**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

CRISTIANO CERON JAYME

**MEMBRANAS A BASE DE DNA E DNA-PEDOT:PSS PARA CÉLULAS SOLARES
SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

**São Carlos
2013**

CRISTIANO CERON JAYME

**MEMBRANAS A BASE DE DNA E DNA-PEDOT:PSS PARA CÉLULAS
SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Agnieszka Joanna Pawlicka Maule

**São Carlos
2013**

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.**

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

JAYME, Cristiano Ceron

T42m Membranas a base de DNA e DNA-PEDOT:PSS para Células
Solares Sensibilizadas por Corante / Cristiano Ceron
Jayme; orientadora Agnieszka Joanna Pawlicka Maule. São
Carlos, 2013.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração
em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de
Materiais)-- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2013.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **CRISTIANO CERON JAYME**.

Título da dissertação: "Membranas a base de DNA e DNA-PEDOT: PSS para células solares sensibilizadas por corante".

Data da defesa: 12/07/2013

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro (Orientadora) Aprovado
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Prof. Dr. Caio Marcio Papanhos da Silva Aprovado
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Associado Jose Pedro Donoso Gonzalez Aprovado
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

AGRADECIMENTOS

Difícil agradecer a todos os que me ajudaram nessa árdua jornada desses dois anos. Agradeço primeiramente a Deus, por tudo que fez e faz na minha vida e todas as oportunidades que colocou no meu caminho.

Destaco e agradeço com todo o meu respeito a minha namorada Aline, que não mediu esforços para me motivar e me apoiar, sendo um pilar fundamental para a construção dessa dissertação.

À meus queridos pais, José e Daisy por terem estado sempre a meu lado, a minha avó Geazi e a meu irmão Nelson por todo o apoio.

A toda a minha família, por fazerem parte da minha vida.

Aos amigos David Quintero e Lucas Ponez, pela amizade e por toda a ajuda e contribuição na realização do trabalho.

A todos os companheiros de laboratório, Rodrigo Sabadini, Hyrla Cunha, Juliana Andrade, Franciani Sentanin, Lucas Marinho e Alessandra Firmino pelas sempre produtivas discussões.

À Prof^a Dr^a Ana Flavia Nogueira IQ-UNICAMP por suas colaborações essenciais para o desenvolvimento do trabalho e por ter cedido gentilmente seu laboratório, para a execução das montagens e estudos de eficiência das células solares.

À Prof^a Dr^a Agnieszka pela orientação, amizade, paciência e todos os ensinamentos a mim passados durante toda a realização desse trabalho.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela bolsa concedida durante os anos da pós-graduação.

À secretaria de Pós-graduação CEM-Interunidades, junto a todos os técnicos do IQSC e IFSC e a todos os funcionários e colegas pelas colaborações.

“A tarefa é, não tanto para ver o que ninguém viu ainda, mas pensar o que ninguém ainda pensou, sobre o que todo mundo vê.”

Erwin Schrödinger

RESUMO

JAYME, C. C. **MEMBRANAS A BASE DE DNA E DNA-PEDOT:PSS PARA CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE**. 2013. Pag. 104 Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

O presente trabalho apresenta resultados de preparação, caracterização e aplicação de membranas de DNA e DNA-PEDOT:PSS como material transportador de buracos (HTM) em células solares sensibilizadas por corante (DSSC). As análises por UV-Vis das amostras revelaram 80% de transparência em 600 nm para o DNA-isolado e diminuindo para 62% em 550 nm para o DNA-2% PEDOT:PSS. As análises das amostras por FTIR revelaram os picos característicos tanto do DNA quanto do PEDOT:PSS, confirmando a incorporação deste último nas membranas. Os resultados de análises térmicas DSC evidenciaram a presença de T_g em -67°C e o seu desaparecimento com a adição de PEDOT:PSS na formulação de HTM. As análises de TGA mostraram o aumento da estabilidade das amostras com a adição de PEDOT:PSS atingindo 200°C . Todas as amostras apresentaram 19% de resíduos em 900°C . As membranas a base de DNA também foram submetidas às medidas de condutividade iônica revelando o maior valor de $3,2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^2$ em temperatura ambiente e aumentando para $0,1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^2$ em temperatura de 75°C , para a amostra de DNA-isolado. As amostras de DNA-PEDOT:PSS mostraram valores de condutividade de $4,67 \times 10^{-5} \text{ S/cm}^2$ para a amostra DNA -2% PEDOT:PSS, em temperatura ambiente e diminuíram com o aumento de porcentagem de PEDOT:PSS. Dos difratogramas de raios-X observou-se um aumento da cristalinidade das amostras com a adição de PEDOT:PSS sendo o maior valor encontrado de 77,8% foi para a amostra de DNA-10% PEDOT:PSS. As DSSCs apresentaram a diminuição de eficiência solar após a introdução de membranas de DNA de 2,04% para 1,49% fenômeno explicado em termos de aumento de reflectância e rugosidade das amostras que dificultou o transporte de carga e recombinação do par redox do eletrólito nas células solares sensibilizadas por corante.

Palavra-chave: DNA, DNA-PEDOT:PSS, Impedância, DSSC

ABSTRACT

JAYME, C. C. **DNA AND DNA-PEDOT:PSS MEMBRANES FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS.** 2013. Pag. 104 Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

This paper presents results of preparation, characterization and application of DNA and DNA-PEDOT:PSS-based membranes as hole-carrier material (HTM) in dye-sensitized solar cells (DSSC). The UV-Vis analysis of the samples revealed 80% of transparency at 600 nm for the isolated DNA and 62% at 550 nm for DNA-2% PEDOT:PSS. The FTIR analysis of the samples showed characteristic peaks of both the DNA and PEDOT:PSS, confirming its incorporation into membranes. The results of DSC analysis revealed the presence of T_g at -67°C and its disappearance with the addition of PEDOT:PSS to the formulation of HTM. The TGA analysis showed increased stability of the samples with the addition of PEDOT:PSS reaching 200°C . All samples showed 19% of ashes at 900°C . The DNA-based membranes were also subjected to ionic conductivity measurements showing the highest value of $3.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^2$ at room temperature and of $0.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^2$ at 75°C for the isolated DNA. Samples of DNA-PEDOT:PSS showed conductivity value of $4.67 \times 10^{-5} \text{ S/cm}^2$ for DNA-2% PEDOT:PSS sample at room temperature which decreased with increasing percentage of PEDOT:PSS. X-ray diffraction revealed an increase of the crystallinity of the samples with the addition of PEDOT:PSS and the highest value found was 77.8% for the sample of DNA-10% PEDOT:PSS. The DSSCs showed a reduction of solar efficiency from 2.04% to 1.49% after the introduction of DNA-based membranes. This phenomenon was explained in terms of increased reflectance and surface roughness of the samples that difficult the transport and recombination of charge carrier species.

Keyword: DNA, DNA-PEDOT:PSS membranes, Impedance, DSSC

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. Esquema de montagem e componentes de uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 /corante (DSSC)	32
Figura 2. Representação esquemática e reações envolvidas no processo de conversão fotoeletroquímica de TiO_2 de uma DSSC.....	33
Figura 3. Bases nitrogenadas do DNA adenina (A), citosina (C), guanina (G) e timina (T)	35
Figura 4. Estrutura da dupla hélice do DNA (esquerda) e corte transversal da molécula do DNA (direita)	36
Figura 5. Estrutura de PEDOT:PSS.....	37
Figura 6. Estrutura química do poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicil éter	39
Figura 7. Ilustração das etapas de preparação das membranas a base de DNA	42
Figura 8. Esquema de preparação das células solares, DSSC	45
Figura 9. Vidro FTO após a aplicação da pasta de TiO_2 por <i>doctor blading</i>	45
Figura 10. Corte efetuado no vidro/FTO após a sinterização da pasta de TiO_2	46
Figura 11. Ajuste da área ativa da célula solar	46
Figura 12. Célula solar após a colocação da camada de platina, pronta para a medição de eficiência.....	47
Figura 13. Imagem da célula utilizada na realização da análise por espectroscopia de impedância eletroquímica	48
Figura 14. Imagem da célula de medida dentro do forno durante as análise por espectroscopia de impedância eletroquímica.....	49

Figura 15. Diagrama de Nyquist das membranas de: DNA em todas as faixas de temperaturas entre ambiente e 90°C	56
Figura 16. Diagrama de Nyquist das membranas de: DNA - 2% PEDOT:PSS em todas as faixas de temperaturas entre ambiente e 70°C	56
Figura 17. Diagrama de Nyquist das membranas de: DNA - 5% PEDOT:PSS em todas as faixas de temperaturas entre ambiente e 80°C	57
Figura 18. Diagrama de Nyquist das membranas de: DNA - 7% PEDOT:PSS em todas as faixas de temperaturas entre ambiente e 85°C	57
Figura 19. Diagrama de Nyquist das membranas de: DNA - 10% PEDOT:PSS em todas as faixas de temperaturas entre ambiente e 90°C	58
Figura 20. Logaritmo da condutividade iônica em função da temperatura para o filme de DNA isolado	58
Figura 21. Logaritmo da condutividade iônica em função da temperatura para o filme de DNA - 2% PEDOT:PSS	59
Figura 22. Logaritmo da condutividade iônica em função da temperatura para o filme de DNA - 5% PEDOT:PSS	59
Figura 23. Logaritmo da condutividade iônica em função da temperatura para o filme de DNA - 7% PEDOT:PSS	60
Figura 24. Logaritmo da condutividade iônica em função da temperatura para o filme de DNA - 10% PEDOT:PSS	60
Figura 25. Logaritmo da condutividade iônica em função da temperatura para os filme de DNA(■), DNA - 2% PEDOT:PSS (●), DNA - 5% PEDOT:PSS (▲), DNA - 7% PEDOT:PSS (▼) e DNA - 10% PEDOT:PSS (◄)	61
Figura 26. Curva de DSC da membrana de DNA Ogata isolado, primeira corrida ..	63

Figura 27. Curvas de DSC das membranas , DNA - 2% PEDOT:PSS (—), DNA - 5% PEDOT:PSS (—), DNA - 7% PEDOT:PSS (—) e DNA - 10% PEDOT:PSS (—)64

Figura 28. Segunda corrida das curvas de DSC das amostras DNA isolado (—), DNA - 2% PEDOT:PSS (—), DNA - 5% PEDOT:PSS (—), DNA - 7% PEDOT:PSS (—) e DNA - 10% PEDOT:PSS (—)65

Figura 29. Curvas termogravimétricas para os filmes de DNA (—), DNA - 2% PEDOT:PSS (—), DNA - 5% PEDOT:PSS (—), DNA - 7% PEDOT:PSS (—) e DNA - 10% PEDOT:PSS (—).....66

Figura 30. Espectro de UV-Vis das amostras líquidas de DNA (—), DNA - 2% PEDOT:PSS (—), DNA - 5% PEDOT:PSS (—), DNA - 7% PEDOT:PSS (—) e DNA - 10% PEDOT:PSS (—).....67

Figura 31. Espectros no infravermelho das amostras dos filmes de PEDOT:PSS (—), DNA isolado (—) e DNA - PEDOT:PSS (—)69

Figura 32. Difratoograma e deconvolução do filme de DNA isolado71

Figura 33. Difratoograma e deconvolução do filme de DNA -2% PEDOPT:PSS72

Figura 34. Difratoograma e deconvolução do filme de DNA -5% PEDOPT:PSS73

Figura 35. Difratoograma e deconvolução do filme de DNA -7% PEDOPT:PSS74

Figura 36. Difratoograma e deconvolução do filme de DNA -10% PEDOPT:PSS75

Figura 37. Curvas I versus V de DSSC com a configuração TiO_2 /corante com eletrólito polimérico P(EO-EM) - contendo DNA, DNA- 2%PEDOT, DNA- 5%PEDOT, DNA- 7%PEDOT, DNA- 10%PEDOT78

Figura 38 – Curvas I versus V de células: branco, com DNA-Ogata, DNA-Ogata-5% PEDOT:PSS, DNA-Aldrich e DNA-Aldrich-5%-PEDOT:PSS.80

- Figura 39.** Espectros de refletância de vidro /FTO/TiO₂ e vidro/FTO/TiO₂/DNA com o DNA depositado por *spin-coating*81
- Figura 40.** Espectros de refletância de vidro /FTO/TiO₂ e vidro/FTO/TiO₂/DNA com o DNA depositado por imersão82
- Figura 41.** Espectros de vidro /FTO/TiO₂ e vidro/FTO/TiO₂/DNA com o DNA depositado por *spin-coating*82
- Figura 42.** Imagens de AFM (A) vidro/FTO com 10,1 µm, (B) vidro/FTO 49,5 µm84
- Figura 43.** Imagens de AFM (A) vidro/FTO/TiO₂ com 10,2 µm, (B) vidro/FTO/TiO₂ com 49,5 µm85
- Figura 44.** Imagens de AFM (A) vidro FTO/ TiO₂/ DNA-Ogata com 10,3 µm, (B) vidro FTO/ TiO₂/ DNA-Ogata com 49,5 µm. DNA depositado por *spin-coating*.....87
- Figura 45.** Imagens de AFM (A) vidro FTO/ TiO₂/ DNA-Ogata com 10 µm, (B) vidro FTO/ TiO₂/ DNA-Ogata com 50 µm. DNA depositado por imersão.....88
- Figura 46.** Imagens de AFM (A) vidro FTO / TiO₂/ DNA-Ogata com 10,4 µm, (B) vidro FTO/ TiO₂/ DNA-Ogata com 49,5 µm. DNA depositado por *casting*.....90
- Figura 47.** Imagens de AFM (A) vidro FTO/ TiO₂/ DNA-Aldrich com 10,3 µm, (B) vidro FTO/ TiO₂/DNA-Aldrich com 50 µm. DNA depositado por *spin-coating*.....91
- Figura 48.** Imagem de AFM (A) vidro FTO/ TiO₂/ DNA-Aldrich com 9,96 µm, (B) vidro FTO/ TiO₂/ DNA-Aldrich com 50 µm . DNA depositado por imersão93
- Figura 49.** Imagem de AFM (A) vidro FTO/ TiO₂ / DNA-Aldrich com 9,96 µm, (B) vidro FTO/ TiO₂/ DNA-Aldrich com 49,5 µm. DNA depositado por *casting*94

LISTA DE TABELAS.

Tabela 1. Valores de condutividade iônica para as amostras de DNA Isolado, DNA - 2% PEDOT:PSS, DNA - 5% PEDOT:PSS, DNA - 7% PEDOT:PSS e DNA - 10% PEDOT:PSS a temperaturas de 25°C e 75 °C62

Tabela 2. Valores de transmitância obtidos para as amostras de membranas de DNA, DNA - 2% PEDOT:PSS, DNA - 5% PEDOT:PSS, DNA - 7% PEDOT:PSS e - 10% PEDOT:PSS em 400 nm e 700 nm, região do visível68

Tabela 3. Valores de espessura para as amostras de DNA e DNA-PEDOT:PSS.....68

Tabela 4. Parâmetros das células fotoeletroquímicas; potência máxima (P_{max}), densidade de corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η), sob intensidade de luz 100 mW/cm²76

Tabela 5. Parâmetros das células fotoeletroquímicas; potência máxima (P_{max}), densidade de corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η), sob intensidade de luz 100 mW/cm²77

Tabela 6. Parâmetros das células fotoeletroquímicas; potência máxima (P_{max}), densidade de corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η), sob intensidade de luz 100 mW/cm²79

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.

ECDs: dispositivos eletrocromicos

ITO: óxido de estanho dopado com índio

FTO: óxido de estanho dopado com flúor

CT: condutor transparente

CE: filme eletrocromico

CI: condutor iônico

SPE: eletrólitos sólidos poliméricos

PEO: poli(óxido de etileno)

DSSC: células solares sensibilizada por corante

DNA: ácido desoxirribonucléico

OLEDs: diodos emissores de luz

PEDOT: poli(etileno dioxitiofeno)

PEDOT:PSS: poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(estireno sulfonato)

HTM: Materiais transportadores de buracos

GBL: γ -butilolactona

P(EO/EM): poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicil éter)

(EO): óxido do etileno

(PEG): poli(etilenoglicol)

PVC: poli(cloreto de vinila)

BG: Band-gap

BC: Banda de condução

BV: Banda de valência

SC: Semicondutor

Sumário

1. INTRODUÇÃO	27
1.1 Energia	27
1.2 Células fotovoltaicas- Histórico	28
1.3 Células solares	29
1.4 Células solares de TiO_2 / corante	31
1.5 Materiais transportadores de buracos (HTM)	33
1.6 Introdução ao DNA	34
1.7 PEDOT: PSS	36
1.8 Eletrólito polimérico utilizado nesse trabalho	38
2. OBJETIVO	40
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
3.1 Materiais e Métodos	41
3.1.1 Preparação das soluções formadoras de membranas a base de DNA	41
3.1.2 Preparação do eletrólito polimérico gel	42
3.1.3 Preparação da pasta de TiO_2	42
3.1.4 Preparação das células solares	43
3.1.5 Aplicação das amostras condutoras de buracos nas células solares	43
3.1.6 Ajuste da área da célula solar e medida das curvas $I \times V$	44
3.2 Caracterizações das amostras	47
3.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	47
3.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	50
3.2.3 Termogravimetria (TGA)	51
3.2.4 Espectroscopia no Ultravioleta-visível (UV-Vis)	51
3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	52
3.2.6 Difração de Raios-X	53
3.2.7 Caracterizações das Células Solares	53
3.2.8 Microscopia de Força Atômica	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	55
4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	63
4.3 Análises Termogravimétricas (TG)	65

4.4	Análises UV-Vis.....	67
4.5	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	69
4.6	Difração de Raios-X	70
4.7	Células solares com DNA.....	75
4.7.1	Deposição do HTM a base de DNA por <i>casting</i>	75
4.7.2	Deposição do HTM a base de DNA por <i>spin-coating</i>	77
4.7.3	Deposição do HTM a base de DNA por imersão.....	78
4.8	Análises por Refletância.	80
4.9	Estudo da interação entre o DNA e a camada de TiO ₂	83
5.	CONCLUSÃO	96
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

• INTRODUÇÃO

1.1 Energia

Na atual situação ambiental e econômica que o mundo passa, fatores como esgotamento dos combustíveis fósseis e as alterações climáticas ocasionadas pela queima dos mesmos causam diversos danos ambientais, como por exemplo o efeito estufa. Nesse sentido a sociedade e os pesquisadores buscam sanar os problemas decorrentes da utilização dos combustíveis fósseis com o desenvolvimento de fontes de energia ambientalmente mais limpas e economicamente viáveis.

Em 2010 a Agencia Internacional de Energia (AIE) informou que o consumo mundial de petróleo para 2010 e 2011, aumentou de aproximadamente 1,8 milhões de barris o que é equivalente a de 86,6 milhões de barris de petróleo por dia¹.

Em grande parte do mundo a energia ainda depende de fontes não renováveis. Segundo os dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), no Brasil 52,8% da energia produzida vêm de petróleo e derivados (37,8%), gás natural (37,8%), carvão mineral e derivados (4,8%) e urânio e derivados (1,4%). Os restantes 47,2 % são produzidas por fontes renováveis².

Com essa situação de limitação de recursos provenientes dos combustíveis fósseis e todas as desvantagens ambientais que seu uso acarreta impulsionaram-se pesquisas no sentido do desenvolvimento de combustíveis renováveis e ambientalmente limpos com custo-benefício atrativos.

No contexto das energias renováveis destaca-se a energia solar, i.e., gerada pelo sol. O sol fornece anualmente, para a atmosfera terrestre, $1,5 \times 10^{18}$ kWh de energia. Trata-se de um valor considerável, correspondendo a 10.000 vezes o consumo mundial de energia neste período. Este fato vem indicar que, além de ser responsável pela manutenção da vida na Terra, a radiação solar constitui-se numa inesgotável fonte energética, em termos da vida terrestre, havendo um enorme potencial de sua utilização por meio de sistemas de captação e conversão em outra forma de energia como térmica ou elétrica³. Portanto, essa energia além de ser a fonte de calor e de luz começou ser estudada como uma das alternativas energéticas mais promissoras para enfrentarmos os desafios desse milênio⁴.

1.2 Células fotovoltaicas- Histórico

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez em 1839 por Edmond Becquerel enquanto ele estudava o comportamento de sólidos em soluções eletrolíticas. Ele observou que as placas metálicas imersas em um eletrólito adequado (não se sabe que eletrólito ele usou) e expostas a luz, produziam uma pequena voltagem e corrente elétricas, entretanto por mais de três décadas ninguém soube a real origem desse fenômeno ⁵.

Mais tarde, em 1877, dois inventores norte americanos, W. G. Adams e R. E. Day utilizaram as propriedades fotocondutoras do selênio para desenvolver o primeiro dispositivo sólido de produção de eletricidade a partir da energia solar ⁶. Constituíam-se de um filme de selênio depositado sobre um substrato de ferro e com um filme secundário de ouro, semitransparente. Apesar da baixa eficiência de conversão observada, na ordem de 0,5% no final do século XIX, o engenheiro alemão Werner Siemens comercializou células de selênio como fotômetros para as máquinas fotográficas.

Em 1954 Gordon Pearson e Darryl Chapin, nos laboratórios da Bell, relataram 6% de eficiência de conversão da energia solar utilizando célula de silício monocristalino. Esses novos parâmetros de eficiência impulsionaram ainda mais a pesquisa e o desenvolvimento de microeletrônica⁷.

Quatro anos depois, em 1958, a eficiência de conversão para uma célula solar de silício monocristalino atingia 15% em condições de luminosidade terrestre⁸. A primeira aplicação das células solares foi realizada em Americus, no estado da Georgia, para alimentar uma rede telefônica local⁸. Contudo, logo foi observado o seu elevado custo de fabricação em relação ao benefício impedindo, desta maneira a sua aplicação em larga escala. Entretanto essa desvantagem foi contornada viabilizando algumas outras aplicações específicas, como por exemplo, a produção de eletricidade no espaço.

Assim, as primeiras aplicações no espaço foram efetuadas na forma de fonte alternativa de energia para os satélites, que usavam como fonte principal de energia as pilhas químicas. A pesquisa bibliográfica revelou que o primeiro satélite a utilizar o painel solar foi o Vanguard I, lançado em março de 1958. Após 20 dias em órbita a pilha química falhou e começou-se a utilizar o painel solar que funcionou muito além das expectativas mantendo o Vanguard I em operação por mais seis anos⁸.

A utilização das células solares a fim de levar energia a lugares isolados e a corrida espacial travada entre Estados Unidos e a União Soviética durante a “guerra fria”,

foi outra possibilidade do seu uso que deu um impulso no desenvolvimento e inovação desses sistemas. Essas aplicações espaciais e militares com o passar dos anos promoveram uma significativa melhoria da relação custo-benefício viabilizando de novo as pesquisas científicas sobre o aproveitamento da energia solar.

Atualmente, há um grande incentivo para a pesquisa das células solares, resultando em sistemas cada vez mais eficientes. Como resultado disso, há células de silício monocristalino utilizados para aquecedores, ou como módulos solares residenciais populares⁹.

1.3 Células solares

Células solares são dispositivos caracterizados pela sua capacidade de converter energia solar em energia elétrica. Atualmente o desenvolvimento das células solares surge como forte vertente para o aproveitamento das energias-renováveis, pelo fato de durante o uso a emissão de poluentes é ínfima.

As células solares aproveitam um fenômeno chamado de efeito fotovoltaico que é explicado pela habilidade de materiais semicondutores converterem a luz diretamente em eletricidade. Nesse processo de conversão a luz incidente que atinge a superfície do semicondutor (SC) cria portadores de cargas que são transportados e separados pela estrutura do dispositivo (célula solar) produzindo a corrente elétrica⁷.

O efeito fotovoltaico ocorre em materiais semicondutores, que possuem bandas de energia, sendo uma ocupada pelos elétrons (banda de valência) e de outra parcialmente ocupada pelos elétrons (banda de condução), separadas por uma fenda chamada de *band gap* (BG). Um semicondutor caracteriza-se pela presença de elétrons com energias distintas na banda de valência (BV) e na banda de condução (BC) separadas pela BG, que é uma banda proibida de energia, mas dependendo da sua energia passível de ser ultrapassada pelos elétrons no sentido de sua movimentação entre a banda de valência e a banda de condução³⁻⁸.

Os materiais semicondutores para as células solares devem apresentar a energia de *band gap* entre 1,1 e 1,7 eV para uma conversão mais eficiente da energia solar em elétrica, afim de absorver a maior faixa de luz do espectro solar⁷.

Os semicondutores mais comumente utilizados são silício amorfo, silício policristalino ou microcristalino e telureto de cádmio, entre outros. Contudo, o mais estudado e utilizado é o silício, por apresentar abundância em comparação aos demais e

uma boa eficiência de conversão de luz solar. O silício possui quatro elétrons que podem participar de ligações, resultando em formação de uma rede cristalina.

A dopagem do silício consiste em adicionar ao silício átomos com o excesso ou a falta de elétrons na camada de valência em relação ao átomo de silício. Se forem adicionados átomos com cinco elétrons de ligação, como por exemplo, o fósforo, assim haverá um elétron fracamente ligado para cada átomo de fósforo. Consequentemente, com a pouca energia esse elétron poderá se deslocar para a banda de condução. O fósforo então é denominado dopante doador de elétrons, ou do tipo-*n*. O propósito da dopagem do tipo-*n* é de produzir abundância de elétrons livres no material, portanto usa-se geralmente os elementos do grupo VA da tabela periódica como, por exemplo, fósforo (P), arsênico (As) ou antimônio (Sb).

Por outro lado, se adicionar átomos com três elétrons, como o boro, haverá um déficit de elétrons para preencher as ligações dos átomos de silício da rede cristalina. Essa ausência de elétrons é denominada vacância, consequentemente com pouca energia é possível preencher essa vacância usando elétron de átomo vizinho e, consequentemente promover o deslocamento de um buraco. Assim sendo, o boro é um dopante receptor de elétrons, denominado dopante do tipo-*p*. A ideia da dopagem do tipo-*p* é criação de lacunas sobressalentes, e por isso se usa normalmente elementos com três elétrons na camada de valência.

O efeito fotovoltaico ocorre na junção entre o semicondutor do tipo *p* e o semicondutor do tipo *n*, denominada junção *p-n*. Quando esses semicondutores estão separados, existe uma concentração maior de elétrons no SC do tipo *n* em comparação ao SC do tipo *p*. Este por sua vez apresenta uma maior concentração de buracos. Ao colocar os dois semicondutores em contato essa desigualdade de concentração eletrônica é minimizada. Para diminuir este gradiente os elétrons difundem para o SC do tipo *p* e buracos difundem para o SC do tipo *n*, originando uma carga positiva no SC do tipo *n* e uma carga negativa no SC do tipo *p*. O resultado é a formação de uma dupla camada carregada nos dois lados da interface chamada de região de carga espacial. O campo elétrico estabelecido pela região de carga espacial é caracterizado por modificar as bandas e pela diferença de potencial (V_B). A intensidade desse campo depende do nível de dopagem e outras características do sistema⁷. Consequentemente, o funcionamento da célula solar se dá quando os fótons emitidos pela luz solar possuem energia igual ou superior ao *band gap* das bandas. Assim, esses fótons podem excitar os elétrons da banda de valência e promoverem sua ida para a banda de condução, gerando a corrente elétrica.

1.4 Células solares de TiO₂/corante

Com o intuito de se reduzir os preços das células solares de silício, houve um grande impulso em pesquisas sobre novos materiais e novos tipos de células solares. Nesse sentido, em 1991 surgiram as células solares de TiO₂ nanocristalino sensibilizado por corante, chamadas de DSSC (*Dye Sensitized Solar Cells*) e desenvolvidas por Michael Grätzel, da Universidade de Lausanne na Suíça. As DSSC proporcionam uma alternativa economicamente viável e também apresentam algumas vantagens em comparação as células solares a base de silício. Dento dessas vantagens podem ser destacadas:

- A possibilidade da construção de módulos transparentes, assim sendo podendo ser aplicados em janelas⁷;
- Melhor aproveitamento sobre uma maior faixa de luminosidade, devido à habilidade do corante de absorver a radiação na região do visível até o infravermelho próximo⁷;
- Possibilidade de operar em uma faixa de até 70°C, enquanto as células a base de silício tem sua eficiência reduzida com o aumento da temperatura⁷;
- Serem preparadas a partir de materiais de baixa e media pureza o que melhora a relação custo/benefício em relação às células de silício⁷;

As células solares sensibilizadas por corante⁷, também conhecidas na literatura como células de Grätzel¹⁰ são caracterizadas por conter uma superfície microporosa de TiO₂, que é um semicondutor com um grande *band gap* de 3,2 eV depositado sobre o vidro condutor transparente (ITO; *indium tin oxide*). Nesse tipo de célula solar a camada de nanopartículas de TiO₂ está ligada as moléculas do corante e separada do contra eletrodo como, por exemplo Pt⁹ por um eletrólito contendo um par redox (I/I₃⁻). As DSSC estão construídas na forma de sanduiche conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1. Esquema de montagem e componentes de uma célula fotoeletroquímica de TiO_2 /corante (DSSC).

O TiO_2 é o semicondutor mais estudado no desenvolvimento de DSSC devido à estabilidade química a longo prazo, baixo custo de obtenção e não toxicidade¹¹. Contudo, seu *band gap* é elevado e sua absorção da luz na região do visível muito pequena, portanto foi necessária a utilização do corante chamado também de sensibilizador. A função do corante no DSSC é de absorver uma parte da luz visível ajudando na injeção de elétrons na banda de condução do semicondutor¹². Esse processo eletroquímico é regenerativo, com a perda de parte da energia produzida através de recombinação de cargas³.

Além do TiO_2 , dentre os semicondutores economicamente viáveis deve-se destacar o dióxido de estanho (SnO_2) com *band gap* de 3,7 eV e o óxido de zinco (ZnO) com *band gap* de 3,5 eV. Porém, o uso desses semicondutores é dificultado devido ao alto valor de *band gap*, limitando o aproveitamento da luz solar por absorverem somente na região do ultravioleta. Além desses, também começou ser investigado o trióxido de tungstênio (WO_3) com *band gap* de 2,5 eV.

O funcionamento básico de uma DSSC é descrito pela passagem da luz solar através do substrato de vidro, atingindo o corante adsorvido na superfície da camada de TiO_2 . O TiO_2 absorve apenas uma pequena fração de fótons provenientes da região do UV da luz solar. Os fótons que atingem o corante e tem a energia suficiente para serem absorvidos, criam um estado excitado no corante, de onde um elétron pode ser ejetado e ir diretamente para a banda de condução do TiO_2 . O elétron então se difunde através do TiO_2 até o catodo. Devido à perda do elétron a molécula de corante se decompõe, mas em seguida é regenerada por um elétron proveniente do ion iodeto (I^-) presente na formulação

do eletrólito, que é oxidado ao íon triiodeto (I_3^-). O triiodeto recupera seu elétron perdido através da sua difusão até o catodo, onde o contra eletrodo (Pt) reintroduz o elétron após este fluir através do circuito externo. Esse processo está ilustrado na Figura 2^{10, 13, 14, 15, 16}.

Figura 2. Representação esquemática e reações envolvidas no processo de conversão fotoeletroquímica de uma DSSC. Adaptado da referência 10.

Ao absorver a luz ocorre a injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 , posteriormente esses elétrons são transportados até o substrato condutor e coletados pelo circuito externo.

Atualmente as DSSCs podem atingir eficiência de até 11%. Apesar de bons resultados de eficiência obtidos com as DSSC existem problemas na sua utilização devido ao uso de eletrólitos líquidos. Assim, a selagem ou evaporação do solvente do eletrólito são grandes desvantagens, impedido a sua aplicação em larga escala¹⁴. A substituição do eletrólito líquido por um sólido ou gel tem sido, portanto amplamente estudada.

1.5 Materiais transportadores de buracos (HTM)

A princípio, materiais com comportamento de semicondutor do tipo p , que

basicamente é um semicondutor dopado com certo tipo de composto, normalmente trivalente, isto é, com três elétrons na camada de valência, para aumentar o número de portadores de carga livres, podem ser usados em DSSCs como materiais transportadores de buracos (HTM). Esses compostos podem ser o CuI e o CuSCN, ou sólidos orgânicos baseados em derivados de triarilaminas¹⁷. Materiais poliméricos condutivos como, por exemplo, polianilina, as ftalocianinas de níquel e cobre e o PEDOT:PSS (poli(etilenodioxítiofeno):poli(estirenosulfonato)), atualmente vem sendo estudados por serem conhecidos como camadas transportadoras de buracos (HTM) devido as suas propriedades condutoras¹⁸.

Comumente materiais transportadores de buracos são utilizados em células solares que utilizam eletrólitos sólidos, o HTM forma contato ôhmico com o vidro condutor transparente FTO (óxido de estânio dopado com flúor), o que resulta na recombinação dos transportadores de carga nessa interface, diminuindo a eficiência solar¹⁹. O HTM surgiu como uma possibilidade de redução do uso de eletrólitos líquidos, na tentativa de equiparar a eficiência de um eletrólito sólido ao líquido. Aplicação de HTM em DSSCs com os eletrólitos líquidos tem por intuito aumentar a eficiência dessas células solares.

Apesar da utilização dos materiais transportadores de buracos, a eficiência encontrada em células solares com eletrólitos sólidos é inferior das células que utilizam eletrólitos líquidos, em media de 8%. A explicação para isso é que os eletrólitos líquidos apresentam um melhor contato com o TiO_2 ²⁰.

Em relação ao HTM utilizado o mesmo não deve absorver luz na região de absorção do corante, deve ser capaz de penetrar nos poros das partículas nanométricas de óxido de titânio e formar um bom contato com o corante adsorvido, sem dessorver ou degradar ele. Seu orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) deve estar em um nível energético superior ao estado fundamental do corante, pois ele tem de ser capaz de aceitar a transferência de buracos por parte do corante oxidado.

O presente trabalho tem por intuito estudar o uso do HTM junto com o eletrólito gel polimérico a fim de observar o funcionamento da célula solar nessa nova configuração e ainda como tentativa de aumentar a sua eficiência.

1.6 DNA

O ácido desoxirribonucléico (DNA) é conhecido como a molécula que carrega as

informações genéticas de todos os organismos vivos. É considerada uma macromolécula formada por nucleotídeos, ligados entre si por uma ligação covalente chamada de ligação fosfodiéster²¹. Cada nucleotídeo é constituído de um açúcar 2-desoxirribose, um grupo fosfato e uma base nitrogenada.

Em abril de 1953, James D. Watson (biólogo) e Francis Crick (físico) tiveram seu trabalho publicado na revista *Nature* onde descreveram o entrelaçamento de duas fitas de ácido desoxirribonucleico, denominado de dupla hélice da molécula de DNA, que é formado por seis componentes, uma molécula de açúcar, um grupamento fosfato e quatro bases nitrogenadas: adenina (A), citosina (C), guanina (G) e timina (T), como mostrado na Figura 3²². O conjunto formado por uma base nitrogenada, um açúcar e um fosfato tem o nome de nucleotídeo, sendo que três desses nucleotídeos formam um aminoácido. Os nucleotídeos estão agrupados em cadeias, pela união dos grupamentos fosfato, ligados ao carbono. As ligações das desoxirriboses, com os grupamentos fosfato são chamadas ligação fosforodiéster.

Figura 3. Bases nitrogenadas do DNA adenina (A), citosina (C), guanina (G) e timina (T).

Atualmente o DNA, atrai interesse por sua aplicação potencial na fotônica e no uso em diversos dispositivos eletrônicos. A molécula é abundante e pode ser encontrada como resíduo da indústria alimentícia, uma vez que faz parte de todos os organismos vivos²³.

Figura 4. Estrutura da dupla hélice do DNA (esquerda) e o corte transversal da molécula do DNA (direita). Fonte: Referência ²⁴

Em 1999 Fink e Schonenberger publicaram um artigo sobre o transporte de energia elétrica pelo DNA e concluíram que esse transporte pode ser tão eficiente quanto em um bom semicondutor²⁴. Desde então, a capacidade do DNA de transportar cargas tem sido muito debatida²⁵. Assim, os estudos focando as propriedades eletrônicas do DNA tiveram o início na década de noventa²⁴. A principal argumentação foi à possibilidade de obtenção de dispositivos eletrônicos ainda menores, mais rápidos e energeticamente mais eficientes do que atuais dispositivos eletrônicos com materiais semicondutores cerâmicos²⁶. Contudo, ao longo dos últimos anos foi observado que a condutividade do DNA depende de diversos fatores, tais como a sequência de bases, seu comprimento, a presença da fita dupla ou simples, a presença de água ou não, entre outros²⁷. Isso comprova a complexidade desta molécula, mas ao mesmo tempo seu potencial para outras aplicações, diversas das que a natureza reservou para ela. O exemplo disso são as membranas condutoras iônicas estudadas para aplicações em dispositivos eletrocromáticos e/ou ópticos^{28, 29}.

1.7 PEDOT:PSS

PEDOT é um polímero semicondutor que se torna condutor quando dopado com de poli(estireno sulfonato) (PSS) formando o PEDOT:PSS (Figura 5) ou quando dopado com outras moléculas³⁰. A grande vantagem do PEDOT:PSS é que forma uma dispersão coloidal aquosa, que é obtida pela adição do PSS na mistura de polimerização de PEDOT³¹. A solubilidade do PEDOT:PSS em água facilita a formação de filmes finos por diversas técnicas convencionais, como a fundição, *spin-coating* e métodos de revestimento por imersão. Por conseguinte, é aplicado pela AGFA[®] em larga escala como membrana antiestática uma vez que as partículas coloidais de PEDOT:PSS são carregadas negativamente e, portanto, quando distribuídas numa área de superfície específica podem interagir com ela. Além disso, há, também potencial de PEDOT:PSS para a aplicação como material na fabricação de eletrodo³².

PEDOT:PSS tem também uma característica bastante atrativa para aplicação em células solares que é sua elevada estabilidade térmica. Altamente condutor PEDOT:PSS foi usado como a camada amortecedora, baseada na suposição de que a transferência de carga rápida com resistência pequena seria útil para melhorar a eficiência da célula (η)³³,
34.

Nesse sentido o PEDOT:PSS é estudado como um possível condutor de buracos para aplicação em células solares.

Figura 5. Estrutura química de PEDOT:PSS.

A utilização do PEDOT:PSS como camada transportadora de buracos pode deixar a superfície da célula na região depositada mais homogênea e ainda reduzir a tensão de

operação aumentando o tempo de vida dos dispositivos. Também o PEDOT:PSS têm sido usado como camada condutora de buracos em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs; *Organic Light Emitting Diodes*) e dispositivos fotovoltaicos³⁵.

O PEDOT:PSS ainda permite o aumento da injeção de carga no ânodo³⁶ e, assim, desempenha um papel importante no aumento da corrente de curto-circuito da célula e o seu fator de preenchimento.

1.8 Eletrólito polimérico gel

Como discutido no item 1.4 as células solares são dispositivos eletroquímicos, portanto necessitam de eletrólitos para o seu funcionamento. Os melhores eletrólitos são líquidos, mas estes apresentam problemas de vazamento ou evaporação, caso o dispositivo quebre. Assim, há uma tendência de substituição dos eletrólitos líquidos por géis ou sólidos diminuindo os riscos de seu vazamento, evaporação e consequente perda, corrosão e ou contaminação do ambiente.

No presente trabalho utilizou-se como matiz polimérica para a preparação do eletrólito gel, o poli(óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi) etil glicil éter) P(EO/EM) sintetizado por meio da copolimerização por coordenação aniônica do óxido do etileno (EO) com 2-(2-metoxietoxi) etil glicil éter³⁷. A matriz foi fornecida ao Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar/LNES- UNICAMP pela empresa japonesa Daiso.

Uma importante propriedade do P(EO/EM) é a baixa cristalinidade e baixa temperatura de transição vítrea (T_g), menor que -60°C . Essa baixa T_g indica que em temperatura ambiente a cadeia polimérica apresenta movimentos segmentais necessários para promover a condução iônica no meio³⁸ tornando assim o P(EO/EM) um promissor material a ser utilizado na fabricação de eletrólitos após a adição do sal.

Apesar do P(EO/EM) apresentar essas características interessantes a sua condutividade quando misturado com um sal ainda é baixa limitando a sua aplicação direta em dispositivos fotoeletroquímicos. A fim de contornar essa limitação a incorporação de aditivos capazes de aumentar a condutividade iônica do eletrólito surge como uma solução viável. Nesse sentido o uso de γ -butilolactona (GBL) para a obtenção de eletrólitos é interessante devido a sua elevada constante dielétrica de 39 a 25°C . Isso possibilita modificar as propriedades elétricas do eletrólito aumentando a condutividade do sistema devido a dissolução de grandes quantidades de sal³⁹⁻⁴¹.

Figura 6. Estrutura química do poli(óxido de etileno-*co*-2-(2-metoxietoxi) etil glicil éter.

Fonte da referência⁴⁰.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivos gerais

Preparar, aplicar e caracterizar soluções a base de DNA e DNA-PEDOT:PSS como materiais condutores de buracos para aplicação em células solares sensibilizadas por corante.

2.2 Objetivos específicos

- I. Preparar e caracterizar as soluções e filmes poliméricos a base de DNA e deposição por *casting* das mesmas em placas de Petri para secagem, os filmes poliméricos serão caracterizados, EIS, DSC, TGA, FTIR, UV-Vis;
- II. Avaliar a eficiência das soluções e filmes poliméricos a base de DNA como material condutor de buracos em células solares sensibilizadas por corante;
- III. Estudo da interação entre o filme polimérico de DNA e a camada de TiO_2 da DSSC, por AFM e UV-Vis;

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – Materiais e Métodos

3.1.1- Preparação das soluções formadoras de membranas a base de DNA

1g de DNA na forma de sal de sódio e extraído do esperma de salmão (Ogata Research Laboratory, Chitose Institute of Technology, Japão ou Aldrich), ou na forma ácida (Aldrich®) foi dissolvido em 1000 mL de solução 1:1 água Milli-Q/etanol, por aproximadamente 72 horas. Todas as soluções foram preparadas na concentração de 1 g/mol. Após a completa dissolução dessa solução uma pequena alíquota era separada em recipientes de vidro hermeticamente lacrados e armazenados em temperatura ambiente. A outra porção da solução era depositada em placas de Petri para secagem por evaporação livre ou *casting*. A secagem completa e a formação da membrana ocorria aproximadamente após 72 horas a temperatura ambiente.

As amostras de DNA com PEDOT:PSS foram obtidas adicionando-se o PEDOT:PSS na solução do DNA, descrita acima. Variou-se a quantidade de PEDOT:PSS em relação a massa de DNA de 2%, 5%, 7% e 10%. As membranas foram obtidas seguindo o procedimento de obtenção de membranas de DNA. As etapas desse procedimento estão mostradas na Figura 7 onde as imagens mostram,

- (1) O DNA adquirido da Ogata Research Laboratory, Chitose Institute of Technology, Japão;
- (2) A adição de água Milli-Q/etanol a todas as soluções e no caso das amostras de DNA-PEDOT:PSS a adição do PEDOT:PSS; imagem mostra a dissolução do DNA num béquer.
- (3) A colocação de pequena quantidade da solução de DNA em placas de Petri para a evaporação livre (*casting*); imagem mostra a membrana em formação.
- (4) A retirada da membrana a base de DNA-PEDOT:PSS.

Figura 7. Ilustração das etapas de preparação das membranas a base de DNA.

3.1.2- Preparação do eletrólito polimérico gel

O poli(óxido de etileno-*co*-2-(2-metoxietoxi) etil glicil éter utilizado como a matriz polimérica para a preparação do eletrólito gel foi fornecida ao Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar/LNES- UNICAMP pela empresa japonesa Daiso.

A preparação do eletrólito gel foi feita através da dissolução completa de P(EO/EM) em acetona na proporção de 70% de γ -butirolactona em relação à massa do copolímero. A solução permaneceu sob agitação magnética em um frasco de vidro hermeticamente fechado por 24 horas. Após esse período adicionou-se 5% de LiI em relação à massa total, (massa do copolímero mais massa do aditivo GBL). Por fim, adicionou-se o iodo na concentração de 1:10 em relação a massa de LiI. Posteriormente a solução permaneceu lacrada por 72 horas antes do uso conforme descrito na referência³⁸.

3.1.3. Preparação da pasta de TiO_2

Adicionaram-se 4 g de TiO_2 , 1,6 g de poli(etilenoglicol) (PEG) a um almofariz e macerou-se até a obtenção de um sólido homogêneo e bem fino. Posteriormente com o auxílio de uma micropipeta adicionaram-se 6600 μL de acetilacetona. A partir deste ponto deve-se macerar a pasta lentamente a fim de não formar bolhas. Adicionou-se 6 μL de água destilada gradativamente até observar a formação de uma pasta mais viscosa, por fim adicionou-se o Triton-X[®] e macerou-se por mais alguns minutos, até se observar a total homogeneização da pasta. Por fim, adicionou-se a pasta em um recipiente hermeticamente fechado e deixou-se em agitação magnética por 24 horas antes do uso. A metodologia empregada para a preparação da pasta é a mesma como descrita na referência⁴². Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma Aldrich.

3.1.4. Preparação das células solares

O substrato condutor FTO (vidro/FTO; Hartford) foi lavado com água e sabão, e em seguida com a sequência de solventes: acetona, isopropanol, etanol e água destilada, mantendo-se 15 minutos em ultrassom em cada solvente. Os substratos foram então secos com um jato de N_2 seco e usados na montagem das células.

Uma, duas e três camadas de fitas adesivas (Scotch Magic Tape 3M[®] com espessura de 50 μm) foram colocadas previamente sobre o substrato condutor paralelamente a 0,8 cm de distância uma da outra para controlar a espessura dos filmes. O método empregado para o espalhamento da pasta é o método do bastão de vidro. Uma pequena quantidade da pasta de TiO_2 sintetizada foi então espalhada no vidro condutor. Após secos, os filmes de TiO_2 receberam tratamento térmico em 450 °C por 30 minutos com velocidade de aquecimento de 10 °C por minuto em forno EDG3P – S da EDG.

3.1.5 Aplicação das amostras condutoras de buracos nas células solares.

As soluções a base de DNA e DNA-PEDOT:PSS, inicialmente foram depositadas por *casting*. Aliquotas de aproximadamente 50 μL das soluções de DNA eram depositados sobre o TiO_2 com o auxílio de uma micropipeta e posteriormente recobertas com uma placa de Petri opaca por aproximadamente 2 minutos a fim de uma melhor sensibilização da camada de TiO_2 . Após a aplicação das amostras de DNA, os filmes de TiO_2 recoberto com o DNA foram imediatamente imersos em uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L do corante SG6 durante 18 horas, para a sua sensibilização. O corante SG6 por se

tratar de um corante patenteado foi gentilmente cedido pelos pesquisadores responsáveis, autores da referência⁴³. Em seguida, depositaram-se duas gotas do eletrólito gel polimérico a base de P(EO/EM) e por fim colocou-se o vidro/FTO recoberto com platina, afim desse servir como contra eletrodo da célula. O DSSC montado assim foi então submetido às medidas eletroquímicas.

As soluções a base de DNA foram depositadas sobre a camada de TiO₂ com três diferentes metodologias a primeira utilizada foi o *spin coating* (rotação) onde a deposição de DNA e DNA-PEDOT:PSS foi feita a partir de 50 µL das soluções de DNA a 2000 rpm por 60 s. Após a aplicação das amostras de DNA, os filmes de TiO₂-DNA foram imediatamente imersos em uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L do corante SG6 durante 18 horas, período durante o qual eram recobertos com uma monocamada do corante. Posteriormente, depositaram-se duas gotas do eletrólito gel polimérico a base de P(EO/EM) e por fim colocou-se o vidro FTO recoberto com platina, afim desse servir como contra eletrodo da célula. A DSSC montada assim foi então submetida às medidas eletroquímicas.

O segundo método consistiu em colocar sobre o vidro/FTO com a camada de TiO₂ já depositado em imersão uma pequena quantidade das soluções a base de DNA e DNA-PEDOT:PSS por aproximadamente 20 min. Em seguida os filmes de TiO₂-DNA foram imediatamente imersas em uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L do corante SG6 por 18 horas. Depois se depositou duas gotas do eletrólito gel polimérico a base de P(EO/EM) e por fim colocando-se o vidro FTO recoberto com platina, afim desse servir como contra eletrodo da célula. A DSSC montada assim foi então submetida às medidas eletroquímicas.

3.1.6 Ajuste da área da célula solar e medida das curvas IxV

Os filmes de TiO₂ sensibilizados tiveram sua área ativa ajustada de forma que todas as células fabricadas tiveram área ativa de 0,25 cm². A célula foi então montada em “sanduiche” com o contra eletrodo transparente de platina utilizando filme de PVC como espaçador (espessura de 30 µm). Todo o processo de preparação das células solares é explicitado na Figura 8 onde as etapas do processo mostram:

- (A) - Vidro/FTO;
- (B) - Uma, duas e três camadas de fitas adesivas (Scotch Magic Tape 3M).
- (C) - Corte do substrato com auxilio de uma ponta de diamante, após o processo

de sinterização e a deposição das amostras condutoras de buracos (HTM).

(D) - Imersão dos filmes de TiO_2 -DNA em uma solução do corante SG6.

(E) - Ajuste da área até $0,25 \text{ cm}^2$ dos filmes de TiO_2 sensibilizados.

(F) - Aplicação de duas gotas do eletrólito gel polimérico a base de P(EO/EM).

Figura 8. Esquema de preparação das células solares, DSSC.

As Figuras 9-12 mostram os resultados dos procedimentos mostrados na Figura 8.

Figura 9. Vidro/FTO após a aplicação da pasta de TiO_2 por *doctor blading*.

Figura 10. Corte efetuado no vidro/FTO após a sinterização da pasta de TiO_2 .

Figura 11. Ajuste da área ativa da célula solar.

Figura 12. Célula solar após a colocação da camada de platina, pronta para a medição de eficiência.

3.2 Caracterizações das amostras

3.2.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

De uma maneira geral, a EIE consiste em colocar a amostra do material sob investigação entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e registrar valores de impedância. Vários tipos de estímulo podem ser considerados, no entanto o mais comum ou o procedimento padrão é utilizar uma tensão alternada e medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com a amostra do material e os dois eletrodos⁴⁴.

O sistema de medidas usado neste trabalho consistiu em um forno e uma célula onde a amostra foi prensada entre dois eletrodos do aço inoxidáveis que estavam contidos dentro de um cilindro de Teflon[®], conforme observado nas Figuras 13 e 14. O contato elétrico inferior possui uma haste de aço inox onde está soldado um fio. O contato elétrico

superior possui uma haste de aço inoxidável vazada. Ambos os contatos elétricos e a mostra ficaram num compartimento isolado do ambiente e sob a pressão reduzida. Um termopar foi colocado dentro da haste superior (perto da amostra), no interior do cilindro, permitindo a leitura direta da temperatura do sistema (Figura 13). Os eletrodos possuem um diâmetro de 15 mm. O aquecimento da célula da temperatura ambiente até 90°C foi realizado com auxílio de um forno EDG 5P (Figura 14)⁴⁴.

Figura 13. Imagem da célula utilizada na realização da análise por espectroscopia de impedância eletroquímica.

Figura 14. Imagem da célula de medida de impedância eletroquímica dentro do forno.

O diagrama de impedância foi obtido através do equipamento Solatron modelo SI 1260, em um intervalo de frequência de 0,1 Hz até 10^7 Hz, com voltagens aplicadas em amplitude de 5 mV. As medidas foram realizadas sob pressão reduzida para evitar a influencia de umidade e uma melhor aderência do filme nos eletrodos de aço. Para efetuar-se o cálculo da resistência do eletrólito foi feita uma extrapolação do semicírculo do gráfico de impedâncias até o eixo x do gráfico de Nyquist. Considera-se um circuito equivalente do tipo RC//, para a extrapolação foi utilizado o ajuste efetuado pelo programa do equipamento Solartron modelo SI 1260. Obtendo o valor da resistência da amostra (R), é possível calcular a condutividade iônica da mesma, através da equação 1^{45, 46}.

$$\sigma = l / (R \cdot s) \quad (1)$$

Onde:

l - espessura do filme,

s - área superficial,

R - resistência do material.

3.2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de DSC permite determinar temperatura de fusão, decomposição e transição vítrea (T_g), além de fornecer dados sobre a estabilidade térmica de compostos.

Atualmente existem dois tipos de equipamentos que realizam a Calorimetria Diferencial de Varredura, um é denominado DSC de compensação e o outro DSC de fluxo de calor⁴⁷.

O modo de compensação de energia tem por princípio inicial manter o material de referência e a amostra a mesma temperatura mesmo estando em fornos separados. Os termopares posicionados nos fornos são responsáveis por detectarem as respectivas temperaturas e controlar o aquecimento de maneira que a temperatura dos dois fornos seja a mesma⁴⁶. Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico, conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura⁴⁸.

No caso do DSC por fluxo de calor apenas um forno é utilizado, sendo colocada a amostra e a referência sob o mesmo aquecimento apenas em placas (porta amostras) diferentes. Cada vez que a amostra reage um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina. Os dados na forma de potencial elétrico (μV) correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno devem aumentar linearmente e simetricamente. Assim, uma curva de potencial elétrico versus o temperatura pode ser obtida. Um gráfico da energia fornecida pelos aquecedores é formado, possibilitando quantificar as transformações uma vez que a compensação de calor é proporcional à energia envolvida na reação. A temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero pode ser encontrada usando DSC, como uma mudança endotérmica da linha de base⁴⁷.

Nas análises das amostras por DSC foram realizadas duas varreduras para cada amostra, com objetivo principal de verificar a temperatura de transição vítrea (T_g). A primeira corrida foi realizada da temperatura ambiente até 120 °C, a fim de observar os primeiros eventos térmicos, que ocorrem nessa faixa de temperatura além de eliminar a umidade, se ainda estava presente. Esta corrida foi feita a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. A segunda corrida foi realizada em um intervalo de temperatura de -120 °C até

250 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. A quantidade de amostra usada foi de 10 mg aproximadamente. Para esta análise foi utilizado um equipamento TA Instruments AUTO Q20, porta amostra de alumínio, atmosfera dinâmica de N₂ com fluxo de 10 mL/min.

3.2.3. Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é usada a fim de determinar as alterações da massa da amostra em função da temperatura ou de tempo a uma temperatura constante, usando uma microbalança. A aplicação típica desta técnica consiste na avaliação da estabilidade térmica e temperatura de decomposição. Durante as análises por TGA há um grande número de fatores que afetam a natureza e a precisão dos resultados, fatores como taxa de aquecimento do forno, geometria do porta amostras entre outros, ou ainda há uma dependência em relação as características da amostra como, quantidade, tamanho das partículas, condutividade térmica entre outros⁴⁹.

A principal função da análise termogravimétrica é a observação direta da perda da massa da amostra em função da temperatura, fornecendo dados sobre a estabilidade térmica e temperatura de degradação. As curvas de TGA são gráficos de porcentagem de massa versus temperatura. As análises foram realizadas no equipamento da TA Instruments, modelo Q20 com fluxo de nitrogênio de 30 mL/min, em uma faixa de temperatura de 30 a 980 °C com aquecimento de 20 °C/min e colocando-se a mostra em panela de platina.

3.2.4. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Espectrofotometria na região UV-Vis do espectro eletromagnético é uma das técnicas analíticas mais populares devido a sua simplicidade, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas⁵⁰. Os procedimentos envolvem medidas diretas de espécies que absorvem radiação, medidas após derivação química e acoplamento a diversas técnicas ou processos, como cromatografia, eletroforese e análises em fluxo. Além disso, constitui-se em uma importante ferramenta para determinação de parâmetros físico-químicos tais como constantes de equilíbrio e de velocidade de reações⁵¹.

A fim de se obter os valores de transmitância das membranas a base de DNA se fez necessário o uso da técnica de espectroscopia de UV-Vis-NIR, que opera em três faixas de luz, no ultravioleta de 190 a 400 nm, no visível de 400 a 800 nm e no infravermelho próximo de 800 a 2000 nm. Os espectros foram obtidos em solução, empregando-se os espectrômetros da marca Hewlett Packard, HITACHI modelo U-3501, Agilent Instruments ou Varian 5G. Já no uso das células solares para a análise de refletância utilizou-se um espectrofotômetro UV-Vis da marca Jasco, modelo 630-V.

3.2.5. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético permitindo observar as vibrações moleculares. A espectroscopia de infravermelho se baseia no fato de as ligações químicas das substâncias possuem vibrações específicas, com níveis de energias diferentes. Ao absorver a luz infravermelha a ligação pode vibrar de maneiras distintas sendo, basicamente do tipo de estiramento e deformação como o estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, torção (twist), balanço (wag) e rotação.

A análise vibracional de polímeros fornece informações sobre três importantes características estruturais: a) a composição química, b) a estrutura configuracional e conformacional, e, c) as forças interatômicas associadas às ligações de valência ou interações intermoleculares^{52, 53}.

A espectroscopia de reflexão total atenuada (ATR) utiliza o fenômeno da reflexão total, que permite a obtenção de espectros qualitativos de sólidos ou líquidos. Essa técnica baseia-se no fato do feixe de luz refletido internamente pela superfície de um meio transmissor penetra uma pequena distância além da superfície refletora e retorna ao meio transmissor durante o processo de reflexão. Os cristais usados na célula de ATR são feitos de materiais de baixa solubilidade em água e alto índice de refração como o seleneto de zinco (ZnSe)⁵³.

Os espectros de FTIR foram obtidos com um espectrofotômetro Nexus 4700 FTIR da Thermo Nicolet, usando a técnica de refletância total atenuada horizontal (ATR de contato) modelo Thunder Dome, através de um método de reflexão, com 32 repetições e leitura de 4000 a 750 cm^{-1} .

3.2.6. Difração de Raios X

A difração de raios-X (DRX) é comumente utilizada para determinação das fases cristalina e amorfa nos diversos compostos incluindo os poliméricos, de tamanho e perfeição dos cristais, orientação, ordem e empacotamento, e ainda para investigar arranjos atômicos ou moleculares através da interação da radiação eletromagnética com o cristal⁵⁴. Raios-X, é radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 0,5 e 2,5 Å, que é produzida quando elétrons com alta velocidade colidem com uma placa de metal liberando este tipo de radiação em todas as direções raios-X ao incidirem sobre os planos cristalográficos da amostra são difratados com determinado ângulo, que é definido pela forma e tamanho da cela cristalográfica do composto. A radiação incide na amostra em determinado ângulo, de maneira que se mede o ângulo formado entre os planos hkl, chamados de índices de Muller e a radiação incidente. Utiliza-se a Lei de Bragg (equação (2)) para correlacionar o comprimento de onda com o espaçamento interplanar e o ângulo de incidência como:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (2)$$

Na qual:

θ - Ângulo entre o raio incidido e os planos hkl (graus).

n - Ordem de difração.

λ - Comprimento de onda (nm).

d - Distância interplanar (nm).

As medidas de raios-X foram realizadas no IFSC-USP, em Difrátômetro Rigaku Rotaflex. Modelo RU200B, a potência $\mu = 40$ kV/20 mA e irradiação CuK_α com $\lambda = 1,540$ Å.

3.2.7. Caracterizações das Células Solares.

A montagem e caracterização dos protótipos de células solares com a adição dos HTM a base de DNA e DNA/PEDOT:PSS foram efetuados com a participação da Prof^a. Dr^a. Ana Flávia Nogueira, no Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar (LNES-UNICAMP). O banco ótico foi constituído de uma lâmpada de xenônio-mercúrio, lentes de colimação de feixe e filtro AM 1.5. A intensidade de luz foi calibrada utilizando um

radiômetro Newport Optical Power Meter 1830-C. Todas as medidas foram efetuadas após um tempo de estabilização de 15 minutos.

As DSSCs foram caracterizadas sob condições padrão de iluminação: 100 mW/cm² e curvas de corrente-potencial (I-V ou IxV) utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 10 com velocidade de varredura de 10 mV/s. Foram obtidas e valores de corrente de curto circuito (I_{sc}), voltagem de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência solar (η) foram calculados.

3.2.8. Microscopia de força atômica

O princípio de funcionamento do AFM baseia-se na varredura da superfície da amostra por uma ponta piramidal (ponteira) de alguns microns de comprimento (100 a 200 μ m) e geralmente com menos de vinte nanômetros de diâmetro, integrada em um *cantilever* flexível. A sonda (ponteira - *cantilever*) é sempre o componente básico do SFM (“Scanning Force Microscope”) e, para alcançar resolução atômica, a ponta tem que terminar em um conjunto de átomos⁵⁵. A força entre a ponta e a superfície da amostra faz com que o *cantilever* se aproxime ou se afaste e essa deflexão é proporcional à força de interação. Na parte superior da haste há um espelho que reflete a luz de um feixe de laser. Após a reflexão, o feixe de laser passa por uma lente e incide sobre um fotodetector (fotodiodo) de quatro quadrantes, que mede as variações de posição e de intensidade da luz produzidas pelas deflexões do *cantilever*⁵⁶.

As imagens de microscopia de força atômica foram obtidas utilizando o equipamento Nanosurf Easy Scan 2 AFM System (Nanosurf AG, Suíça). Em todas as análises, o modo de contato com agulhas de silício foram utilizadas, com força constante de 0.2 N/m e frequência de ressonância de 13 kHz.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

O significado de impedância de uma interface eletroquímica está relacionado com obstrução a passagem de corrente, gerada por fatores estruturais e dinâmicos da região interfacial, como a distribuição espacial de moléculas de solventes e íons nesta região e a cinética de processos difusionais. Dessa forma a utilização da EIE permite a determinação do coeficiente de difusão de espécies eletroativas e as velocidades de reação, entre outros⁴⁴. No presente trabalho o uso da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), teve por intuito a determinação da condutividade iônica das amostras estudadas.

Os resultados de medições por impedância podem ser apresentados na forma de diagramas de Nyquist. O diagrama de Nyquist consiste de um plano complexo (real x imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos) de impedância. Os dados de impedância representados no plano cartesiano sob uma larga variação de frequência geram configurações típicas (regiões), de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante⁵⁷. As Figuras 15, 16, 17, 18 e 19 mostram os gráficos de impedância complexa (gráficos de Nyquist) dos quais foram obtidos valores de resistência usados para o cálculo dos valores de condutividade iônica. É possível observar nos diagramas de Nyquist que em todas as amostras ocorre a perda do semicírculo em temperaturas mais elevadas, indicando o desaparecimento de qualquer regime capacitivo e iniciando um processo de difusão. Ainda fica evidente que com o aumento da temperatura das membranas ocorre uma redução da resistência o que consequentemente promove um aumento significativo da condutividade iônica⁵⁸.

Figura 15. Diagrama de Nyquist das membranas de DNA-Ogata em todas as faixas de temperaturas entre ambiente e 90°C

Figura 16. Diagrama de Nyquist das membranas de: DNA - 2% PEDOT:PSS em todas as faixas de temperaturas entre ambiente e 70°C

Figura 17. Diagrama de Nyquist das membranas de: DNA - 5% PEDOT:PSS em todas as faixas de temperaturas entre ambiente e 80°C

Figura 18. Diagrama de Nyquist das membranas de: DNA - 7% PEDOT:PSS em todas as faixas de temperaturas entre ambiente e 85°C

Figura 19. Diagrama de Nyquist das membranas de: DNA - 10% PEDOT:PSS em todas as faixas de temperaturas entre ambiente e 90°C

As Figuras 20, 21, 22, 23 e 24, apresentam logaritmo da condutividade iônica em função da temperatura para as diferentes amostras de DNA-Ogata isolado e DNA-PEDOT:PSS.

Figura 20. Logaritmo da condutividade iônica em função da temperatura para o filme de DNA-Ogata isolado.

O erro médio encontrado entre as medidas era de aproximadamente 4%.

Figura 21. Logaritmo da condutividade iônica em função da temperatura para o filme de DNA - 2% PEDOT:PSS.

O erro médio encontrado entre as medidas era de aproximadamente 5%.

Figura 22. Logaritmo da condutividade iônica em função da temperatura para o filme de DNA - 5% PEDOT:PSS.

O erro médio encontrado entre as medidas era de aproximadamente 5%

Figura 23. Logaritmo da condutividade iônica em função da temperatura para o filme de DNA - 7% PEDOT:PSS.

O erro médio encontrado entre as medidas era de aproximadamente 6%

Figura 24. Logaritmo da condutividade iônica em função da temperatura para o filme de DNA - 10% PEDOT:PSS.

O erro médio encontrado entre as medidas era de aproximadamente 8%.

Observa-se ainda com relação às Figuras 20, 21, 22, 23 e 24 uma grande dispersão dos resultados ficando ainda mais saliente com a visualização das barras de erro.

A fim de uma melhor visualização comparativa das curvas plotou-se todas em um único gráfico mostrado na Figura 25.

Figura 25. Logaritmo da condutividade iônica em função da temperatura para os filmes de DNA-Ogata isolado (■), DNA - 2% PEDOT:PSS (●), DNA - 5% PEDOT:PSS (▲), DNA - 7% PEDOT:PSS (▼) e DNA - 10% PEDOT:PSS (◀).

É possível observar na Figura 25 que todas as amostras apresentaram um comportamento bastante parecido sendo um aumento suave de condutividade em função da temperatura seguido por um aumento brusco entre 40 e 55°C e novamente um aumento suave de condutividade. O aumento brusco da condutividade iônica das amostras pode ser relacionado com a desnaturação do DNA que ocorre nesta faixa de temperatura^{23, 28}. A Tabela 1 mostra os resultados da condutividade iônica para as amostras em temperatura ambiente, i.e., 25°C e a uma temperatura elevada, 75 °C.

Tabela 1. Valores de condutividade iônica para as amostras de DNA-Ogata isolado, DNA - 2% PEDOT:PSS, DNA - 5% PEDOT:PSS, DNA - 7% PEDOT:PSS e DNA - 10% PEDOT:PSS a temperaturas de 25 °C e 75 °C .

AMOSTRA	σ (S/cm) em 25°C	σ_m (S/cm) em 75 °C
DNA-Ogata isolado	$3,2 \times 10^{-4}$	$0,1 \times 10^{-3}$
DNA - 2% PEDOT:PSS	$4,67 \times 10^{-5}$	$8,4 \times 10^{-4}$
DNA - 5% PEDOT:PSS	$4,21 \times 10^{-5}$	$7,2 \times 10^{-4}$
DNA - 7% PEDOT:PSS	$3,6 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-4}$
DNA - 10% PEDOT:PSS	$2,5 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-4}$

Observa-se que a adição do PEDOT:PSS promove uma diminuição das condutividades das amostras quando comparadas com as membranas de DNA, o que é bastante visível em temperaturas acima de 50 °C. Essa diminuição da condutividade pode estar diretamente ligada a cristalinidade das amostras⁵⁹ que aumenta após a adição do PEDOT:PSS o que é apresentado e discutido na seção 4.6 sobre análise de difratogramas de (raios-X).

Os resultados da Figura 25 revelam também que na faixa de temperatura de 25 °C a 55 °C o aumento da condutividade é linear o que pode ser explicado em termos do modelo de condução de Arrhenius⁵⁷. Esse modelo, descrito pela equação 3 considera que as espécies responsáveis pela condução estão inseridas em uma matriz imóvel e a condução se dá por meio de sucessivos saltos em posições vacantes na estrutura (equação 3)⁵⁷.

$$\sigma(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad (3)$$

Onde: σ – condutividade;

A – fator pré-exponencial;

E_a – energia de ativação;

R – constante universal dos gases;

T – temperatura.

Os resultados de condutividade da Figura 25 das amostras com maior quantidade de PEDOT:PSS, i.e., 7 e 10% revelam um comportamento um pouco diferente, se assemelhando com o modelo de condutividade VTF também chamado de veicular^{60, 61}. Nesse modelo o movimento de íons ocorre devido ao movimento de cadeias poliméricas.

Portanto, de maneira análoga aos estudos sobre membranas condutoras iônicas a base de gelatina⁶² e a base de quitosana⁶³ provavelmente os dois mecanismos estão presentes nas amostras a base de DNA, contudo dependendo da quantidade de aditivo um dos mecanismos prevalece sobre o outro.

4.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas efetuadas através da calorimetria exploratória diferencial tinham o intuito de analisar o comportamento das amostras em função da temperatura. A análise por DSC é efetuada para monitorar os principais eventos térmicos da amostra como temperatura de fusão ou ainda a temperatura de transição vítrea da amostra (T_g)⁶⁴. A transição vítrea dos polímeros está relacionada com a mudança de um estado desordenado rígido (vítreo) para um estado desordenado no qual as cadeias poliméricas possuem uma mobilidade maior⁵³ podendo assim, ajudar no transporte iônico e consequentemente aumentar a condutividade iônica. A Figura 26 mostra os resultados de DSC para a amostra de DNA.

Figura 26. Curva de DSC da membrana de DNA-Ogata isolado, primeira corrida.

A curva de DSC acima mostra uma pequena mudança de linha base na região de -67 °C que pode ser atribuído ao T_g do DNA, valor muito parecido com o encontrado na literatura²⁸. Além disso, observa-se na Figura 26 mais uma mudança de linha de base em

torno de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ que também pode ser atribuído ao T_g de DNA. Acima de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ começa um evento endotérmico relacionado a desnaturação do DNA, indicado pela seta.

As amostras com DNA - PEDOT:PSS, não apresentaram T_g , conforme mostrado na Figura 27.

Figura 27. Curvas de DSC das membranas DNA - 2% PEDOT:PSS (—), DNA - 5% PEDOT:PSS (—), DNA - 7% PEDOT:PSS (—) e DNA - 10% PEDOT:PSS (—).

A Figura 27 ainda revela em $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ um início de evento endotérmico, que pode ser atribuído a fusão da fase cristalina, seguido por um processo de degradação de PEDOT:PSS^{64, 65}.

Para verificar o comportamento térmico da amostra após a eliminação de água em temperaturas acima de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram repetidas as medidas e seus resultados estão mostrados na Figura 28.

Figura 28. Segunda corrida das curvas de DSC das amostras DNA-Ogata isolado (—), DNA - 2% PEDOT:PSS (—), DNA - 5% PEDOT:PSS (—), DNA - 7% PEDOT:PSS (—) e DNA - 10% PEDOT:PSS (—).

Os resultados da Figura 28 revelam uma mudança brusca no comportamento térmico das amostras onde observa-se uma mudança de linha de base em 35 °C para as amostras de DNA - 2% PEDOT:PSS, DNA - 7% PEDOT:PSS e DNA - 10% PEDOT:PSS em 100 °C para a amostra de DNA-isolado. Esse comportamento pode estar relacionado com a mudança de estrutura, acomodação do PEDOT:PSS e o rearranjo das cadeias macromoleculares após a desnaturação e o aquecimento das amostras acima de 120 °C. Não foram encontrados dados comparativos na literatura para esse tipo de experimento.

4.3 Análise Termogravimétrica (TG)

No sentido de determinar o limite de estabilidade térmica das amostras fez-se necessário o estudo de degradação do DNA. O principal objetivo era verificar a possibilidade de uso de membranas a base de DNA em células solares cujo funcionamento é considerado numa faixa de temperatura entre 25 °C e 50 °C. A Figura 29 mostra os resultados das análises TGA das amostras de DNA-Ogata, DNA - 2% PEDOT:PSS, DNA - 5% PEDOT:PSS, DNA - 7% PEDOT:PSS e DNA - 10% PEDOT:PSS.

Figura 29. Curvas termogravimétricas para os filmes de DNA-Ogata isolado (—), DNA - 2% PEDOT:PSS (—), DNA - 5% PEDOT:PSS (—), DNA - 7% PEDOT:PSS (—) e DNA - 10% PEDOT:PSS (—).

Observa-se na Figura 29 que a amostra da membrana de DNA - Ogata isolado sofreu uma perda de massa de 17% num intervalo da temperatura ambiente até 200 °C. Entre 200 °C e 350 °C houve uma perda de massa de 36%. Acima dessa temperatura a amostra continuou perdendo massa, sobrando 19% em 980 °C na forma de resíduos. Esses resíduos podem ser cinzas compostas por produtos de degradação de DNA que contêm átomos de sódio e fosforo.

Observa-se ainda na Figura 29 que as amostras de DNA - 2%, 5%, 7% e 10% PEDOT:PSS sofrem uma perda de massa de 6%, 17%, 15% e 5% num intervalo da temperatura ambiente até 200 °C, respectivamente. Entre 200 °C e 350 °C houve uma perda de massa de 40%, 36%, 48% e 44% para essas amostras. Acima dessa temperatura todas as amostras continuaram perdendo massa, sobrando 19% em 980 °C na forma de resíduos; nesse caso provavelmente enriquecidos pelos átomos de enxofre.

Comparando os resultados da amostra de DNA isolado e das amostras contendo PEDOT:PSS observa-se uma pequena interferência da adição do PEDOT:PSS, no comportamento de degradação das amostras em função da temperatura. Esse comportamento apresentado pelas amostras, tanto de DNA-Ogata isolado quanto da amostra de PEDOT:PSS mostra-se condizente com um estudo encontrado na literatura²⁸.

4.4 Análises UV-Vis

Como objetivo de estudo de amostras a base de DNA-Ogata e DNA - PEDOT:PSS é o sua aplicação em células solares espera se que as mesmas apresentem uma alta transparência para não prejudicar a absorção de fótons. Nesse sentido foram efetuadas as medidas de análise de transmitância das mostras no intervalo UV-Vis do espectro eletromagnético. Os resultados dessas análises estão mostrados na Figura 30. Para facilitar as análises, as mesmas foram efetuadas nas membranas das amostras.

Figura 30. Espectro de UV-Vis das amostras líquidas de DNA-Ogata isolado (—), DNA - 2% PEDOT:PSS (—), DNA - 5% PEDOT:PSS (—), DNA - 7% PEDOT:PSS (—) e DNA - 10% PEDOT:PSS (—).

Os espectros de UV-Vis da Figura 30 mostram que todas as amostras estudadas estão opacas entre 190 e 300 nm. Acima de 300 nm a transparência das amostras aumenta atingindo o maior valor de 70% em 550 nm, 80% em 600 nm e subindo até 85% em 1100 nm, para a amostra de DNA-Ogata isolado. A transparência das amostras com PEDOT:PSS diminui conforme maior quantidade de aditivo, sendo menor transparência de 52% em 550 nm para a amostra com 10% de PEDOT:PSS. Essa interferência direta da adição do PEDOT:PSS na redução da transmitância das amostras ocorre em praticamente todo o espectro medido até 1100 nm. Contudo, em 630 nm observa se uma inversão dos

valores de transmitância, onde as amostras com maior porcentagem de PEDOT:PSS ficam mais transparentes do que as amostras com menor quantidade de aditivo.

A redução de transmitância das amostras de DNA-PEDOT:PSS pode se justificado pela coloração azul escuro do próprio PEDOT:PSS.

A Tabela 2 apresenta os resultados de transmitância das amostras de DNA-PDOT:PSS obtidos do espectro UV-Vis para dois comprimentos de onda diferentes, 400 nm e 700 nm respectivamente.

Tabela 2. Valores de transmitância obtidos para as amostras de membranas de DNA-Ogata isolado, DNA - 2% PEDOT:PSS, DNA - 5% PEDOT:PSS, DNA - 7% PEDOT:PSS e - 10% PEDOT:PSS em 400 nm e 700 nm, região do visível.

AMOSTRA	Transmitância em 400 nm (%)	Transmitância em 700 nm (%)
DNA-isolado	62	80
DNA - 2% PEDOT:PSS	59	62
DNA - 5% PEDOT:PSS	55	60
DNA - 7% PEDOT:PSS	42	59
DNA - 10% PEDOT:PSS	26	56

Sabe-se que a espessura dos filmes pode afetar a transmitância e absorbância⁶⁶ do mesmo, já que o caminho óptico percorrido pela luz pode ser diferente. Assim sendo, trabalhou-se com soluções sempre com as mesmas concentrações e as mesmas quantidades de solventes, a fim de deixar as amostras com as espessuras iguais. Dessa forma as espessuras das amostras ficaram muito similares umas das outras, todas na casa de 0,04 cm, conforme mostrado na tabela abaixo.

Tabela 3. Valores de espessura para as amostras de DNA-Ogata isolado e DNA-PEDOT:PSS.

Amostra	Espessura (cm)
DNA-Ogata isolado	0,0451
DNA/ 2% PEDOT:PSS	0,0430
DNA/ 5% PEDOT:PSS	0,0453

DNA/ 7% PEDOT:PSS	0,0470
DNA/ 10% PEDOT:PSS	0,0492

Observa-se de acordo com a Tabela 3 uma pequena diferença em relação à espessura das amostras, o que provavelmente não interfere no espectro UV significativamente (Figura 30), já que as amostras apresentam praticamente o mesmo caminho óptico.

4.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os grupos funcionais das amostras podem ser identificados pela FTIR. O FTIR também pode fornecer informações acerca de interações que ocorrem entre o DNA e o PEDOT:PSS. A Figura 31 mostra os espectros no infravermelho das amostras de PEDOT:PSS, DNA-Ogata isolado e DNA - PEDOT:PSS.

Figura 31. Espectros no infravermelho das amostras dos filmes de PEDOT:PSS (—), DNA-Ogata isolado (—) e DNA - PEDOT:PSS (—).

O espectro da amostra PEDOT:PSS revela uma banda larga entre 2900 a 3500 cm^{-1} , atribuída a vários componentes de vibração molecular como; estiramento N-H em 3358 cm^{-1} ^{67, 68}, C = N em 3217 cm^{-1} ⁶⁹ e estiramento de C-H em 2945 cm^{-1} . Em 670 cm^{-1} observa-se uma discreta banda que pode ser atribuída à deformação da ligação de C-H, característica para os alcenos cis-dissubstituídos assim como a banda em 1670 cm^{-1} atribuída a ligação C-C e característica a alcenos tri e tetra-substituídos.

O espectro FTIR do DNA revela bandas na região de entre 2900 a 3500 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento de N-H em 3358 cm^{-1} , C = N em 3217 cm^{-1} , e estiramento C-H em 2945 cm^{-1} . Na região entre 1560 cm^{-1} a 1740 cm^{-1} , aparecem alguns estiramentos e deformações de C = N de iminas em 1691 cm^{-1} e C = O de amida em 1652 cm^{-1} ⁷⁰. Em 1606 cm^{-1} e em 1485 cm^{-1} aparecem bandas de estiramento C=C do anel de purina imidazólico. Na região de 800 cm^{-1} a 900 cm^{-1} ocorrem absorções devido a vibração dos grupos açúcar-fosfato.

Pode-se observar que o DNA - PEDOT:PSS e o DNA-Ogata isolado possuem algumas bandas bem semelhantes. As bandas entre 3500 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} , aparecem as mesmas tanto para as amostras de DNA - PEDOT:PSS como para o DNA envolvendo uma sequência de vários componentes de vibração molecular como o estiramento de N-H em 3358 cm^{-1} ⁶⁷⁻⁶⁸, de C = N em 3217 cm^{-1} e de C-H em 2945 cm^{-1} . Mas as principais características do espectro das amostras com o PEDOT:PSS, é o surgimento de uma banda na região entre 3000 cm^{-1} e 2780 cm^{-1} que pode ser atribuída a ligação C-C mais uma banda na região de 1868 cm^{-1} e 1593 cm^{-1} , característica da ligação C-C de alcenos tri e tetra-substituídos; em 1386 cm^{-1} foi observado o estiramento assimétrico e em 1126 cm^{-1} estiramento simétrico do grupo fosfato.

4.6. Difração de raios X

A fim de analisar melhor a estrutura das amostras de DNA e DNA-PEDOT:PSS utilizaram-se as análises de difração de raios-X. Esta técnica foi também empregada no intuito de se observar a interferência da quantidade de PEDOT:PSS sobre a cristalinidade da amostra.

Para calcular a cristalinidade das amostras utilizou-se a equação (4)⁵⁴:

$$\%C = \frac{I_c}{(I_c - KI_a)} \times 100 \quad (4)$$

Onde: %C é a fração cristalina, I_c é o resultado da integração dos picos de difração; I_a é o resultado da integração do halo amorfo e K é uma constante de proporcionalidade, característica de cada polímero. Como não se encontrou nenhum valor K para a molécula de DNA na literatura, portanto convencionou-se o uso do K = 1. As Figuras 32, 33, 34, 35 e 36 mostram os difratogramas com as suas respectivas deconvoluções para os filmes de

DNA-Ogata; DNA - 2% PEDOT:PSS, DNA - 5% PEDOT:PSS, DNA - 7% PEDOT:PSS, DNA - 10% PEDOT:PSS. As deconvoluções dos dados experimentais foram feitas no sentido de realizar o cálculo do grau de cristalinidade dos filmes. Os ajustes das bandas amorfas em todas as amostras são indicadas pela coloração roxa, enquanto que os ajustes das bandas cristalinas estão indicadas pela coloração verde. A soma das contribuições cristalinas e amorfa está apresentada pela linha vermelha.

Figura 32. Difratograma e deconvolução do filme de DNA-isolado.

A partir do cálculo das áreas sob picos do difratograma apresentado na Figura 32 obteve-se a área de $I_c = 597,1 \pm 3,7$ enquanto de $I_a = 476,5 \pm 4,9$. Assim, foi efetuado o cálculo de porcentagem de cristalinidade sendo 55,6% como mostrado abaixo.

$$\%C = \frac{597,1}{(597,1 - 476,5)} \times 100 = 55,6 \%$$

Figura 33. Difratograma e deconvolução do filme de DNA - 2% PEDOT:PSS.

A partir do cálculo das áreas sob picos do difratograma apresentado na Figura 33 obteve-se a área de $I_c = 4330,1 \pm 4,5$ enquanto de $I_a = 2853,1 \pm 2,0$. Assim, foi efetuado o cálculo de porcentagem de cristalinidade sendo 60,0% como mostrado abaixo.

$$\%C = \frac{4330,1}{(4330,1 - 2853,1)} \times 100 = 60,0 \%$$

Comparando os valores obtidos dos difratogramas das Figuras 32 e 33 observa-se um aumento no grau de cristalinidade da amostra com a adição de PEDOT:PSS, em relação a amostra de DNA-Ogata isolado.

Figura 34. Difratograma e deconvolução do filme de DNA - 5% PEDOT:PSS.

A partir do cálculo das áreas sob picos do difratograma apresentado na Figura 34 obteve-se a área de $I_c = 1824,3 \pm 3,0$ enquanto de $I_a = 1095,1 \pm 2,4$. Assim, foi efetuado o cálculo de porcentagem de cristalinidade sendo 62,4% como mostrado abaixo.

$$\%C = \frac{1824,3}{(1824,3 - 1095,1)} \times 100 = 62,4 \%$$

Novamente observa-se um aumento no grau de cristalinidade da amostra com a adição de uma maior quantidade de PEDOT:PSS, em relação a amostra de DNA-Ogata isolado e a amostra com apenas 2% de PEDOT:PSS.

Adição de maior quantidade de PEDOT:PSS promove uma mudança visível no difratograma de DNA conforme mostrado na Figura 35. Aparecem picos estreitos e bem definidos em 5, 14, 17 e 26°, característicos dos sistemas ordenados.

Figura 35. Difratoograma e deconvolução do filme de DNA -7% PEDOT:PSS.

A partir do cálculo das áreas sob picos do difratograma apresentado na Figura 35 obteve-se a área de $I_c = 7265,0 \pm 4,3$ enquanto de $I_a = 3561,4 \pm 5,0$. Assim, foi efetuado o cálculo de porcentagem de cristalinidade sendo 67,1% como mostrado abaixo.

$$\%C = \frac{7265,0}{(7265,0 - 3561,4)} \times 100 = 67,1 \%$$

Como nos casos anteriores a adição de uma maior quantidade de PEDOT:PSS promove um aumento no grau de cristalinidade dessa amostra em relação as amostras de DNA-Ogata isolado e com 2% e 7% de PEDOT:PSS.

Os picos cristalinos observados na Figura 35 também são observados nos resultados da amostra de DNA - 10% PEDOT:PSS cujo difratograma está mostrado na Figura 36.

Figura 36. Difratograma e sua deconvolução do filme de DNA - 10% PEDOT:PSS.

O cálculo das áreas sob os picos revelou os valores de $I_c = 3216,8 \pm 6,33$ e $I_a = 914,3 \pm 5,2$ resultando em cristalinidade de 77,8%, como mostrado abaixo.

$$\%C = \frac{3216,8}{(3216,8 - 914,3)} \times 100 = 77,8 \%$$

Portanto, o maior valor de cristalinidade foi observado para a amostra com maior porcentagem de aditivo, comprovando a diminuição dos valores de condutividade iônica e de transparência com o aumento de quantidade de aditivo PEDOT:PSS nas composição das amostras a base de DNA.

4.7 Células solares com DNA

Todos os protótipos de célula solar foram testados com a iluminação de 100 mW/cm². O eletrólito gel utilizado para todas as células solares foi a base de P(EO-EM).

A partir das primeiras aplicações das amostras de DNA como condutor de buracos (HTM) nas células solares observou-se um problema, o qual dificultava totalmente a medida de eficiência das células. Ao adicionar-se a solução de DNA por qualquer um dos

três métodos de deposição utilizados (*casting*, *spin-coating* e imersão) ocorria um fenômeno chamado de dessorção do corante. Isso significa que o corante era totalmente dissolvido no momento em que a solução condutora de buracos era adicionada e o corante escoava pelas extremidades da célula. O corante usado nessas medidas era o *cis-bis(isotiocianato)bis(2,2-bipiridina-4,4-dicarboxilato)rutenato* (II) de *bis(tetrabutylamonio)*, também conhecido como N719 ou Rutênio 535-bis TBA.

Para contornar esse problema trocou-se então corante por um novo, denominado TG6 e caracterizado por se hidrofóbico, ou seja, não era dissolvido com as soluções a base de água⁶¹. Com a aquisição do novo corante TG6 iniciou-se as medidas de eficiência das células solares com a adição das soluções condutoras de buracos previamente preparadas. A célula solar denominada como branco, consistiu na célula sem a presença do HTM a base de DNA.

4.7.1 Deposição do HTM a base de DNA por *casting*

A fim de se obter uma melhor condição de aplicação dos HTM nas células solares testou-se as melhores condições de sensibilização do TiO₂ pela solução condutora de buracos (HTM). A Tabela 4 mostra diferentes concentrações de soluções à base de DNA, para observar qual apresenta melhor eficiência. O método de deposição utilizado nesse primeiro momento foi o *casting*.

Tabela 4. Parâmetros das células fotoeletroquímicas; potência máxima (Pmax), densidade de corrente de curto circuito (Jsc), potencial de circuito aberto (Voc), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η), sob intensidade de luz 100 mW/cm².

DSSC	Jsc (mA/cm ²)	Voc (Volts)	FF	Pmax (mW/cm ²)	η (%)
Branco	5,9	0,66	0,52	2,04	2,040
com DNA-Ogata (0,5 g/L)	0,46	0,49	0,31	0,069	0,069
com DNA-Ogata (1,0 g/L)	0,21	0,50	0,30	0,03	0,033
com DNA-5% PEDOT:PSS (1,0 g/L)	0,56	0,54	0,25	0,076	0,076

Observa-se com o auxílio da Tabela 3 que a solução que apresentou uma melhor sensibilização da célula solar é a solução com concentração 1 g/L da solução de DNA quando comparada as outras concentrações testadas. A partir disso, iniciou-se a preparação de todas as soluções HTM na concentração de 1 g/L. Ainda ao observar os resultados de eficiência entre 0,033 e 0,076% das células solares que usavam os HTM se fez necessário o uso de outros métodos de deposição do DNA a fim de obter mais dados a serem estudados e melhores parâmetros comparativos.

4.7.2 Deposição do HTM a base de DNA por *spin-coating*

O segundo método de deposição do DNA-Ogata e DNA-Ogata-PEDOT:PSS utilizado foi o *spin-coating*. As soluções condutoras de buracos eram depositadas sobre a camada de TiO₂ e posteriormente imersas na solução do corante para sensibilização. Os resultados obtidos das células solares com a adição do HTM são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros das células fotovoltaicas; potência máxima (Pmax), densidade de corrente de curto circuito (Isc), potencial de circuito aberto (Voc), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η), sob intensidade de luz 100 mW/cm².

DSSC	Jsc (mA/cm ²)	Voc (Volts)	FF	Pmax (mW/cm ²)	η (%)
Branco	5,92	0,66	0,53	2,04	2,04
com DNA-Ogata isolado	0,70	0,42	0,14	0,05	0,05
com DNA-2% PEDOT:PSS	2,27	0,50	0,18	0,20	0,20
com DNA-5% PEDOT:PSS	2,29	0,55	0,15	0,19	0,19
com DNA-7% PEDOT:PSS	1,11	0,53	0,47	0,28	0,28
com DNA-10% PEDOT:PSS	1,32	0,52	0,24	0,10	0,16
com DNA na platina	0,56	0,61	0,34	0,12	0,12

Observando a eficiência da amostra sem a adição da solução condutora de buracos (branco) com as amostras as quais foram adicionadas as soluções condutoras de buracos (HTM) observa-se uma grande discrepância com relação a potência máxima (P_{max}), densidade de corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η). Os resultados obtidos revelam que a adição das soluções a base de DNA prejudica todos os fatores citados acima. Isso também fica evidente no gráfico de I versus V mostrado na Figura 37.

Figura 37. Curvas I versus V de DSSC com a configuração TiO_2 /corante com eletrólito polimérico P(EO-EM) - contendo DNA-Ogata, DNA - 2% PEDOT:PSS, DNA- 5% PEDOT:PSS, DNA - 7% PEDOT:PSS, DNA - 10% PEDOT:PSS.

4.7.3 Deposição do HTM a base de DNA por imersão

Como última alternativa para melhorar o contato da camada de TiO_2 com o HTM e com isso melhorar o funcionamento da célula solar testou-se a aplicação das soluções a base de DNA obtidos por imersão. Também, preparou-se novas amostras para serem usadas como HTM, utilizando DNA-Aldrich, caracterizado por estar na forma ácida e possuir um baixo peso molecular diferente do DNA-Ogata, que estava na forma de sal de sódio e com alto peso molecular. Os resultados das células solares com as amostras a base de diferentes tipos de DNA obtidas por imersão estão mostrados na Tabela 6 e na Figura

38.

Tabela 6. Parâmetros das células fotoeletroquímicas; potência máxima (Pmax), densidade de corrente de curto circuito (Jsc), potencial de circuito aberto (Voc), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η), sob intensidade de luz 100 mW/cm².

DSSC	Jsc (mA/cm ²)	Voc (Volts)	FF	Pmax (mW/cm ²)	η (%)
Branco	5,92	0,66	0,53	2,04	2,04
com DNA-Ogata	2,82	0,59	0,34	0,57	0,57
com DNA-Aldrich	4,41	0,63	0,53	1,49	1,49
com DNA-Ogata- 5% PEDOT:PSS	2,06	0,59	0,30	0,35	0,36
com DNA-Aldrich - 5% PEDOT:PSS	2,71	0,60	0,49	0,81	0,81

Através dos resultados apresentados na Tabela 5 e na Figura 38 observa-se um aumento na eficiência das células solares em relação aos resultados apresentados anteriormente. As células solares com DNA-Aldrich atingiu o valor de eficiência de 1,49% enquanto com o DNA-Ogata o valor de eficiência de 0,57%. O mesmo aconteceu após a adição de PEDOT:PSS na formulação de amostra de DNA, sendo que a célula solar com DNA-Aldrich-5% PEDOT:PSS apresentou o valor de eficiência de 0,81% enquanto a DSSC com DNA-Ogata-5% PEDOT:PSS, apresentou a eficiência de 0,36%. Contudo, embora foi observado um pequeno aumento nos valores de eficiência das DSSC estudadas as mesmas apresentaram valores abaixo do valor de eficiência de 2,04% da célula solar sem a presença do HTM denominado branco⁷¹, como é exposto na Figura 38.

Figura 38 – Curvas I versus V de células: branco, com DNA-Ogata, DNA-Ogata-5% PEDOT:PSS, DNA-Aldrich e DNA-Aldrich-5% PEDOT:PSS.

Através dos resultados obtidos das DSSC com as amostras a base de DNA como HTM, fica evidente que o efeito ocasionado nas células solares prejudica a sua eficiência. Dessa forma, se fez necessário entender melhor a influência do DNA no desempenho da DSSC efetuando as análises espectroscópicas.

4.8 Análises de refletância

Para analisar o decaimento na eficiência das células solares a partir da adição do DNA utilizou-se a espectroscopia UV-Vis. Utilizaram-se as amostras de vidro/FTO/TiO₂ e vidro/FTO/TiO₂/DNA a fim de determinar se o DNA interfere nas propriedades de reflexão e absorção da célula solar. Trabalhou-se com o modo de reflexão do UV-Vis no sentido de se criar um padrão de comparação. A luz incidente sobre a amostra e/ou a luz total é a soma de luz que a amostra reflete, absorve e transmite. Essa relação pode ser então escrita pela equação (5).

$$\frac{\text{luz absorvida}}{\text{luz total}} + \frac{\text{luz refletida}}{\text{luz total}} + \frac{\text{luz transmitida}}{\text{luz total}} = 1 \quad (5)$$

A Figura 39 mostra os resultados da reflectância no intervalo de luz entre 400 e 800 nm do substrato vidro/FTO/TiO₂ e substrato recoberto com as amostras de DNA. A deposição do DNA foi feita por *spin-coating* para a realização dessas medidas.

Figura 39. Espectros de refletância de vidro/FTO/TiO₂ e vidro/FTO/TiO₂/DNA com o DNA depositado por *spin-coating*.

De acordo com a Figura 39 se observa que a presença do DNA-Aldrich e DNA-Ogata-5% PEDOT:PSS aumenta a porcentagem de refletância da célula solar, o que consequentemente deve reduzir a absorção da luz pela célula. A redução da absorção de luz promove a redução da eficiência de DSSC até 630 nm. Contudo, a Figura 39 mostra também que no caso de DSSC com a amostra de DNA-Ogata ocorre a diminuição dos valores de refletância até 620 nm a acima desse comprimento de onda ocorre a inversão, sendo todas as DSSC contendo DNA refletem um pouco a mais do que a DSSC denominada branco.

Para obter melhores dados comparativos efetuou-se a deposição das amostras de DNA no vidro/FTO/TiO₂, por imersão. Os resultados desses ensaios estão apresentados na Figura 40 que revela um comportamento muito similar ao encontrado na Figura 39. Contudo, nesse caso não houve a inversão de valores de refletância para a amostra com DNA-Aldrich, sendo os valores permanecerem constantes em torno de 62% no intervalo entre 450 e 800 nm.

Figura 40. Espectros de refletância de vidro/FTO/TiO₂ e vidro/FTO/TiO₂/DNA com o DNA depositado por imersão.

Novamente, observa-se na Figura 40 que o uso de HTM a base de DNA-Aldrich nas DSSC promoveu uma diminuição em 20% de refletância das amostras em relação a amostra denominada branco, em todo o intervalo de análise enquanto o uso de DNA-Ogata promoveu um pequeno aumento de refletância. O aumento de refletância pode estar ligado a diminuição da absorbância da DSSC e consequentemente sua eficiência solar⁷. No sentido de se constatar os fatos descritos anteriormente foi feita a análise de absorbância das DSSC cujo resultado está mostrado na Figura 41. As amostras de DNA foram depositadas por *spin-coating*.

Figura 41. Espectros de absorvância de vidro/FTO/TiO₂ e vidro/FTO/TiO₂/DNA com o DNA depositado por *spin-coating*.

Observa-se na Figura 41 que o uso de HTM a base de DNA-Aldrich nas DSSC promoveu uma diminuição em torno de 15% de absorvância das amostras em relação à amostra denominada branco, i.e., contendo somente vidro/FTO/TiO₂. Essa mudança ocorre acima de 550 nm diminuindo valor de absorvância de 0,084 para 0,071 no caso da amostras com DNA-Aldrich. Já a amostra do DNA-5% PEDOT:PSS também sofre uma queda na absorvância em 550 nm de 30% nm o que significa que o valor da sua absorvância cai para 0,059. A amostra de DNA-Ogata a partir de 600 nm apresenta uma absorvância, aproximadamente 1% maior que o branco (0,099) sendo 0,100. Essa análise confirma a hipótese levantada anteriormente, que a diminuição da absorvância da DSSC reduz a eficiência solar⁷, com a exceção da amostra de DNA-Ogata.

4.9 Estudo da interação entre o DNA e a camada de TiO₂

Para efetuar uma análise dos efeitos causados pela adição do DNA a célula solar optou-se pelo uso da técnica de AFM (microscopia de força atômica). As medidas foram feitas começando pela medida do vidro/FTO e na sequência do vidro/FTO/TiO₂. Depois dividiu-se esse substrato e depositou-se as camadas de DNA.

As Figuras de 42 a 49 mostram as imagens de AFM das superfícies de camada de DNA depositados sobre o vidro/FTO/TiO₂ por diferentes técnicas de deposição.

Todas as imagens foram obtidas com aproximações de 10 e 50 micros.

Sq = 7,8 nm

(A)

Rugosidade calculada pelo método RMS- root mean square (Sq) = 11,3 nm

(B)

Figura 42. Imagens de AFM (A) vidro/FTO com 10,1 μm, (B) vidro/FTO 49,5 μm.

Observou-se que as imagens FTO sobre vidro apresentavam uma superfície homogênea e com índice de rugosidade de 7,8 nm na imagem de 10,1 μm e 11,3 nm na imagem de 49,5 μm . Esse índice de rugosidade é considerado baixo.

A deposição de TiO_2 microporoso muda visivelmente a superfície do vidro/ITO, como pode ser visualizado na Figura 42.

(A)

(B)

Figura 43. Imagens de AFM (A) vidro/FTO/TiO₂ com 10,2 μm , (B) vidro/FTO/TiO₂ com 49,5 μm .

A adição do TiO₂ sobre o vidro/FTO muda a superfície do substrato, contudo o mesmo permanece homogêneo. Como o TiO₂ é microporoso a rugosidade sofre um aumento a partir da adição do TiO₂, mas de maneira que essa rugosidade seja muito similar nas duas imagens sendo 29,5 nm na imagem de 10,2 μm e 28,5 nm na imagem de 49,5 μm .

Sobre essa camada de vidro/FTO/TiO₂ foram então depositadas as camadas de DNA e os resultados de AFM estão mostrados nas Figuras de 43 a 48.

A Figura 43 revela novamente a mudança de superfície no caso de deposição de DNA por *spin-coating*.

(A)

(B)

Figura 44. Imagens de AFM (A) vidro FTO/ TiO₂/ DNA-Ogata com 10,3 μm, (B) vidro FTO/ TiO₂/ DNA-Ogata com 49,5 μm. DNA depositado por *spin-coating*.

As imagens de AFM da Figura 43 da camada de DNA-Ogata obtida por *spin-coating* revela a presença de pequenos picos com as pontas de coloração branca, o que segundo a revisão bibliográfica é uma característica do DNA^{72, 73}. Na primeira imagem da Figura 43 (A), não se observa um aumento significativo da rugosidade em relação à célula com apenas vidro/FTO/TiO₂, sendo 24 nm, mas na imagem da Figura 43 (B) observa-se um abrupto aumento da rugosidade para 119,7 nm. Isso significa que a amostra não era muito uniforme.

Verificou-se também a morfologia da camada de DNA sobre vidro/FTO/TiO₂ obtida por imersão. Os resultados desse ensaio estão na Figura 44.

(A)

(B)

Figura 45. Imagens de AFM (A) vidro FTO/ TiO_2 / DNA-Ogata com 10 μm , (B) vidro FTO/ TiO_2 / DNA-Ogata com 50 μm . DNA depositado por imersão.

A camada de DNA depositada por imersão apresentou o mesmo valor de rugosidade de 28,5 nm em 10,1 μm a amostra de DNA depositada por *spin-coating*. Contudo, no caso de disposição por imersão parece que a camada é mais uniforme uma vez que a rugosidade com 50 μm aumentou somente o dobro, i.e, até 57,5 μm em relação à medida em 10 μm . Observa-se ainda que houve a formação de placas esbranquiçadas na amostra, esse fenômeno fica principalmente evidente na imagem de ampliação de 50 μm .

Sq = 49,1 nm

(A)

Sq = 87,6 nm

(B)

Figura 46. Imagens de AFM (A) vidro/FTO/TiO₂/DNA-Ogata com 10,4 μm, (B) vidro/FTO/TiO₂/DNA-Ogata com 49,5 μm. DNA depositado por *casting*.

As amostras observadas na Figura 45 revelam um fenômeno parecido a amostra da Figura 45, principalmente na imagem de 49,5 μm , com a formação de placas e alguns picos com pontas esbranquiçadas características para o DNA. Além disso, novamente houve um aumento de rugosidade de 49,1 μm para 87,6 μm com o aumento de imagem de 10,4 nm para 49,5 nm evidenciando diferenças em diferentes partes da amostra.

Os mesmos ensaios foram efetuados para as amostras de DNA-Aldrich, i.e., na sua forma ácida e com baixa massa molecular. As Figuras de 46 a 48 mostram as imagens dessas camadas de DNA sobre vidro/FTO/ TiO_2 .

(A)

(B)

Figura 47. Imagens de AFM (A) vidro/FTO/TiO₂/DNA-Aldrich com 10,3 μm, (B) vidro/FTO/TiO₂/DNA-Aldrich com 50 μm. DNA depositado por *spin-coating*.

Como anteriormente, observa-se na Figura 45 um fenômeno parecido com ao observado nas amostras anteriores (Figura 44 e 45), com a formação de placas com pontas esbranquiçadas, além de um grande aumento na rugosidade para 143,2 nm na imagem de 10,3 μm e 164,5 nm na imagem de 50 μm.

(A)

(B)

Figura 48. Imagem de AFM (A) vidro/FTO/TiO₂/DNA-Aldrich com 9,96 μm, (B) vidro/FTO/TiO₂/DNA-Aldrich com 50 μm. DNA depositado por imersão.

A formação de picos com pontas esbranquiçada de novo confirma a presença do DNA,^{72, 73} ocorre na imagem de 50 μm e também é observada a perda do contato da agulha com a amostra. Esse fato pode ter ocorrido devido a viscosidade da amostra, que era muito baixa, o que facilita que o HTM escoe pelas laterais da célula solar. A rugosidade dessa amostra foi de 28,3 μm em 9,96 nm. O valor obtido da imagem em 50 μm está além do esperado devido a provável mudança de amostra durante a medida.

(A)

(B)

Figura 49. Imagem de AFM (A) vidro/FTO/TiO₂/DNA-Aldrich com 9,96 μm, (B) vidro/FTO/TiO₂/DNA-Aldrich com 49,5 μm. DNA depositado por *casting*.

Também nesse caso a presença de pontas brancas caracteriza a presença do DNA, e nessa amostra a rugosidade variou entre 17,5 nm obtida da imagem com 9,96 μm e 42,2 nm da imagem com 49,5 μm.

Com os resultados obtidos com os protótipos de células solares observa-se uma considerável redução de eficiência das células com a adição dos HTM a base de DNA. Esse fato pode ser justificado pela (i) redução da absorção da célula com a adição do DNA sendo que apenas em um tipo de amostra não houve essa redução e pela (ii) mudança da topografia da superfície das amostras após o depósito de camadas de DNA. Essa mudança da topografia foi acompanhada pelo aumento da rugosidade da superfície e falta de sua uniformidade prejudicando provavelmente a recombinação de carga do par redox do eletrólito. Nesse ponto precisa ainda ressaltar que a elevada rugosidade dificulta o transporte de carga da célula^{72, 73}. Como pode ser visto nas imagens de AFM a adição do DNA em alguns casos promove a criação de placas, e alguns picos esbranquiçados, o que pode ter interferido diretamente no transporte de carga e diminuição da eficiência das células solares estudadas.

5. CONCLUSÃO

O trabalho apresentou os resultados do estudo de preparação, caracterização e aplicação das amostras a base de DNA com HTM nos protótipos de célula solar sensibilizada por corante. As membranas de DNA foram obtidas por dissolução da macromolécula em água, adição de PEDOT:PSS e evaporação do solvente. A caracterização das amostras foi efetuada através das diversas técnicas como análises térmicas, análises espectroscópicas UV-Vis e FTIR, impedância eletroquímica e difração de raios-X. As amostras a base de DNA-Ogata e DNA-Aldrich que se diferenciaram em sua forma, sendo uma um sal de sódio (desoxiribonucleato de sódio) e a segunda um ácido, respectivamente. Os resultados da visualização e UV-Vis das amostras revelaram que as mesmas se apresentaram uniformes e com boa transparência sendo maior para a amostra de DNA-isolado e diminuindo para 62% em 550 nm para a amostra de DNA-2%-PEDOT:PSS. Foi constatado que o aumento da quantidade de PEDOT:PSS adicionado no DNA proporciona menor valor de transmitância das amostras, explicado pelo fato de que PEDOT:PSS é um líquido com coloração azul escuro. As análises das amostras por FTIR revelaram os picos característicos tanto do DNA quanto do PEDOT:PSS, confirmando sua incorporação nas membranas. Os resultados de análises térmicas DSC revelaram a presença de T_g em $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o seu desaparecimento com a adição de PEDOT:PSS na formulação de HTM. As análises de TGA mostraram o aumento da estabilidade das amostras com a adição de PEDOT:PSS atingindo $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Todas as amostras apresentaram 19% de resíduos em $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido aos produtos de decomposição e queima de macromolécula e cadeias poliméricas, provavelmente contendo átomos sódio, fósforo e enxofre. Esses resultados também confirmaram dados das amostras a base de DNA encontrados na literatura^{28, 46}. As membranas a base de DNA também foram submetidas as medidas de condutividade iônica revelando o maior valor de $3,2 \times 10^{-4}\text{ S/cm}^2$ em temperatura ambiente e aumentando para $0,1 \times 10^{-4}\text{ S/cm}^2$ em temperatura de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, para a amostra de DNA-isolado. A adição de PEDOT:PSS na formulação das membranas promoveu a diminuição dos valores de condutividade sendo maior para a amostra com maior quantidade de PEDOT:PSS. Esse comportamento foi explicado pelo aumento da cristalinidade das amostras com o aumento da quantidade de PEDOT:PSS, confirmado pelas análises de difração de raios-X. O maior valor de cristalinidade foi obtido para a amostra de DNA-10% PEDOT:PSS sendo de 77,8%. Por final, as amostras a base de

DNA foram ensaiadas como HTM em pequenas células solares revelando a diminuição da eficiência solar em relação a DSSC sem o DNA. O melhor valor obtido de eficiência foi de 1,49% para a amostra de DSSC com DNA-Aldrich, i.e., com baixa massa molecular. Para verificar a razão desse comportamento foram então feitas as medidas de reflectância das amostras de vidro/FTO, vidro/FTO/TiO₂ e vidro/FTO/TiO₂/DNA, utilizando dois tipos de DNA, (i) DNA-Ogata, com elevada massa molecular e na forma de sal de sódio e (ii) DNA-Aldrich, com baixa massa molecular e na sua forma ácida. Dessas medidas foi concluído que a adição de PEDOT:PSS promove o aumento de reflectância das amostras diminuindo assim a sua absorbância e consequentemente a eficiência solar. Também, foram testadas diferentes técnicas de deposição dessas camadas de DNA sobre o substrato, sendo, *spin-coating*, *casting* e imersão para verificar a uniformidade das camadas e a sua rugosidade através de microscopia de força atômica (AFM). Foi constatada a alteração da topografia da superfície das camadas de DNA em função da técnica de deposição evidenciada nas alterações de rugosidade. Isso provavelmente dificultou o transporte de carga e recombinação do par redox do eletrólito nas células solares sensibilizadas por corante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] ENERGIA, A. I. D. (2010). "AIE revisão para cima consumo mundial de petróleo para 2010 e 2011.". Retrieved 06/12/2012, 2012.
- [2] IBGE, I. B. D. G. E. E.-. "IDS 2010: país evolui em indicadores de sustentabilidade, mas ainda há desigualdades socioeconômicas e impactos ao meio ambiente.". Retrieved 06/12/12, 2012.
- [3] AGNALDO, J.; BASTOS, J.; CRESSONI, J.; VISWANATHAN, G. Células Solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 77-84, 2006.
- [4] CRESESB, C. D. R. P. A. E. S. E. E. S. D. S. B.-. (2011). "**Tutorial de Energia Solar - Princípios e Aplicações.**" Retrieved 06/12/2012, 2012.
- [5] BECQUEREL, A. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. **Comptes Rendus**, v. 9, n. 567, p. 1839, 1839.
- [6] ADAMS, W.; DAY, R. The Action of Light on Selenium. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 25, n. 171-178, p. 113-117, 1876.
- [7] NOGUEIRA, A. F. **Celulas solares de "Gratzel" com eletrolito polimerico**. 2001. 171p. -Instituto de Química de Unicamp, Universidade de Campinas-UNICAMP, Campinas, 2001.
- [8] GREEN, M. A. Silicon photovoltaic modules: a brief history of the first 50 years. Progress in Photovoltaics: **Research and Applications**, v. 13, n. 5, p. 447-455, 2005.
- [9] AQUECEDORES, S.-F. D. (2012). "SOLARTEC- Fabrica de aquecedores." Retrieved 04/12/2012, 2012.
- [10] GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells: Materials for clean energy. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338-344, 2001.
- [11] WANG, Y.; LIU, Y.; YANG, H.; WANG, H.; SHEN, H.; LI, M.; YAN, J. An investigation of DNA-like structured dye-sensitized solar cells. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 1, p. 119-123, 2010.
- [12] O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized. **Nature**, v. 353, n., p. 24, 1991.
- [13] LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 19, p. 195503, 2012.
- [14] LAGREF, J.-J.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. Artificial photosynthesis based on dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. **Inorganica Chimica Acta**, v.

361, n. 3, p. 735-745, 2008.

[15] SHI, D.; POOTRAKULCHOTE, N.; LI, R.; GUO, J.; WANG, Y.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M.; WANG, P. New efficiency records for stable dye-sensitized solar cells with low-volatility and ionic liquid electrolytes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 44, p. 17046-17050, 2008.

[16] ROSSIER-ITEN, N. Solid hybrid dye-sensitized solar cells: new organic materials, charge recombination and stability. 2006. Ph. D. Thesis, EPFL, Lausanne, 2006.

[17] BACH, U.; LUPO, D.; COMTE, P.; MOSER, J.; WEISSÖRTEL, F.; SALBECK, J.; SPREITZER, H.; GRÄTZEL, M. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. **Nature**, v. 395, n. 6702, p. 583-585, 1998.

[18] TENGSTEDT, C.; CRISPIN, A.; HSU, C.-H.; ZHANG, C.; PARKER, I.; SALANECK, W. R.; FAHLMAN, M. Study and comparison of conducting polymer hole injection layers in light emitting devices. **Organic electronics**, v. 6, n. 1, p. 21-33, 2005.

[19] PETER, K.; WIETASCH, H.; PENG, B.; THELAKKAT, M. Dual-functional materials for interface modifications in solid-state dye-sensitised TiO₂ solar cells. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 79, n. 1, p. 65-71, 2004.

[20] PETER, K.; WIETASCH, H.; PENG, B.; THELAKKAT, M. Dual-functional materials for interface modifications in solid-state dye-sensitised TiO₂ solar cells. **Applied Physics A**, v. 79, n. 1, p. 65-71, 2004.

[21] BATES, A. D.; MAXWELL, A.; PRESS, O. **DNA topology**: Oxford university press Oxford,, UK, 1993.

[22] WATSON, J.; CRICK, F. A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. **Nature**, v. 171, n. 4356, p. 737-738, 1953.

[23] FIRMINO, A.; GROTE, J.; KAJZAR, F.; MPEKO, J.-C.; PAWLICKA, A. DNA-based ionic conducting membranes. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 3, p. 033704-033704-033705, 2011.

[24] FINK, H.-W.; SCHÖNENBERGER, C. Electrical conduction through DNA molecules. **Nature**, v. 398, n. 6726, p. 407-410, 1999.

[25] SEEMAN, N. C. An overview of structural DNA nanotechnology. *Molecular biotechnology*, v. 37, n. 3, p. 246-257, 2007.

[26] WANG, L.; YOSHIDA, J.; OGATA, N.; SASAKI, S.; KAJIYAMA, T. Self-assembled supramolecular films derived from marine deoxyribonucleic acid (DNA)-cationic surfactant complexes: large-scale preparation and optical and thermal properties. **Chemistry of materials**, v. 13, n. 4, p. 1273-1281, 2001.

[27] NAKAJIMA, K.; FUJIYOSHI, A.; MING, Z.; SUZUKI, M.; KIMURA, K. In situ observation of oxygen gettering by titanium overlayer on HfO₂/ SiO₂/ Si using high-

resolution Rutherford backscattering spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n., p. 064507, 2007.

[28] PAWLICKA, A.; SENTANIN, F.; FIRMINO, A.; GROTE, J. G.; KAJZAR, F.; RAU, I. Ionically conducting DNA-based membranes for eletrochromic devices. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 21, p. 2329-2334, 2011.

[29] RAU, I.; GROTE, J.; KAJZAR, F.; PAWLICKA, A. DNA – novel nanomaterial for applications in photonics and in electronics. **Comptes Rendus Physique**, v. 13, n. 8, p. 853-864, 2012.

[30] CUENTAS-GALLEGOS, A.; RINCÓN, M.; OROZCO-GAMBOA, G. Physical and electrochemical characterization of nanostructured composites formed by TiO₂ templates and PEDOT–PPS films. **Electrochimica acta**, v. 51, n. 18, p. 3794-3801, 2006.

[31] WANG, T.; QI, Y.; XU, J.; HU, X.; CHEN, P. Effects of poly (ethylene glycol) on electrical conductivity of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)–poly (styrenesulfonic acid) film. **Applied surface science**, v. 250, n. 1, p. 188-194, 2005.

[32] GHOSH, S.; INGANÄS, O. Conducting polymer hydrogels as 3D electrodes: applications for supercapacitors. **Advanced Materials**, v. 11, n. 14, p. 1214-1218, 1999.

[33] WEI, M.; KONISHI, Y.; ZHOU, H.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Utilization of titanate nanotubes as an electrode material in dye-sensitized solar cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 6, p. A1232-A1236, 2006.

[34] ZHU, K.; NEALE, N. R.; MIEDANER, A.; FRANK, A. J. Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays. **Nano Letters**, v. 7, n. 1, p. 69-74, 2007.

[35] ZHANG, F.; GADISA, A.; INGANAS, O.; SVENSSON, M.; ANDERSSON, M. Influence of buffer layers on the performance of polymer solar cells. **Applied physics letters**, v. 84, n. 19, p. 3906-3908, 2004.

[36] BAILO, D.; GENEROSI, A.; ALBERTINI, V. R.; CAMINITI, R.; DE BETTIGNIES, R.; PACI, B. Time-resolved morphological study of ‘PEDOT: PSS’hole transporting layer for polymer solar cells. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 9, p. 808-812, 2012.

[37] MATOBA, Y.; MATSUI, S.; TABUCHI, M.; SAKAI, T. Electrochemical properties of composite polymer electrolyte applied to rechargeable lithium polymer battery. **Journal of power sources**, v. 137, n. 2, p. 284-287, 2004.

[38] BENEDETTI, J. E. **Preparação, caracterização e aplicação de eletrólitos poliméricos gel em células solares TiO₂/corante**. 2010. 216p. -Instituto de Química Unicamp, Universidade de Campinas- Unicamp, Campinas, 2010.

[39] ZAGHIB, K.; STRIEBEL, K.; GUERFI, A.; SHIM, J.; ARMAND, M.; GAUTHIER, M. LiFePO₄/polymer/natural graphite: low cost Li-ion batteries. **Electrochimica acta**, v. 50, n. 2, p. 263-270, 2004.

- [40] MATSUDA, Y.; FUKUSHIMA, T.; KATOH, Y.; ISHIKO, E.; NISHIURA, M.; KIKUTA, M.; KONO, M. Characteristics of gel alkylene oxide polymer electrolytes containing γ -butyrolactone. **Journal of power sources**, v. 119, n., p. 473-477, 2003.
- [41] OH, B.; AMINE, K. Evaluation of macromonomer-based gel polymer electrolyte for high-power applications. **Solid state ionics**, v. 175, n. 1, p. 785-788, 2004.
- [42] AVELLANEDA, C. O.; GONÇALVES, A. D.; BENEDETTI, J. E.; NOGUEIRA, A. F. Preparation and characterization of core-shell electrodes for application in gel electrolyte-based dye-sensitized solar cells. **Electrochimica acta**, v. 55, n. 4, p. 1468-1474, 2010.
- [43] LAW, C.; PATHIRANA, S. C.; LI, X.; ANDERSON, A. Y.; BARNES, P. R.; LISTORTI, A.; GHADDAR, T. H. Water-Based Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 22, n. 40, p. 4505-4509, 2010.
- [44] SILVA, D. P. B. D. **Desenvolvimento de estruturas do tipo bi-camada baseadas em camadas auto-organizadas e polianilina para a proteção contra a corrosão de ligas de alumínio**. 2011. 174p. -Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- [45] CHINAGLIA, D.; GOZZI, G.; ALFARO, R.; HESSEL, R. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4504, 2008.
- [46] RAPHAEL, E. **Estudo de eletrólitos poliméricos à base de agar para aplicação em dispositivos eletrocrômicos**. 2012. 174p. - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- [47] BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**: Springer, 2001.
- [48] STUART, B. H. **Polymer analysis**: Wiley, 2002.
- [49] HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. **Fundamentals and Applications to Polymer Science**: Thermal Analysis, 1994.
- [50] ŁOBINIŃSKI, R.; MARCZENKO, Z. Recent Advances in Ultraviolet-Visible Spectrophotometry. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 1-2, p. 55-111, 1992.
- [51] BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. F. W. Billmeyer, Jr., John Wiley & Sons Inc., New York 1984, 3 rd Edition, xviii+ 578, v., n., 1984.
- [52] FREEMAN, W. **Characterization of polymers**. Wiley-Interscience, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering., v. 3, n., p. 290-327, 1985.
- [53] WILLIAMS, D.; FLEMING, I.; PRETSCH, E. **Spectroscopic Methods. Organic Chemistry**, v., n., 1989.

- [54] CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber, São Paulo, v. 430, n., 2004.
- [55] HOWLAND, R.; BENATAR, L. **A Practical Guide: To Scanning Probe Microscopy**,
- [56] FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. Microscopia de força atômica aplicada em imunoensaios. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 137, 2006.
- [57] MONTEMOR, M.; SIMOES, A.; FERREIRA, M. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 4, p. 491-502, 2003.
- [58] ALBINSSON, I.; MELLANDER, B.-E.; STEVENS, J. Ion association effects and ionic conductivity in polymer electrolytes. **Solid state ionics**, v. 60, n. 1, p. 63-66, 1993.
- [59] ZOPPI, R. A.; NUNES, S. P. Utilization of the sol-gel process to obtain organic-inorganic hybrid materials: preparation, characterization and application as solid state electrolytes. **Polímeros**, v. 7, n. 4, p. 27-36, 1997.
- [60] KREUER, K. D. Proton conductivity: Materials and applications. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 3, p. 610-641, 1996.
- [61] KREUER, K. D. On the development of proton conducting materials for technological applications. **Solid State Ionics**, v. 97, n. 1-4, p. 1-15, 1997.
- [62] MATTOS, R. I.; PAWLICKA, A.; LIMA, J. F.; TAMBELLI, C. E.; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P. Magnetic resonance and conductivity study of gelatin-based proton conductor polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 55, n., p. 1396-1400, 2010.
- [63] PAWLICKA, A.; MATTOS, R. I.; TAMBELLI, C. E.; SILVA, I. D. A.; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P. Magnetic resonance study of chitosan bio-membranes with proton conductivity properties. **Journal of Membrane Science**, v. 429, n., p. 190-196, 2013.
- [64] LIU, X.; CHEN, D.; HE, Z.; ZHANG, H.; HU, H. Molecular weight dependence of the glass transition of cyclic polystyrene. **Polymer communications**, v. 32, n. 4, p. 123-125, 1991.
- [65] YAMAKI, S. B.; PEDROSO, A. G.; ATVARIS, T. D. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em Química (Físico-Química). **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 330-334, 2002.
- [66] MOTA, L. P. D. **Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos à base de gelatina comercial para aplicação em células solares**. 2011. 87p. -Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- [67] HEBDA, E.; NIZIOL, J.; PIELICHOWSKI, J.; SNIECHOWSKI, M.; JANCIA, M. PROPERTIES OF DNA COMPLEXES WITH NEW CATIONIC SURFACTANTS. v., n.,

- [68] COATES, J. **Interpretation of infrared spectra, a practical approach.** Encyclopedia of analytical chemistry, v., n., 2006.
- [69] LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.
- [70] PAVIA, D. L. **Introduction to spectroscopy: Brooks/Cole Publishing Company**, 2009.
- [71] BENEDETTI, J. E.; DE PAOLI, M. A.; NOGUEIRA, A. F. Enhancement of photocurrent generation and open circuit voltage in dye-sensitized solar cells using Li⁺ trapping species in the gel electrolyte. **Chemical Communications**, v., n. 9, p. 1121-1123, 2008.
- [72] ROTHEMUND, P. W. Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns. **Nature**, v. 440, n. 7082, p. 297-302, 2006.
- [73] YENGEL, E.; WANGB, L.; OZKANA, M.; OZKANB, C. S. **Effects of DNA and Pt-DNA electrodes on bulk heterojunction solar cells.** In: Proc. of SPIE Vol, 2009, p. 74110B-74111.