL, Y. S.; SUBRAMANIAN, K. R.; NAIR, S. V.; NAIR, A. S. On global energy scenario, dye-sensitized solar cells and the promise of nanotechnology. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 15, p.6838, 2014.
- ROCHA, I. C. C. L.; FONSECA, A. F. V.; SIQUEIRA, R. L.; FERRARI, J. L.; RAPHAEL, E.; SCHIAVO, M. A. Optimization of CdS/CdSe quantum dots solar cells based on electrochemically grown ZnO nanorods. *Journal of Photonics for Energy*, v. 8, n. 04, p.1-6, 12 out. 2018.
- ROY, M. S. BALRAJU, P.; KUMAR, M.; SHARMA, G. D. Dye-sensitized solar cell based on Rose Bengal dye and nanocrystalline TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 92, n. 8, p. 909–913, 2008.
- SANTOS, E. B. Sistemas químicos nanoestruturados: nanopartículas caroço-casca em suporte poroso funcional e filmes finos alternados de óxidos semicondutores (TiO₂, MoO₃, WO₃). Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. 2011.
- SHALINI, S.; PRABHU, R. B.; PRASANNA, S.; MALLICK, T. K.; SENTHILARASU, S. Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 51, p.1306-1325, nov. 2015.
- SHARENKO, A. & TONEY, M. F. Relationships between Lead Halide Perovskite Thin-Film Fabrication, Morphology, and Performance in Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*. 138, 463–470, 2016.

- SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, v. 32, n. 3, p.510-519, mar. 1961.
- SILVA, B. L. Desenvolvimento de Células Solares Flexíveis Sensibilizadas por Corantes Naturais, a base de V_2O_5 , via sol-gel, e polianilina. Dissertação (Mestrado). Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos (DQBIO)/Universidade Federal de São João Del-Rei, Ouro Branco, MG, 2018.
- SILVA-MORAES, M. O.; BASABE-GARCIA, Y; SOUZA, R. F. B.; MOTA, A. J.; PASSOS, R. R.; GALANTE, D. *et al.* Geometry-dependent DNA-TiO₂ immobilization mechanism: A spectroscopic approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 199, p.349-355, 2018.
- SOBRINHO, L. C. O. Desenvolvimentos e pesquisas na terceira geração de células fotovoltaicas – Rio de Janeiro/UFRJ/ Escola Politécnica. p. 1-80, 2016.
- SONAI, G. G.; MELO, M. A. Jr.; NUNES, J. H. B.; MEGIATTO, J. D. Jr.; NOGUEIRA, A. F. Solar cells sensitized with natural dyes: An introductory experiment about solar energy for undergraduate students. *Química Nova*, v. 38, n. 10, p.01-10, 2015.
- SONG, X.; WANG, M.; DENG, J.; JU, Y.; XING, T.; DING, J.; YANG, Z.; SHAO, J. ZnO/PbS core/shell nanorod arrays as efficient counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, v. 269, p. 661-670, dez. 2014.
- SOWA, H. On the mechanism of the pressure-induced wurtzite- to NaCl-type phase transition in CdS: An X-ray diffraction study. *Solid State Sciences*, v. 7, n. 1, p. 73-78, jan. 2005.
- SUDHAGAR, P.; KANG, Y. S.; JUÁREZ-PÉREZ, E. J.; SERÓ-MORA, I. Quantum dot-sensitized solar cells. *Green Energy and Technology*, p.89-136, 2014.
- SUN, X.; XU, J.; XIAO, L.; CHEN, J.; ZHANG, B.; YAO, J.; DAI, S. Influence of the porosity of the TiO₂ film on the performance of the perovskite solar cell. *International Journal of Photoenergy*, v. 2017, p. 1-10, 2017.
- SZAFRANSKI, M.; KATRUSIAK, A. Mechanism of pressure-induced phase transitions, amorphization, and absorption-edge shift in photovoltaic methylammonium lead iodide. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 7, n. 17, p. 3458-3466, 26 ago. 2016.
- SZOSTAK, R. Células solares híbridas baseadas em perovskitas. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química – Campinas. p. 1-67, 2016.
- TEOLI, F.; LUCIOLI, S.; NOTA, P.; FRATTARELLI, A.; MATTEOCCI, F.; DI CARLOS, A.; CABONI, E.; FORNI, C. Role of pH and pigment concentration for natural dye-sensitized solar cells treated with anthocyanin extracts of common fruits. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 316, p.24-30, 2016.

THOMAS, S.; DEEPAK, T. G.; ANJUSREE, G. S.; ARUN, T. A.; NAIR, S. V.; NAIR, A. S. 2014. A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* 2: 4474–4490.

TSUNG, H. T.; CHIOU, SH-C.; CHEN, SH-M. Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells by using Graphene-TiO₂ Composites as Photoelectrochemical Working Electrode. *Electroanalysis and Bioelectrochemistry Lab, Department of Chemical Engineering and Biotechnology, National Taipei University of Technology, n^o.1, Section 3, Chung-Hsiao East Road, Taipei 106, Taiwan (ROC). International Journal of Electrochemical Science*, 6., 2011.

VITORETI, A. B. F. Semicondutores nanocristalinos coloidais: síntese, caracterização e aplicação em células solares de terceira geração. Tese (doutorado), Universidade Federal de São João Del-Rei – UFSJ, São João Del-Rei – MG, 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 Quim.*, 13 junho, 2017.

VIVAS, L.; DELGADO, G. E.; LERET, P.; FERNANDEZ, J. F.; COSTA-KRAEMER, J. L.; SILVA, P. Electron paramagnetic resonance study of hopping in CCTO mixed with TiO₂. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 692, p212- p218, 2017.

VOGEL, R.; POHL, K.; WELLER, H. Sensitization of highly porous, polycrystalline TiO₂ electrodes by quantum sized CdS. *Chemical Physics Letters*, v. 174, n. 3-4, p. 241-246, nov. 1990.

WANG, D.; WRIGHT, M.; ELUMALAI, N.; UDDIN, A. Stability of perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 147, p. 255-275, abr. 2016.

WANG, H-H.; SU, C.; CHEN, H-S.; LIU, Yi-C.; HSU, Yi-W.; HSU, N-M.; LI, W-R. Preparation of nanoporous TiO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Nanomaterials*, v. 2011, p. 1-7, 2011.

WONGCHAREE, K.; MEEYOO, V.; CHAVADEJ, S. Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 91, n. 7, p.566-571, 16 abr. 2007.

WU, J.; ZHEN, C.; WU, T.; JIA, C.; HAIDER, M.; LIU, G.; CHENG, H-M. Reconstructed transparent conductive layers of fluorine doped tin oxide for greatly weakened hysteresis and improved efficiency of perovskite solar cells. *Chemical Communications*, v. 56, n. 1, p. 129-132, 2020.

XIAO, M.; HUANG, F.; HUANG, W.; DKHISSI, Y.; ZHU, Y.; et al. A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells. *Angew. Chem.* 126, 10056–10061, 2014.

ZHANG, D. LANIER, S. M.; DOWNING, J. A.; AVENT, J. L.; LUN, J.; MCHALE, J. L. Betalain pigments for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 195, n. 1, p. 72–80, 2008.

ZHOU, H.; WU, L. GAO, Y.; MA, T. Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 219, n. 2-3, p.188-194, abr. 2011.