B I B L I O T E C A
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

20.424

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULA SOLAR FOTOELETROQUÍMICA
COM TiO₂ SENSIBILIZADO POR CORANTES

Christian Graziani Garcia
Tese de Doutorado

Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha
Orientadora

SÃO PAULO

2002

20
16d

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005436

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Garcia, Christian Graziani
G216d Desenvolvimento de célula solar fotoeletroquímica com
TiO₂ sensibilizado por corantes / Christian Graziani
Garcia. -- São Paulo, 2002.
129p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Iha, Neyde Yukie Murakami

1. Fotoquímica inorgânica 2. Energia solar I. T. II.
Iha, Neyde Yukie Murakami, orientador

546.55 CDD

***"Desenvolvimento de Célula Solar Fotoeletroquímica
com TiO₂ Sensibilizado por Corantes"***

**CHRISTIAN GRAZIANI
GARCIA**

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Química Inorgânica.

Aprovado por:

Profa. Dra. NEYDE YUKIE MURAKAMI IHA
IQ – USP
(Orientadora e Presidente)

Profa. Dra. DALVA LUCIA ARAUJO DE FARIA
IQ – USP

Profa. Dra. VERA REGINA LEOPOLDO CONSTANTINO
IQ – USP

Prof. Dr. ALZIR AZEVEDO BATISTA
UFSCar

Prof. Dr. ADNEI MELGES DE ANDRADE
EP – USP

SÃO PAULO
23 DE DEZEMBRO 2002.

para Leonisa e Miranda

In Memoriam

Ars longa,
vita brevis,
occasio celeris,
experimentum periculosum,
iudicium difficile.

Hipocrates

AGRADECIMENTOS:

À Neyde, não apenas pela orientação, dedicação e exemplo de envolvimento, mas também pelo companheirismo e confiança depositados em todo esse tempo. Muito obrigado!

À minha família, Pablo, Serena, Marco, Andréa, Wagner, Cristina e Isabella, pela compreensão e apoio, constantes e indispensáveis.

À Melina, Luciano e Ivan, cuja valiosa amizade é outra conquista deste período,
à Solange, pela amizade e companheirismo, desde a graduação,
aos integrantes (atuais ou não) do grupo de pesquisa do qual orgulhosamente faço parte, em especial aos amigos Jailson, André, Fátima, Adelino e Cida, pela amizade e companheirismo,
ao Prof. Carlo A. Bignozzi, pelo entusiasmo e presença constantes,
ao Roberto Argazzi, pelo apoio e disposição de sempre,
aos tantos companheiros do Bloco 2, Amélia, Gianluca, Giselle, Adriana, Wendel, Marcos, Rodrigo, Marcela, Patrícia, Ana, Eduardo, Vivian, Sofia, Makoto, Genebaldo, Reginaldo, Ivone, Alzilene, Aninha, Vera, Viktoria, Ana Maria, Henrique e demais colegas e docentes pela camaradagem e convivência agradável,
ao Fernando e pessoal do LME da Poli, pela colaboração na deposição dos filmes semicondutores,
ao Adnei, pelas conversas e discussões, didáticas e construtivas,
ao Elvis, por todo apoio e pela ajuda com referências e figuras,
aos amigos não químicos, Ana, Cristina, Gisela, Renata, Miguel, Giuliano, Felipe, Débora, Erica, Mota, Luisa, pelo apoio e paciência,
ao CNPq pela bolsa concedida,
e finalmente a todos que de alguma forma contribuíram com o trabalho. Obrigado!

RESUMO

O trabalho apresenta o desenvolvimento de células solares fotoeletroquímicas baseadas na sensibilização de *n*-TiO₂ por corantes sintéticos e naturais. Abrange as etapas envolvidas na sua obtenção, desde a preparação dos compostos sensibilizadores, filmes semicondutores e meio eletrolítico, até a montagem e medidas de eficiência, com a otimização dos diversos componentes do sistema, num arranjo do tipo sanduíche. O fotoanodo consiste num filme de TiO₂ nanocristalino sensibilizado pelo corante num substrato condutor. O contraeletrodo é composto de um substrato condutor recoberto com camada transparente de platina. Entre os eletrodos é disposta a camada de eletrólito, geralmente solução de I₂/LiI em acetonitrila. A espessura do filme de semicondutor é controlada com os métodos empregados na deposição de sua dispersão. A transparência final depende ainda do método de preparação das dispersões.

Utilizando as espécies *cis*-[(dcbH₂)₂RuLL']²⁺, dcbH₂ = 4,4'-(CO₂H)₂-2,2'-bipiridina e L/L' = cianopiridina, quinolina e H₂O, como sensibilizador, obteve-se conversão eficiente de luz visível em eletricidade com valores de IPCE de até 50 % entre 400 e 550 nm. Os processos de transferência e recombinação de elétron na interface sensibilizador/semicondutor foram investigados por experimentos com técnicas resolvidas no tempo empregando sensibilizadores ancorados aos filmes transparentes de TiO₂. O trabalho envolveu ainda incorporações técnicas para aumentar a eficiência da célula, como filamentos metálicos protegidos e a combinação de unidades independentes numa associação modular, que são objetos de patentes depositadas.

ABSTRACT

This work presents the development on photoelectrochemical solar cells based on sensitization of n -TiO₂ by synthetic and natural dyes. It comprises several steps involved in the fabrication and assembling of the cells in a sandwich-type design. Preparation of sensitizers, semiconductor films and electrolyte media, as well as efficiency measurements and optimization of several components are presented. The photoanode consists of a dye-sensitized nanocrystalline n -TiO₂ film onto a conductive substrate. The counterelectrode is a conductive substrate covered with a thin, transparent platinum layer. The electrolyte layer, usually I₂/LiI in acetonitrile, is placed between the electrodes. The deposition process of the semiconductor dispersion onto the substrates regulates the resulting thickness of the film. The final transparency is also controlled by the procedure employed in the preparation of the semiconductor dispersion.

The species $cis-[(dcbH_2)_2RuLL']^{2+}$, $dcbH_2 = 4,4'-(CO_2H)_2-2,2'$ -bipyridine and $L/L' = 4$ -cyanopyridine, quinoline and H₂O, were employed as sensitizers resulting in IPCE (Incident Monochromatic Photon to Current Conversion Efficiency) values as high as 50 % from 400 to 550 nm. Electron transfer and recombination processes across the semiconductor/sensitizer interface were investigated with time-resolved experiments employing transparent films of n -TiO₂ sensitized by the anchored species. Other approaches aiming improvements in efficiencies and the preparation of photoelectrochemical solar cells for different applications or through environmentally friendly processes are discussed. The use of protected metallic filaments and the modular arrangement of single cells are issues of patents.

ÍNDICE

Resumo

Abstract

Abreviações

Lista de ligantes e complexos

Apresentação da tese

1 - INTRODUÇÃO	16
Fotossensibilização de Semicondutores com Separação Grande de Bandas .	18
Princípios da Operação das Células Solares Fotoeletroquímicas Sensibilizadas por Corante	21
Eficiência de Conversão de Fóton Incidente em Corrente, IPCE.....	27
2 - OBJETIVOS.....	29
3 - PARTE EXPERIMENTAL	30
3.1 - Obtenção dos Compostos.....	30
- <i>cis</i> -bis(ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)diclororutênio(II), <i>cis</i> -[(dcbH ₂) ₂ RuCl ₂].....	30
- Perclorato de <i>cis</i> -bis(ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)bis- (4-fenilpiridina)rutênio(II), <i>cis</i> -[(dcbH ₂) ₂ Ru(ppy) ₂](ClO ₄) ₂	30
- <i>cis</i> -bis(ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)ditiocianatorutênio(II), <i>cis</i> -[(dcbH ₂) ₂ Ru(NCS) ₂]	31
- Cloreto de <i>cis</i> -bis(ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina) (cianopiridina)(aquo)rutênio(II), <i>cis</i> -[(dcbH ₂) ₂ Ru(CNpy)(H ₂ O)]Cl ₂	31
- Substratos Condutores	32
- Obtenção de Extratos Naturais.....	34
3.2 - Aparelhagens e Técnicas Experimentais	34
3.2.1 - Medidas de pH	34
3.2.2 - Cromatografia em Camada Delgada	34

3.2.3 - Centrifugação	35
3.2.4 - Medidas de Resistência de Folha.....	35
3.2.5 - Obtenção dos Filmes de Semicondutor.....	35
3.2.5.1 - Deposição do Semicondutor	35
3.2.5.2 - Sinterização.....	36
3.2.6 - Platinização	36
3.2.7 - Espectros de Absorção e/ou Transmitância	36
3.2.8 - Medidas Fotoeletroquímicas.....	36
3.2.8.1 - Medidas Preliminares	37
3.2.8.2 - Espectros de Ação de Fotocorrente	37
3.2.8.3 - Determinação das Curvas Características Corrente-Tensão ..	38
3.2.9 - Espectros Eletrônicos Resolvidos no Tempo	38
3.3 - Procedimentos Experimentais	39
3.3.1 - Obtenção de Células Solares Fotoeletroquímicas Transparentes..	39
3.3.1.1 - Preparação dos Fotoanodos	39
3.3.1.2 - Platinização dos contraeletrodos.....	40
3.3.1.3 - Montagem da Célula Solar do Tipo Sanduíche	40
3.3.1.4 - Célula Solar Com Filamentos Protegidos.....	41
3.4 - Tratamento de Dados	41
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 - Caracterização dos Substratos Condutores.....	43
4.1.1 - Transparência.....	43
4.1.2 - Resistência Elétrica	44
4.1.3 - Estabilidade Térmica	45
4.2 - Filmes do Semicondutor Nanocristalino.....	46
4.2.1 - Preparação de Dispersões de TiO_2	47
4.2.2 - Deposição dos Filmes de TiO_2	49
4.2.2.1 - Efeito do Número de Deposições Sobre a Transmitância do Filme	50
4.2.2.2 - Efeito da Espessura do Filme na Geração de Corrente	52

4.3 - Sensibilização dos Filmes Semicondutores	54
4.3.1 - <i>cis</i> -[(dcbH ₂) ₂ Ru(CNpy)(H ₂ O)]Cl ₂	55
4.3.2 - Corantes Naturais	63
4.4 - Experimentos Resolvidos no Tempo.....	70
Estimativa do Parâmetro η	77
4.5 - Alternativas para as Células Solares Sensibilizadas por Corante.....	82
4.5.1 - Experimentos com Substratos Condutores Flexíveis	82
4.5.2 - Célula Solar Utilizando Substratos Condutores Com Filamentos Protegidos	87
4.6 - Perspectivas	91
5 - CONCLUSÃO	93
6 - PROPOSTA PARA TRABALHOS POSTERIORES.....	95
7 - ANEXOS	96
7.1 - Corante <i>cis</i> -bis(ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina) bis(quinolina)rutênio(II), <i>cis</i> -[(dcbH ₂) ₂ Ru(quin) ₂](ClO ₄) ₂	96
7.2 - Preparação dos Ligantes Precursores do Ácido 4,4',4"-tricarboxílico 2,2':6',2"-terpiridina (tcbH ₃).....	100
7.3 - Participação no Programa Energia Brasil	102
7.4 - Derivação da Equação da Eficiência da Coleta de Elétron no Circuito Externo	104
7.5 - "Dye-Sensitized Photoelectrochemical Solar Cells", em "Handbook of Photochemistry and Photobiology", <i>no prelo</i>	106
8 - REFERÊNCIAS	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático de bandas para um semiconductor intrínseco e semicondutores extrínsecos do tipo <i>n</i> e <i>p</i>	19
Figura 2 - Diagrama de bandas de energia do semiconductor (tipo <i>n</i>) e do eletrólito em diferentes condições: antes do equilíbrio de cargas e após a formação da interface, no escuro e sob radiação.....	20
Figura 3 - Representação esquemática dos processos de conversão de energia envolvidos numa célula solar fotoeletroquímica sensibilizada por corante	21
Figura 4 - Curva característica corrente-tensão de uma célula solar	25
Figura 5 - Espectro de transmitância dos vidros condutores utilizados.	43
Figura 6 - Espectros de transmitância do substratos flexíveis utilizados	44
Figura 7 - Porcentagem de transmitância em 450 nm dos substratos condutores após exposição acumulativa por 30 min em diversas temperaturas.	46
Figura 8 - Espectros de transmitância de dois filmes de TiO ₂ sobre substrato de vidro obtidos a partir de dispersões diferentes: Degussa P25 e Hidrólise do isopropóxido	49
Figura 9 - Valores de transmitância em 700 nm vs. número de deposições via <i>spin coating</i> e <i>painting</i>	52
Figura 10 - Valores de <i>I</i> _{sc} vs. número de deposições via <i>spin coating</i> e <i>painting</i> empregando fotoanodos sensibilizados pela espécie (dcbH ₂) ₂ Ru(NCS) ₂	54
Figura 11 - Espectro de absorção UV-Visível do <i>cis</i> -[(dcbH ₂) ₂ Ru(CNpy)(H ₂ O)] ²⁺ em metanol.....	56
Figura 12 - Espectros de absorção UV-Visível de TiO ₂ e [(dcbH ₂) ₂ Ru(CNpy)(H ₂ O)] ²⁺ /TiO ₂ em acetonitrila	56
Figura 13 - Representação esquemática da célula solar de camada delgada transparente e seus componentes	58

Figura 14 - Representação esquemática dos processos envolvidos numa célula solar fotoeletroquímica regenerativa cujo fotoanodo é sensibilizado por um corante.	59
Figura 15 - Processo de transferência de elétron fotoinduzida do sensibilizador $[(dcbH_2)_2Ru(CNpy)(H_2O)]^{2+}$ para a superfície do semiconductor: absorção de luz e injeção de elétron.....	60
Figura 16 - Espectro de ação de fotocorrente obtido com a célula solar regenerativa utilizando $[(dcbH_2)_2Ru(CNpy)(H_2O)]^{2+}$ como sensibilizador.....	62
Figura 17 - Espectro eletrônico de absorção do fotoanodo sensibilizado pelo extrato de jambolão.....	64
Figura 18 - Espectro eletrônico de absorção de extratos das frutas maria-preta, amora e açaí em etanol.....	65
Figura 19 - Espectro eletrônico de absorção dos substratos com TiO_2 antes e após a adsorção dos extratos de maria-preta, amora e açaí	66
Figura 20 - Espectros da diferença de absorção do sensibilizador $[(dcbH_2)_2Ru(ppy)_2]^{2+}$ adsorvido sobre a superfície do semiconductor.	71
Figura 21 - Espectros da diferença de absorção do sensibilizador $[(dcbH_2)_2Ru(CNpy)(H_2O)]^{2+}$ adsorvido sobre a superfície do semiconductor.....	72
Figura 22 - Processo cinético para o complexo $[(dcbH_2)_2Ru(ppy)_2]^{2+}$, acompanhado em 480 nm, nas soluções de acetonitrila de $LiClO_4$ 0,3 M e LiI 0,3 M.....	75
Figura 23 - Processo cinético para o complexo $[(dcbH_2)_2Ru(CNpy)(H_2O)]^{2+}$, acompanhado em 480 nm, nas soluções de acetonitrila de $LiClO_4$ 0,3 M e LiI 0,3 M.....	76
Figura 24 - Relação entre valores de $IPCE_{max}$ e η obtidos a partir de experimentos resolvidos no tempo para diversos sensibilizadores $[(dcbH_2)_2RuLL']$	81
Figura 25 - Célula solar flexível.	86
Figura 26 - Células solares obtidas, de diversos tamanhos e formatos.	88
Figura 27 - Célula solar fotoeletroquímica com filamentos metálicos protegidos.	89

Figura 28 - Esquema de célula solar fotoeletroquímica com filamentos metálicos protegidos e seus componentes.....	89
Figura 29 - Espectro de absorção UV-Visível da espécie $[(dcbH_2)_2Ru(quin)_2]^{2+}$ em metanol	97
Figura 30 - Espectro eletrônico do fotoanodo com o sensibilizador $[(dcbH_2)_2Ru(quin)_2]^{2+}$ adsorvido sobre o filme de TiO_2	98

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações óticas e elétricas dos substratos condutores empregados fornecidas pelos fabricantes	33
Tabela 2 - Características dos filmes de TiO_2 obtidos.....	51
Tabela 3 - Parâmetros fotoeletroquímicos obtidos com células solares empregando os fotoanodos sensibilizados pelos corantes naturais....	68
Tabela 4 - Parâmetros para a determinação do termo η em condições estacionárias e resolvidas no tempo para diversos sensibilizadores $(dcbH_2)_2RuLL'$	79
Tabela 5 - Corrente e tensão obtidas utilizando diversos contraeletrodos	83
Tabela 6 - Fotocorrente e Tensão obtidas utilizando diversos fotoanodos	84

ABREVIações

2-ppt - (3-(2-hidroxifenil)-5-(piridin-2-il)-1,2,4-triazol

2-ppzt - 3-(2-hidroxifenil)-5-(pirazin-2-il)-1,2,4-triazol

4-ppt - 3-(4-hidroxifenil)-5-(piridin-2-il)-1,2,4-triazol

BC - Banda de condução

bpzt - 3,5-bis(pirazin-2-il)-1,2,4-triazol

BV - Banda de valência

CNpy - 4-cianopiridina

dcbH₂ - Ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina

DYE-CELL - Célula solar fotoeletroquímica sensibilizada por corante

e - Carga do elétron

e⁻_{BC} - Elétron injetado na banda de condução

e⁻_{TCO} - Elétron na superfície do substrato condutor

E_f - Energia do nível de Fermi

E_g - Diferença de energia entre as bandas de valência e condução

E_{redox} - Potencial redox

FF - Fator de preenchimento

FTO - Óxido de estanho dopado com fluoreto

I₀ - Corrente de saturação

J_{sc} - Densidade de corrente

k - Constante de Boltzman

LHE - Eficiência da coleta de luz

MLCT - Transferência de carga metal-ligante

IPCE - Eficiência de conversão de fóton incidente em corrente

IPCE_{máx} - Valor máximo de IPCE na região em questão

ITO - Óxido de estanho dopado com índio

I_L - Corrente gerada pela luz

I_{ph} - Densidade de fotocorrente

I_{pm} - Corrente no ponto de potência máxima

I_s - Intensidade da luz incidente

I_{sc} - Corrente de curto-circuito

N3 - (dcbH₂)₂Ru(NCS)₂

Ox - Forma oxidada do mediador

P_{max} - Potência máxima

PMT - fotomultiplicador

ppy - 4-fenilpiridina

quin - Quinolina

Red - Forma reduzida do mediador

S - Sensibilizador

S⁺ - Sensibilizador oxidado

S^{*} - Sensibilizador no estado excitado

SC - Semicondutor

TCO - Óxido condutor transparente

UV - Ultravioleta

V_{oc} - Tensão de circuito aberto

V_{pm} - Tensão no ponto de potência máxima

η - Eficiência da coleta de elétron no circuito externo

η_{global} - Eficiência global do processo de fotoconversão

Obs. Dentro do possível, os termos foram apresentados em português, muitas vezes seguidos do original em inglês. No decorrer do texto, alguns desses termos são mantidos na língua inglesa, por ser mais usual dentro do meio acadêmico.

LISTA DE LIGANTES E COMPLEXOS

dcBH₂

ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina

quin

quinolina

CNpy

4-cianopiridina

ppy

4-fenilpiridina

pyEt

4-etilpiridina

bpyEt₂

4,4'-dietil-2,2'-bipiridina

tpyEt₃

4,4',4''-trietil-2,2':6',2''-terpiridina

tcbH₃

ácido 4,4',4''-tricarboxílico-2,2':6',2''-terpiridina

cis-[(dcbH₂)₂Ru(quin)₂]²⁺

cis-[(dcbH₂)₂Ru(ppy)₂]²⁺

cis-[(dcbH₂)₂Ru(CNpy)(H₂O)]²⁺

cis-(dcbH₂)₂Ru(NCS)₂

APRESENTAÇÃO DA TESE

Este trabalho descreve a obtenção de células solares fotoeletroquímicas baseadas na sensibilização de *n*-TiO₂ por corantes. O trabalho deu continuidade às investigações iniciadas no mestrado e apresenta o desenvolvimento das etapas envolvidas na obtenção, montagem e a avaliação do desempenho das células solares. A investigação teve como objetivo o desenvolvimento do dispositivo através de incorporações e otimização dos diversos componentes do sistema. Devido ao caráter interdisciplinar do tema, buscaram-se a interação com outros grupos e a participação em atividades multidisciplinares.

O texto apresenta uma **Introdução**, na qual o funcionamento das células solares fotoeletroquímicas sensibilizadas por corante é apresentado, com uma breve descrição dos fundamentos teóricos. A **Parte Experimental** apresenta as técnicas experimentais e aparelhagens utilizadas e descreve o método de obtenção dos componentes e a montagem das células solares. O item seguinte apresenta a **Discussão dos Resultados** obtidos nas diversas etapas desenvolvidas. Os experimentos resolvidos no tempo e resultados fotoeletroquímicos obtidos com o uso da espécie $[(dcbH_2)_2Ru(CNpy)(H_2O)]^{2+}$ como sensibilizador do TiO₂ são apresentados e discutidos. O uso de extratos naturais, como alternativa aos corantes sintéticos, e a obtenção de células flexíveis utilizando substratos condutores poliméricos são discutidos. Os ensaios envolvendo células solares com filamentos metálicos protegidos são também apresentados.

1 - INTRODUÇÃO

A conversão da energia solar é uma das alternativas mais promissoras na busca de fontes de energia sustentáveis. Nas células solares fotovoltaicas tradicionais, baseadas em dispositivos de junção $p-n$, a irradiação da luz na interface de dois semicondutores apropriados promove a separação de cargas gerando corrente elétrica [1-4].

O amadurecimento da tecnologia de tais dispositivos, baseados em processos físicos, levou ao desenvolvimento de uma nova geração de células fotoeletroquímicas. Diversos sistemas têm sido estudados, buscando a conversão de luz em eletricidade ou combustíveis [2,5,6]. Nas células fotogalvânicas, reações químicas decorrentes da absorção da luz alteram a distribuição de espécies redox ativas provocando uma diferença de potencial que resulta na corrente elétrica [7-13]. Nas células fotoeletroquímicas convencionais, a interface entre um semicondutor e uma solução contendo um par redox adequado impede a rápida recombinação dos fotoprodutos primários [8,12-19].

Entre os diversos dispositivos fotoeletroquímicos investigados, as células solares sensibilizadas por corante (de aqui em diante referidas também como DYE-CELLS) representam uma das alternativas mais promissoras de conversão eficiente de energia solar em energia elétrica [20-27]. O desenvolvimento no campo passa por um progresso contínuo [28], desde as primeiras investigações envolvendo a fotossensibilização de semicondutores para a conversão da energia [29] até o desenvolvimento de células regenerativas de camada delgada. Os

componentes estão dispostos num arranjo do tipo sanduíche no qual substratos condutores servem de suporte para os eletrodos: o fotoanodo é composto por sensibilizadores adsorvidos sobre a superfície do material semicondutor. O contraeletrodo apresenta uma fina camada de material catalisador na sua superfície. Entre os dois eletrodos se encontra o meio eletrolítico com um mediador.

Entre os diversos semicondutores disponíveis, são comumente utilizados filmes porosos de n -TiO₂ nanocristalino com área superficial elevada. O material é estável, barato, facilmente processável e possui propriedades energéticas apropriadas [27,30-36]. Os complexos de Ru(II) com polipiridinas carboxiladas são amplamente utilizados como sensibilizadores do TiO₂ nessas células solares [27,34,37-50]. Essas espécies possuem características adequadas tais como bandas largas e intensas de transferência de carga metal-ligante, que se sobrepõem em grande extensão à parte visível do espectro solar. Seu estado excitado é energeticamente favorável ao processo de injeção de elétron à banda de condução do semicondutor. Os grupos carboxílicos garantem a quimisorção do corante à superfície do TiO₂ além de proporcionar o acoplamento eletrônico necessário para a transferência de elétron. Seu potencial redox é compatível com o mediador freqüentemente utilizado (o par iodo/iodeto) [25,39,40,45,46,51,52].

Dentro dessa família, os complexos com tiocianato são considerados os sensibilizadores mais eficientes. A espécie [(dcbH₂)₂Ru(NCS)₂], também conhecida como N3, resulta em células com eficiências de conversão superiores a 10 % sob radiação solar AM 1,5 [53-55]. A espécie análoga com ligante

carboxilado terpiridínico, $[(tcbH_3)Ru(NCS)_3]^-$ também conhecida como *black dye*, apresenta resposta espectral substancialmente superior à do N3 [48,50].

Fotossensibilização de Semicondutores com Separação Grande de Bandas

De maneira análoga aos dispositivos fotovoltaicos tradicionais, a geração de corrente elétrica nas células solares fotoeletroquímicas sensibilizadas por corante envolve o transporte de partículas carregadas junto à interface entre dois materiais com propriedades diferentes.

Nos materiais semicondutores, a diferença de energia entre os elétrons das bandas de valência e de condução, conhecida como separação de bandas (E_g), é relativamente pequena. A condução elétrica envolve transportadores de carga formados termicamente, dopagem com impurezas eletricamente ativas e/ou através da fotoexcitação. Os elétrons constituem os transportadores de carga na banda de condução. Na banda de valência, os buracos carregados positivamente são os transportadores [56,57].

A presença de mais elétrons do que poderiam ser acomodados na banda de valência gera um excedente de transportador de cargas negativas e o nível de Fermi fica mais próximo à banda de condução. Nesse caso, a maior parte da condutividade é atribuída a esses elétrons, chamados de transportadores majoritários de carga. De forma análoga, um semicondutor do tipo *p* apresenta excesso de cargas positivas de modo que o nível de Fermi se aproxima da banda de valência e os buracos são os transportadores majoritários de carga. A Figura 1

apresenta o diagrama esquemático de bandas para um semicondutor intrínseco e semicondutores extrínsecos do tipo *n* e *p* [56].

Figura 1 - Diagrama esquemático de bandas para um semicondutor intrínseco (B) e semicondutores extrínsecos do tipo *n* (A) e do tipo *p* (C).

BC = banda de condução, BV = banda de valência, E_f = energia do nível de Fermi.

A absorção da luz visível por semicondutores coloridos, como o sulfeto de cádmio e de mercúrio, resulta na excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução. No entanto, semicondutores com separação pequena de bandas são em geral sensíveis à fotocorrosão, e a energia armazenada é menor. Por sua vez, apenas a radiação solar incidente mais energética pode ser absorvida nos semicondutores com separação grande de bandas.

A Figura 2 apresenta os diagramas de bandas de energia na interface semicondutor (tipo *n*)/eletrólito em diferentes condições. Antes do equilíbrio de cargas (A) as energias do nível de Fermi e das bandas de condução e valência são uniformes (situação de banda plana). Com a formação da interface ocorre o equilíbrio de cargas (B, no escuro). O nível de Fermi do semicondutor se iguala ao

potencial redox da solução (E_f e E_{redox}) resultando nas dobras, ou encurvamento, das bandas de condução e de valência do semicondutor (situação de depleção). Com a irradiação (C), a separação de cargas decorrente da absorção de luz aumenta a concentração de elétrons na banda de condução, elevando o nível de Fermi do semicondutor [56,58,59].

Figura 2 - Diagrama de bandas de energia do semicondutor (tipo n) e do eletrólito em diferentes condições: antes do equilíbrio de cargas (A) e após a formação da interface, no escuro (B) e sob radiação (C).

Uma célula solar fotoeletroquímica sensibilizada por corante apresenta a interface semicondutor/solução descrita anteriormente (Figura 2). Entretanto, o tamanho reduzido das partículas de TiO_2 limita a formação da zona de depleção no semicondutor nanocristalino [27].

Princípios da Operação das Células Solares Fotoeletroquímicas

Sensibilizadas por Corante

A Figura 3 ilustra os processos envolvidos na fotoconversão numa DYE-CELL típica. A luz é absorvida por corantes sensibilizadores quimisorvidos à superfície de um material semiconductor nanocristalino com separação grande de bandas. Uma vez excitado, esse sensibilizador transfere elétrons para a banda de condução do semiconductor. Dessa forma, a fotoexcitação e injeção do elétron na banda de condução do semiconductor ocorrem com luz de energia menor que E_g . A fim de que o sistema funcione de modo regenerativo, um mediador deve reduzir o sensibilizador oxidado após a injeção do elétron e regenerar-se no contraeletrodo encerrando o ciclo.

Figura 3 - Representação esquemática dos processos de conversão de energia envolvidos numa célula solar fotoeletroquímica sensibilizada por corante.

BC = banda de condução, BV = Banda de valência, e^- = elétron, red e ox são as formas reduzida e oxidada do mediador.

A investigação dos mecanismos de geração de corrente nas células solares fotoeletroquímicas sensibilizadas por corante é extensa e envolve considerações teóricas particulares, devido às diferenças fundamentais entre a operação de DYE-CELLS e as células solares tradicionais baseadas em junções *p-n*.

Nas células solares sensibilizadas por corante os processos de absorção de luz e separação de cargas não ocorrem no mesmo material. Enquanto a etapa de absorção de luz ocorre no sensibilizador, o transporte de cargas ocorre através do filme semicondutor e do meio eletrolítico.

Ao contrário do que ocorre nas células fotovoltaicas convencionais, o encurvamento das bandas não é uma condição prioritária para o bom funcionamento das células fotoeletroquímicas sensibilizadas por corante [27,40,60]. A separação de cargas num semicondutor nanocristalino é determinada principalmente pela cinética dos processos interfaciais [27,32]. A interface resultante da quimisorção do sensibilizador no semicondutor nanocristalino resulta num equilíbrio estabelecido pela transferência de prótons entre os grupos carboxilato ou fosfonato protonados (freqüentemente empregados como "âncora" dos complexos de Ru ao semicondutor) e a superfície do semicondutor, com a formação de uma dupla camada elétrica. O gradiente de cargas formado entre o sensibilizador carregado negativamente e o óxido carregado positivamente promove a injeção de elétron na direção desejada. O mesmo campo também inibe o retorno dos elétrons após sua injeção [27].

A recombinação do elétron injetado com o sensibilizador oxidado é termodinamicamente favorável, mas ocorre numa escala de tempo muito maior do que sua injeção no semicondutor. A recombinação relativamente lenta pode ser explicada pela diferença de energia envolvida na reação de recombinação eletrônica (*driving force*), que é suficientemente grande para que o sistema se enquadre na região invertida de Marcus [27,34,61,62].

A cinética do processo de transferência de carga é fundamentalmente controlada pelo acoplamento eletrônico entre o semicondutor e o sensibilizador [27,61,62-64]. O processo de recombinação envolve orbitais d localizados no rutênio cujo acoplamento eletrônico com a banda de condução do TiO_2 é restrito. A deslocalização dos elétrons injetados na banda de condução e os defeitos presentes no sólido também desfavorecem a recombinação eletrônica [61]. Entretanto, o mecanismo detalhado do transporte de carga através das partículas nanocristalinas não é totalmente conhecido e requer a investigação contínua dos processos na interface [62,65].

Nas DYE-CELLS, a estrutura desordenada do semicondutor nanocristalino não compromete a fotoconversão. Nesse tipo de arranjo, o semicondutor conduz apenas os transportadores majoritários de carga. Os transportadores minoritários não participam do processo de fotoconversão uma vez que a absorção de luz não envolve a banda de valência do material semicondutor, minimizando os efeitos prejudiciais presentes em semicondutores com separação pequena de bandas [20,22-27,34,51-55,66-70]. A tensão máxima que pode ser obtida corresponde, em princípio, à diferença entre o potencial eletroquímico do par redox utilizado

como mediador e o nível *quasi*-Fermi do semicondutor sob iluminação. Entretanto, o desempenho da fotoconversão é afetado por processos de recombinação e limitado por fatores cinéticos [56,58,71]. A tensão obtida sob uma determinada intensidade luminosa refere-se à tensão determinada em circuito aberto (V_{oc}). Embora V_{oc} represente a tensão máxima produzida por uma célula, na condição de circuito aberto não há corrente e a potência resultante é nula. Analogamente, quando a fotocorrente é medida em curto circuito, I_{sc} , a tensão é nula. Entre as condições extremas de curto circuito e circuito aberto ocorre a geração de potência resultando na curva corrente-tensão característica. A potência máxima (P_{max}) é obtida no ponto da curva onde o produto entre os valores de I e V for máximo, e a razão entre $P_{max}/(V_{oc} \cdot I_{sc})$ é conhecida como fator de preenchimento (FF):

$$FF = \frac{I_{pm} V_{pm}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1)$$

em que I_{pm} e V_{pm} são os valores de corrente e tensão que resultam na potência máxima, conforme representado na Figura 4.

A eficiência global da célula é descrita através da equação [1,32,45,54]

$$\eta_{global} = \frac{I_{ph} V_{oc} FF}{I_s} \quad (2)$$

onde I_{ph} é a densidade de fotocorrente e I_s é a intensidade da luz incidente.

Figura 4 - Curva característica corrente-tensão de uma célula solar.

I_{sc} = corrente de curto-circuito, V_{oc} = tensão de circuito aberto, P_{max} = potência máxima obtida, I_{pm} e V_{pm} = corrente e tensão no ponto de potência máxima.

A eficiência teórica máxima de tais dispositivos é de 27 % com $FF = 0,9$, densidade de corrente (J_{sc}) = $22,5 \text{ mA/cm}^2$ e $V_{oc} = 1,35 \text{ V}$ [72]. Quando as perdas relativas à resistência em série e à transmissão da luz pelos substratos condutores são consideradas, o valor de η_{global} máximo esperado é de 9,5 - 10,8 %, com $FF = 0,70 - 0,75$, $J_{sc} = 18 \text{ mA/cm}^2$ e $V_{oc} = 0,75 - 0,8 \text{ V}$ [72]. A eficiência global máxima reportada até hoje nas DYE-CELLS atinge 10,4 %, utilizando a espécie $[(tcbH_3)Ru(NCS)_3]^+$ como sensibilizador [54]. Os valores certificados pelo NREL (National Renewable Energy Laboratory) de V_{oc} , J_{sc} e FF são 0,72 V, $20,53 \text{ mA/cm}^2$ e 0,70, respectivamente [54].

A teoria envolvida nos processos decorrentes da formação da interface entre o material semicondutor e uma solução eletrolítica é amplamente reportada na literatura [12,14,56,59,73-76]. O comportamento das curvas I-V é descrito a partir de modelos desenvolvidos tanto para células fotovoltaicas tradicionais

(baseadas na junção *p-n*) [3,77,78] quanto para células solares fotoeletroquímicas baseadas na interface entre o semicondutor sólido não poroso e o eletrólito líquido [59,79]. Essas células são constituídas de um eletrodo semicondutor e um contraeletrodo fotoínerte, entre os quais se encontra a solução do sistema redox [80]. O comportamento corrente-tensão idealizado nesse sistema tradicional é descrito pela equação abaixo [1,18,59,77]

$$I = I_0 [\exp(eU/kT) - 1] - I_L \quad (3)$$

onde I_0 representa a corrente de saturação, e representa a carga do elétron, U a tensão externa aplicada, k é a constante de Boltzman e I_L a corrente gerada pela absorção de luz.

As células solares sensibilizadas por corante apresentam propriedades diferentes das células fotoeletroquímicas tradicionais devido à estrutura porosa do material semicondutor e à presença do corante sensibilizador. A extensão dos modelos deve levar em conta a difusão do eletrólito pela rede nanocristalina do filme de TiO_2 , assim como os diversos processos cinéticos nas interfaces semicondutor/sensibilizador e semicondutor/eletrólito [59,71,81,82]. O modelo simplificado de Södergren et al. [79] assume que os elétrons injetados são transportados apenas por difusão, sem considerar a contribuição do campo elétrico na separação das cargas, devido às dimensões reduzidas das partículas nanocristalinas do semicondutor [60]. O modelo subsequente desenvolvido por Stangl et al. [83] incorpora o campo elétrico macroscópico, mas não considera o

encurvamento das bandas nas partículas de TiO_2 e a recombinação entre o elétron injetado e o sensibilizador oxidado [84].

Eficiência de Conversão de Fóton Incidente em Corrente, IPCE

A conversão da radiação incidente em corrente elétrica é controlada por quatro processos importantes: (1) a injeção de carga a partir do sensibilizador excitado para o semicondutor, (2) o transporte de carga através do filme nanocristalino, (3) a regeneração do sensibilizador oxidado por um par redox apropriado e (4) regeneração do mediador redox [24]. A eficiência de conversão monocromática do fóton incidente em corrente, IPCE (*Incident Photon to Current Conversion Efficiency*), é definida pela razão entre o número de elétrons coletados no circuito externo e o número de fótons incidentes. O termo avalia o processo integral de fotoconversão e é diretamente relacionado a 3 parâmetros, a eficiência da coleta de luz, LHE (*Light Harvesting Efficiency*), o rendimento quântico da injeção de carga no semicondutor (ϕ) e a eficiência da coleta de elétron no circuito externo (η) [27,40,45,66,85,86].

$$\text{IPCE}(\lambda) = \text{LHE}(\lambda) \cdot \phi \cdot \eta \quad (4)$$

O termo LHE refere-se à fração da luz absorvida pelo sensibilizador e depende da área da superfície ativa do semicondutor e do coeficiente de extinção

molar do sensibilizador. A eficiência da coleta de luz é expressa através da equação:

$$\text{LHE} = 1 - 10^{-[1000\varepsilon(\lambda)\Gamma]} \quad (5)$$

na qual $\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de absortividade molar do corante e Γ a superfície de recobrimento.

Na ausência de reações de fotodecomposição, o rendimento quântico da injeção de carga do sensibilizador excitado ao semicondutor é dado por:

$$\phi = \frac{k_{inj}}{(k_{inj} + k_r + k_{nr})} = k_{inj} \tau \quad (6)$$

em que k_{inj} é a constante de velocidade do processo de injeção de carga, k_r e k_{nr} as constantes dos processos de decaimentos radiativo e não radiativo, respectivamente, e τ representa o tempo de vida do sensibilizador no estado excitado. O processo de injeção de carga é extremamente rápido [27,61,64,87-90] e freqüentemente com $\phi = 1$ [27,32,85,91].

O termo η está relacionado à fração de elétrons injetados que atravessa a camada de semicondutor e atinge a superfície condutora do TCO. Sua magnitude é limitada pela resistência do filme do semicondutor e reações de recombinação entre os elétrons na banda de condução do semicondutor com as formas oxidadas do corante ou do mediador redox.

2 - OBJETIVOS

A tese abrange o desenvolvimento das etapas envolvidas na obtenção de células solares fotoeletroquímicas sensibilizadas por corante, DYE-CELLS, desde a preparação dos compostos sensibilizadores e filmes semicondutores, montagem e medidas de eficiência até a otimização dos diversos componentes do sistema.

Os principais itens desenvolvidos no trabalho são:

- Obtenção, purificação e caracterização de complexos de Ru(II) com bipyridinas carboxiladas e ligantes ancilares) que atuem como corantes sensibilizadores nas células solares,
- Extração e uso de sensibilizadores naturais no lugar de compostos sintéticos,
- Emprego de filamentos metálicos e sua proteção em DYE-CELLS,
- Otimização dos componentes da célula solar como os eletrólitos, fotoanodos e contatos elétricos,

O trabalho envolveu também a preparação e deposição de dispersões do TiO_2 nanocristalino através de métodos distintos, e a determinação da eficiência da fotoconversão monocromática e curvas corrente-tensão. Foram conduzidas investigações preliminares com células solares utilizando materiais poliméricos na composição dos substratos condutores e meio eletrolítico. Foram ainda elaborados os documentos das patentes solicitadas necessários para a proteção intelectual.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

Os compostos foram obtidos a partir de ligantes PA segundo os procedimentos da literatura e/ou através de adaptações desses. As reações e purificações dos compostos foram acompanhadas cromatograficamente, usando-se folhas de poliéster (Aldrich) ou alumínio (Merck) para cromatografia em camada delgada de sílica-gel, com diâmetro de poro de 60 Å. Como fase móvel, foram usados metanol (Nuclear) puro ou saturado com NaCl (Synth) em meios de dissolução, ácido ou básico.

3.1 - Obtenção dos Compostos

- ***cis*-bis(ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)diclororutênio(II),**
***cis*-[(dcbH₂)₂RuCl₂].2H₂O**

O complexo de partida [(dcbH₂)₂RuCl₂], disponível no laboratório, foi obtido anteriormente [80] através de adaptações do procedimento da síntese descrita na literatura [40].

- **Perclorato de *cis*-bis(ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)bis-(4-fenilpiridina)rutênio(II), *cis*-[(dcbH₂)₂Ru(ppy)₂](ClO₄)₂**

O composto [(dcbH₂)₂Ru(ppy)₂]²⁺ foi obtido anteriormente [80,92] através de modificações da síntese descrita na literatura [42].

- ***cis*-bis(ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)ditiocianatorutênio(II),**
***cis*-[(dcbH₂)₂Ru(NCS)₂]**

O composto [(dcbH₂)₂Ru(NCS)₂], disponível no laboratório, foi preparado através de modificações do procedimento descrito na literatura [40].

- **Cloreto de *cis*-bis(ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)**
(cianopiridina)(aquo)rutênio(II), *cis*-[(dcbH₂)₂Ru(CNpy)(H₂O)]Cl₂

O composto Ru(dcbH₂)₂Cl₂.2H₂O (0,60 g, 0,85 mmol) foi dissolvido em 15,0 mL de água destilada através da adição de NaOH (Merck) 0,2 M até pH 7. O complexo na forma aniônica foi suspenso em acetona (Merck), filtrado e seco, e então adicionado a 20,0 mL de álcool metílico (Merck). Foram então adicionados gota a gota, 2,16 g (3,1 mmol) de cianopiridina (Aldrich) dissolvidos em 10,0 mL de metanol. A mistura de reação foi mantida em refluxo por 5 horas sob atmosfera de argônio e ao abrigo da luz. O progresso da reação foi monitorado espectrofotometricamente e cromatograficamente. A mistura foi levada à secura, dissolvida em 50 mL de água desionizada e filtrada. O filtrado foi acidificado até pH = 2 com a adição de HCl 2 M (Synth) sob agitação, resultando num precipitado que foi coletado por filtração e seco. O sólido foi redissolvido em pequena quantidade de metanol e purificado cromatograficamente numa coluna de Sephadex LH20 (Sigma). Resultado da análise elementar obtido para [(dcbH₂)₂Ru(CNpy)(H₂O)]Cl₂.8H₂O: Calculado: C, 38,89 %; N, 9,07 %; H, 4,13 %. Experimental: C, 39,00 %; N, 9,28 %; H, 3,71 %.

- **Substratos Condutores**

Como substratos rígidos, utilizaram-se vidros recobertos com ITO (óxido de estanho dopado com índio) ou FTO (óxido de estanho dopado com fluoreto), da Asahi Glass Co. ou de outra procedência. Como substratos flexíveis, foram utilizados filmes T-MOX da Innovative Specialty Films (ISF), constituídos de poliéster recoberto por ITO.

A Tabela 1 apresenta as especificações dos substratos condutores fornecidas pelos fabricantes. No FTO sobre vidro, tipo U, a camada de SnO_2 é formada através de deposição por vapor químico (CVD). Os filmes T-MOX são constituídos de ITO depositado sobre substratos flexíveis de poliéster. Nesse trabalho, os filmes foram denominados T-MOX A, B e C, de acordo com as especificações descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações óticas e elétricas fornecidas pelos fabricantes dos substratos condutores empregados ^a

	FTO	T-MOX 60-5 mil	T-MOX 60-7 mil	T-MOX 100-7 mil
	tipo U ^a	T-MOX A ^b	T-MOX B ^b	T-MOX C ^b
Resistência de folha ^c	7 $\Omega/\square$	60 $\Omega/\square$	60 $\Omega/\square$	100 $\Omega/\square$
Transmitância	82 %	> 80 %	> 80 %	> 80 %
Espessura do filme	0,81 μm	-	-	-
Espessura do substrato	1,1 mm	125 μm	175 μm	175 μm
Estabilidade Térmica	-	Alteração na resistência elétrica inferior a 10 % após 24h a 80 °C		

^a Asahi Glass Co. ^b Innovative Specialty Films. ^c Dada por $(R \times W) / L$, em que R é a resistência medida, W é o comprimento de cada eletrodo e L a distância entre os eletrodos.

- Obtenção de Extratos Naturais

Utilizaram-se amostras frescas e recém colhidas das frutas maria-preta, amora e jambolão. Os corantes naturais foram extraídos através de adaptações de procedimentos descritos [93,94]. As frutas foram limpas e trituradas. Os extratos obtidos foram adicionados a etanol absoluto (Merck) ou misturas etanol/H₂O a fim de resultar em soluções de concentrações próximas à saturação. A polpa de açaí foi diretamente suspensa em etanol. Quando necessário, as misturas foram centrifugadas e aciduladas (HCl diluído) para promover a dissolução dos corantes. As soluções resultantes foram protegidas da luz.

3.2 - Aparelhagens e Técnicas Experimentais

3.2.1 - Medidas de pH

As medidas de pH foram efetuadas num potenciômetro da Digimed, modelo DMPH-2, com um eletrodo de vidro combinado. O aparelho apresenta precisão de 0,01 nas medidas de pH entre 0,00 e 14,00. Diversas soluções tampão da Digimed foram utilizadas na calibração do aparelho.

3.2.2 - Cromatografia em Camada Delgada

As posições relativas dos compostos separados nas folhas de cromatografia em camada delgada foram identificadas, quando necessário, por contraste de fluorescência utilizando-se uma cabine de observação sob luz UV Spectroline CM-24 com lâmpadas de 365 nm e 254 nm.

3.2.3 - Centrifugação

Utilizou-se uma centrífuga Marathon modelo 13K que comporta até 120 mL e atinge 5.500 rpm. Uma centrífuga Hermle modelo Z383 com rotor modelo 220.78-V02 foi utilizada durante a extração dos corantes naturais. Este sistema comporta volume de até 510 mL e atinge 15.000 rpm.

3.2.4 - Medidas de Resistência de Folha

A resistência de folha dos diversos substratos condutores empregados foi determinada usando-se um medidor de resistência da CS Developments. O instrumento efetua medidas no intervalo entre 0 e 199,9 ohm/□.

3.2.5 - Obtenção dos Filmes de Semicondutor

3.2.5.1 - Deposição do Semicondutor

Os filmes semicondutores foram depositados sobre os substratos com óxidos condutores transparentes (TCO) pela técnica de pintura (*painting*) ou através do recobrimento por centrifugação (*spin coating*). Os depósitos via *spin coating* foram efetuados num aparelho Spin Coater da SCS - Special Coating Systems, INC., modelo P-6204-A no Laboratório de Micro-Eletrônica (LME) da Escola Politécnica da USP, com a colaboração do Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca. O aparelho permite o controle do tempo e velocidade de rotação, que atinge até 7.500 rpm.

3.2.5.2 - Sinterização

Na sinterização dos filmes de TiO_2 utiliza-se um forno da EDG modelo F-7000-3P que permite a execução de 3 ciclos consecutivos com variações programáveis de temperatura (até 1.200 °C), velocidade de aquecimento (entre 1 e 30 °C por minuto) e tempo de permanência no patamar (entre 1 e 9.999 minutos).

3.2.6 - Platinização

Utilizou-se um aerógrafo elétrico Tamiya modelo 74501 na dispersão da solução sobre os substratos condutores.

3.2.7 - Espectros de Absorção e/ou Transmissão

As medidas espectrofotométricas na região do visível e ultravioleta foram obtidas no espectrofotômetro Hewlett Packard 8453. O aparelho faz leitura de absorbância ou transmissão na região de comprimentos de onda entre 190 e 1100 nm. Nas medidas espectrofotométricas foram empregadas celas retangulares de quartzo de caminho ótico igual a 1,000 cm.

3.2.8 - Medidas Fotoeletroquímicas

Os experimentos fotoeletroquímicos foram efetuados utilizando-se como fotoanodo os filmes de TiO_2 sensibilizados pelos corantes num arranjo de camada

delgada do tipo sanduíche descrito adiante (3.3.1 - Obtenção de Células Solares Fotoeletroquímicas Transparentes).

3.2.8.1 - Medidas Preliminares

Nas medidas preliminares de corrente e tensão sem seleção de comprimento de onda de irradiação, a célula foi iluminada utilizando-se um retroprojektor comum. Os valores de V_{oc} e I_{sc} foram determinados usando-se um multímetro digital A.W. Sperry, modelo DM-8A. O aparelho apresenta resolução de até 100 μV , precisão de 0,8% nas medidas de voltagem DC e 1 a 3 % nas medidas de corrente DC.

Os valores de fotocorrente obtidos com a irradiação da célula solar durante o período de uma hora foram medidos num multímetro digital Minipa modelo ET-2600 interfaceado a um microcomputador e registrados no software MDM versão 1.03. O sistema permite a gravação de até 32700 medidas registradas em intervalos de 1 a 999 segundos. O aparelho apresenta resolução de até 10 nA e precisão de 0,2% nas medidas de corrente DC.

3.2.8.2 - Espectros de Ação de Fotocorrente

Os espectros de ação são obtidos num sistema da Oriel que utiliza uma lâmpada de xenônio 450 W modelo 6266 como fonte de irradiação acoplada a um monocromador, modelo 77200. A radiação incidente é medida num medidor de potência luminosa modelo 70260 acoplado a um detector térmico modelo 70261.

Alternativamente, utilizou-se uma lâmpada de xenônio de 150 W da Osram acoplada a um monocromador da Applied Photophysics medindo-se a radiação incidente com um fotodiodo calibrado da Centronic modelo OSD 100 - 7Q.

3.2.8.3 - Determinação das Curvas Características Corrente-Tensão

As curvas I-V foram obtidas num galvanostato/potenciostato da Eco-Chemie modelo PGSTAT – 30 através da varredura linear de tensão (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) até a tensão de circuito aberto observado na célula, determinado por um multímetro modelo DM-8A da A. W. Sperry. Utilizou-se um retroprojektor como fonte de irradiação.

3.2.9 - Espectros Eletrônicos Resolvidos no Tempo

As medidas de absorção do transiente foram efetuadas utilizando um sistema descrito anteriormente [85,92]. A irradiação das amostras foi obtida com pulsos de 7 ns em 532 nm de um laser de Nd:YAG da Continuum Surelight. O compartimento da amostra foi alinhado perpendicularmente a uma lâmpada de xenônio de 150 W da Applied Photophysics. O sinal foi detectado por um PMT da Hamamatsu e registrado num osciloscópio de 600 MHz Le Croy.

3.3 - Procedimentos Experimentais

3.3.1 - Obtenção de Células Solares Fotoeletroquímicas Transparentes

3.3.1.1 - Preparação dos Fotoanodos

As dispersões de TiO_2 foram preparadas através de duas rotas distintas, com adaptações dos procedimentos descritos na literatura [40,66,95]. Na preparação de fotoanodos transparentes, 13 mL de isopropóxido de titânio 99,999% (Aldrich) foram adicionados lentamente a 250 mL de solução aquosa contendo 0,5 mL de ácido nítrico 65 % (Merck) sob agitação vigorosa. Após a adição, a solução foi aquecida entre 40 e 50 °C sob agitação por cerca de 10 horas e então submetida a autoclavagem a 200 °C por 15 h. Foram adicionados 0,31 g de Carbowax 2000 (Supelco) e a mistura foi agitada até o dia seguinte. Para eletrodos opacos, 12 g de TiO_2 comercial (Degussa P25) foram triturados por 20 min em almofariz de porcelana com 6 mL de água e 0,4 mL de acetilacetona (Aldrich 99 %). 14 mL de água e 0,2 mL de Triton X-100 (Aldrich) foram então adicionados lentamente à mistura sob trituração contínua durante 15 min.

Os substratos condutores apresentaram dimensões de aproximadamente 2,5 cm X 3,0 cm. A suspensão de TiO_2 foi distribuída homogeneamente sobre a superfície do substrato condutor pelas técnicas de *painting* ou *spin coating*. A área de deposição foi demarcada por fitas adesivas, resultando numa superfície ativa de 0,5 cm² para medidas regulares. Após secagem natural, os filmes depositados

sobre o substratos condutores foram aquecidos em mufla por 30 minutos a 450 °C (FTO em substratos de vidro) ou 150 °C (ITO em substratos flexíveis).

Após a sinterização, os eletrodos foram resfriados num dessecador com sílica-gel até a temperatura ambiente. O recobrimento da superfície do TiO₂ com os corantes foi obtido mergulhando-se os filmes em soluções saturadas dos sensibilizadores em etanol absoluto (Merck).

3.3.1.2 - Platinização dos contraeletrodos

Os substratos de ITO ou FTO foram recobertos com uma camada transparente de platina através da dispersão de solução 0,5 mM de H₂PtCl₆.6H₂O (Strem) em álcool isopropílico (Merck) sobre a superfície do TCO. Os eletrodos são então aquecidos no forno por 15 minutos a 380 °C (substratos de vidro) ou 150 °C (substratos flexíveis).

3.3.1.3 - Montagem da Célula Solar do Tipo Sanduíche

A célula solar consiste de dois eletrodos transparentes entre os quais se encontra o meio eletrolítico, num arranjo do tipo sanduíche descrito anteriormente [96,97]. O fotoanodo é formado pelo substrato condutor recoberto por um filme de TiO₂ nanocristalino ao qual se encontra adsorvido o corante sensibilizador. O contraeletrodo é composto por um substrato condutor recoberto com uma camada fina e transparente de platina. Entre os dois eletrodos encontra-se o mediador redox (solução 0,05 M de iodo (Merck) e 0,5 M de iodeto de lítio (Aldrich) em

acetonitrila (Aldrich) ou em mistura de acetonitrila com 3-metil-2-oxazolidinona (Aldrich) previamente destilada, vol 90/10).

3.3.1.4 - Célula Solar Com Filamentos Protegidos

Os experimentos empregaram fotoanodos com superfície ativa de até 90 cm² constituídos de filmes de TiO₂ sensibilizados pela espécie (dcbH₂)₂Ru(NCS)₂. Os testes foram efetuados utilizando células contendo soluções 0,03 M de I₂ e 0,3 M de Lil em propionitrila grau espectroscópico. Os filamentos de alumínio dispostos sobre os vidros condutores foram protegidos por resinas termoplásticas (Surlyn[®], da DuPont).

3.4 - Tratamento de Dados

A eficiência de conversão de fóton incidente em corrente, IPCE, é determinada pela expressão abaixo:

$$\text{IPCE}(\lambda) = \frac{\text{fotocorrente (A)} \times 1 / e}{\text{irradiação (W)} / \text{energia do fóton } (hc / \lambda)} \quad (7)$$

em que h é a constante de Plank, c é a velocidade da luz, e é a carga elementar e λ é o comprimento de onda da luz incidente. As constantes c , h e e podem ser

combinadas num único termo, e a fotocorrente e irradiação expressas por unidade de área, resultando na expressão [42,97]:

$$\text{IPCE}(\lambda) = (1239,8) \times \frac{\text{densidade de fotocorrente } (\mu\text{A} / \text{cm}^2)}{\text{comprimento de onda (nm)} \times \text{irradiação (W/m}^2\text{)}} \times (100) \quad (8)$$

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Caracterização dos Substratos Condutores

4.1.1 - Transparência

A Figura 5 apresenta os espectros de transmitância dos vidros condutores empregados. Os espectros de transmitância dos substratos flexíveis são mostrados na Figura 6. Observa-se que todos substratos empregados apresentam um aumento elevado da transmitância a partir de ~ 300 nm, atingindo valores entre 60 e 90% a partir de 400 nm. O substrato de ITO sobre vidro é mais transparente que o de FTO sobre vidro na maior parte do espectro. Os substratos T-MOX A e B apresentam maior transparência que o T-MOX C entre 370 e 600 nm. A alta transmitância dos substratos condutores empregados como eletrodos é uma das características necessárias para o bom aproveitamento da luz solar.

Figura 5 - Espectro de transmitância dos vidros condutores utilizados.

Figura 6 - Espectros de transmitância do substratos flexíveis utilizados.

4.1.2 - Resistência Elétrica

A baixa resistência elétrica na superfície condutora dos eletrodos é outro requisito determinante no desempenho das células preparadas. Os valores médios da resistência pelicular medida nos vidros condutores empregados são 16,5 e 20,9 $\Omega/\square$ para ITO e FTO, respectivamente. Com os substratos flexíveis, os valores obtidos são de 125, 108 e 166 $\Omega/\square$ para T-MOX A, B e C, respectivamente. Esses valores, obtidos com substratos recortados (2,5 x 3,0 cm^2), são consideravelmente superiores aos valores de resistência pelicular fornecidos pelos fabricantes (Tabela 1). Observa-se também que os vidros condutores apresentam resistência elétrica bem inferiores aos valores apresentados pelos substratos flexíveis.

4.1.3 - Estabilidade Térmica

Uma vez que os processos de sinterização do TiO_2 no fotoanodo e platinização do contraeletrodo envolvem etapas de aquecimento em altas temperaturas, foram efetuados testes para determinar a estabilidade térmica dos substratos flexíveis T-MOX A, B e C.

A resistência pelicular dos substratos flexíveis é pouco afetada no intervalo de temperatura até 250 °C. Por sua vez, a transmitância de luz é fortemente comprometida em temperaturas superiores a 150 °C. A Figura 7 apresenta os valores médios da porcentagem de transmitância dos 3 substratos flexíveis, após exposição por 30 min em diferentes temperaturas. Para efeito de comparação, a Figura 7 também apresenta os valores obtidos com o substrato de ITO sobre vidro. Observa-se que até 150 °C a perda na transmitância se limita a 4-5 %. Ao contrário do que é observado com o vidro, a exposição dos substratos flexíveis à temperatura de 250 °C leva à sua deformação, que compromete a sua transmitância.

Figura 7 - Porcentagem de transmitância em 450 nm dos substratos condutores após exposição acumulativa por 30 min em diversas temperaturas.

ITO sobre vidro (◆), T-MOX A (■), T-MOX B (●), T-MOX C (▲).

4.2 - Filmes do Semicondutor Nanocristalino

A camada do material semicondutor proporciona suporte ao corante sensibilizador. Ao invés de comprometer o processo de fotoconversão, a estrutura porosa e desordenada do semicondutor nanocristalino amplia sua área superficial efetiva tornando muito mais eficiente a absorção de luz pelo sensibilizador [34,60,66].

A composição do filme semicondutor pode ser descrita como um agrupamento de partículas nanométricas interconectadas apresentando grande porosidade de modo que os elétrons injetados em qualquer uma dessas partículas percorrem a rede nanocristalina e atingem a superfície condutora do eletrodo [27]. A área superficial extremamente elevada da estrutura nanocristalina

faz com que a absorção de luz seja incrementada centenas de vezes [98]. O eletrólito penetra por toda extensão do filme sensibilizado de modo que cada nanocristal apresenta uma interface semicondutor/sensibilizador ativa na qual a injeção de carga e a regeneração do sensibilizador ocorrem eficientemente. O gradiente formado pelo acúmulo de carga transporta os elétrons até o substrato condutor através da rede de partículas nanocristalinas interconectadas [27,52,99].

As propriedades finais da camada do semicondutor nanocristalino são diretamente afetadas pelos métodos empregados na sua obtenção [34,52,59,100-102]. O tamanho, formato e a cristalinidade das nanopartículas de TiO_2 dependem do método empregado na preparação da dispersão do material e são determinantes na transparência final do filme obtido [103,104]. A espessura do filme de semicondutor pode ser ainda controlada pelos métodos empregados na deposição de sua dispersão.

A obtenção de filmes mesoporosos nanoestruturados de TiO_2 envolve duas etapas, a preparação da dispersão das partículas nanométricas do semicondutor seguida da sua deposição sobre os substratos condutores.

4.2.1 - Preparação de Dispersões de TiO_2

A escolha do método de obtenção das dispersões de TiO_2 depende das características finais desejadas dos filmes. A rota via hidrólise controlada de alcóxidos de titânio resulta em fotoanodos transparentes. O tamanho reduzido das partículas obtidas (menores do que 10 nm) faz com que seja necessária uma etapa de crescimento hidrotérmico. A formação do sol envolve a hidrólise do

isopropóxido de titânio em meio ácido. Alcóxidos volumosos condensam de maneira mais lenta e controlada [27].

A suspensão é aquecida a 50 °C por cerca de 10 horas sob agitação. A etapa de peptização evita a agregação das partículas e também é associada ao seu crescimento [27,103]. Se necessário, o sol obtido é filtrado e diluído em água até a concentração desejada. Na autoclavagem ocorre o crescimento controlado das partículas. Durante o tratamento, as partículas menores se dissolvem e se fundem em partículas maiores. Temperaturas muito elevadas favorecem a agregação e promovem a conversão do TiO_2 na sua forma mais estável, o rutilo [105]. A transparência final dos filmes também é comprometida pelo tratamento térmico em temperatura superior a 230 °C [27].

As condições utilizadas neste trabalho (aquecimento a 200 °C por 15 horas) foram escolhidas em função dos estudos reportados na literatura para conduzir à obtenção de filmes com propriedades adequadas para o uso em células solares, com maior proporção da forma anatase e transparência elevada.

A obtenção da dispersão diretamente do TiO_2 comercial é mais rápida e simples. O TiO_2 do tipo P-25 contém entre 20 e 30 % de rutilo e suas partículas apresentam área superficial elevada e dimensão de 25 nm [27]. Na preparação da dispersão, as partículas agregadas do TiO_2 comercial são dispersas pela trituração com o estabilizante, que previne a reagregação das partículas. A adição do detergente Triton X-100 diminui a tensão superficial do colóide facilitando o seu espalhamento sobre o suporte condutor [27]. Entretanto, os filmes de TiO_2 obtidos com as dispersões preparadas a partir de TiO_2 P-25 não apresentam a

mesma transparência que os obtidos através da hidrólise do alcóxido. A Figura 8 apresenta os espectros de transmitância de dois filmes de TiO_2 sobre substrato de vidro obtidos a partir das duas dispersões preparadas.

Figura 8 - Espectros de transmitância de dois filmes de TiO_2 sobre substrato de vidro (foto) obtidos a partir de dispersões diferentes: Degussa P25 (A) e Hidrólise do isopropóxido (B).

4.2.2 - Deposição dos Filmes de TiO_2

Diversos métodos de deposição da dispersão do semiconductor têm sido investigados [27,106-109]. A deposição direta de dispersões do material semiconductor através de serigrafia (*screen-printing*) é a opção mais considerada à produção industrial de filmes de TiO_2 para fins fotoeletroquímicos [105,110]. Entretanto, novas técnicas de deposição devem ser melhor desenvolvidas a fim de que os eletrodos e substratos condutores sejam aprimorados [107].

A fim de investigar o efeito do modo da deposição sobre as propriedades finais das células solares, as dispersões de TiO_2 foram depositadas sobre os substratos através das técnicas de *painting* e *spin coating*. A deposição de filmes por *painting* é mais simples e não requer equipamento especial. Por outro lado, as condições da deposição por *spin coating* são mais controláveis. Estudos anteriores [80,95] mostraram que a espessura média dos filmes de TiO_2 depositados sobre suporte de vidro através de ambas técnicas situa-se entre 6 e 10 μm . Na deposição por *spin coating*, velocidades de rotação maiores resultam em filmes mais finos e transparentes, de modo que a velocidade de rotação pode ser utilizada no controle da espessura do filme resultante [80]. Por outro lado, o mesmo controle não é alcançado pela deposição por *painting* e não é possível estabelecer uma relação direta entre a velocidade da pintura com a espessura resultante [95].

4.2.2.1 - Efeito do Número de Deposições Sobre a Transmitância do Filme

A fim de acompanhar a reprodutibilidade das técnicas de deposição e o efeito do modo e número de deposições da dispersão sobre os vidros condutores (FTO), duas séries independentes de substratos recobertos com TiO_2 foram preparadas empregando as técnicas de *painting* e *spin coating*. Filmes com espessuras diferentes foram obtidos com deposições consecutivas da dispersão do semicondutor. A Tabela 2 apresenta as características dos diversos filmes de TiO_2 preparados.

Tabela 2 - Características dos filmes de TiO₂ obtidos.^a

Substrato ^b	Técnica de deposição	Número de deposições ^d	Transmitância em 700 nm (%)
SÉRIE 1	<i>Spin coating</i> ^c	6	4,06
	<i>Spin coating</i> ^c	3	20,1
	<i>Spin coating</i> ^c	1	48,8
	<i>Painting</i>	3	40,4
	<i>Painting</i>	1	69,8
SÉRIE 2	<i>Spin coating</i> ^c	6	11,7
	<i>Spin coating</i> ^c	3	21,4
	<i>Spin coating</i> ^c	1	57,4
	<i>Painting</i>	3	43,5
	<i>Painting</i>	1	63,8

^a dispersão obtida a partir de isopropóxido de titânio. ^b FTO sobre vidro. ^c v = 1.500 rpm, t = 30 s.

^d intervalo entre deposições = 20 min.

O efeito do modo e número de deposições no controle da espessura do filme foi acompanhado através da transmitância dos filmes resultantes. A Figura 9 apresenta os valores de transmitância obtidos com as duas séries de filmes depositados pelas técnicas de *spin coating* e *painting*. Observa-se que existe uma relação entre a transmitância resultante e o número de deposições. Deposições consecutivas resultam em filmes mais espessos e menos transparentes.

A comparação entre os valores de transmitância do vidro condutor FTO antes (Figura 5) e após a primeira deposição dos filmes de TiO₂ (Figura 9) mostra que o processo não compromete demasiadamente a transparência do substrato.

A transparência final dos fotoanodos é uma característica importante para o desenvolvimento de células solares transparentes coloridas.

A deposição das dispersões de TiO_2 através da técnica de *spin coating* e *painting* apresentou reprodutibilidade razoável. Os ensaios mostram que a transmitância dos filmes obtidos pode ser controlada através de deposições sucessivas do semicondutor sobre os vidros condutores.

Figura 9 - Valores de transmitância em 700 nm vs. número de deposições via *spin coating* (A) e *painting* (B): série 1 (■) e série 2 (○) (Tabela 2).

4.2.2.2 - Efeito da Espessura do Filme na Geração de Corrente

A fim de se verificar o efeito da espessura do filme semicondutor no desempenho final das células solares, diversas células foram montadas utilizando-se fotoanodos de diferentes espessuras, obtidos através de deposições consecutivas de dispersão do material semicondutor por *spin coating* e *painting*. A Figura 10 apresenta os valores de fotocorrente obtidos com as células solares. Observa-se a relação entre o número de deposições e os valores de fotocorrente

resultantes. Nas condições utilizadas, os filmes mais espessos, obtidos por deposições consecutivas, resultaram em valores menores de fotocorrente. Essa mesma relação pode não ser observada com filmes obtidos a partir de dispersões de concentrações diferentes. Resultados obtidos em estudos anteriores [80,95] mostraram a relação entre a concentração da dispersão de TiO_2 e as características finais das células, e que filmes mais espessos resultam em valores mais elevados de fotocorrente. De fato, o crescimento da fotocorrente com o aumento na espessura dos filmes é esperado até uma espessura limite, a partir da qual a migração de cargas através do filme é dificultada, comprometendo a geração de fotocorrente [27,111-114].

A deposição de filmes de TiO_2 mais finos e com maior transmitância resulta na obtenção de células solares coloridas e transparentes, adequadas ao desenvolvimento de dispositivos como janelas elétricas [115], vidros de relógio, monitores etc.

Os resultados mostram que as duas técnicas de deposição podem resultar em filmes de TiO_2 adequados para os fotoanodos das células solares. A transparência resultante pode ser controlada tanto pelo método de obtenção do colóide nanocristalino de TiO_2 , quanto através de deposições consecutivas dos filmes do semicondutor. A deposição dos filmes diretamente por *painting* é mais rápida e apresenta menor custo. Entretanto, as superfícies dos filmes obtidos são menos regulares, devido às imperfeições do bastão ou lâmina de vidro geralmente empregados na deposição da dispersão. A reprodutibilidade é limitada e depende também da pressão manual exercida pelo operador.

Figura 10 - Valores de I_{sc} vs. número de deposições via *spin coating* (A) e *painting* (B) empregando fotoanodos sensibilizados pela espécie $(dcbH_2)_2Ru(NCS)_2$.

4.3 - Sensibilização dos Filmes Semicondutores

Na série de compostos *cis*- $[(dcbH_2)_2RuLL']$, comumente utilizados como sensibilizadores do semicondutor, os dois ligantes ancilares L e L', coordenados e não ancorados ao semicondutor, podem ser substituídos a fim de controlar os níveis energéticos e as propriedades redox [38,41,42,46,97,116,117] do corante. A energia dos estados MLCT pode ser alterada através de modificações nos ligantes âncora e ancilares. A energia envolvida na transição intensa de transferência de carga $d\pi \rightarrow \pi^*$ pode ser alterada com perturbações da densidade eletrônica no centro metálico ou modificando o caráter receptor da polipiridina [27,45,118].

Nesse trabalho, as espécies $[(dcbH_2)_2Ru(CNpy)(H_2O)]Cl_2$ e $[(dcbH_2)_2Ru(quin)_2](ClO_4)_2$ foram utilizadas como sensibilizadores do TiO_2 . Além de ancorar o corante junto ao semicondutor, a quimisorção do sensibilizador na superfície do semicondutor também promove o acoplamento eletrônico através da

interação entre as hidroxilas da superfície com os grupos carboxílicos do ligante piridínico [22,25,27,42]. Vários arranjos têm sido considerados nessa interação, envolvendo diferentes sítios de adsorção [27,42-45,53,103,119].

Segundo a literatura, a adsorção do sensibilizador na superfície do TiO_2 é inicialmente rápida. Um rearranjo mais lento sobre a superfície ocorre num período de horas e resulta numa estrutura de superfície mais estável [43,120]. O resultado é a formação de uma monocamada do sensibilizador sobre a superfície do filme nanocristalino [53].

4.3.1 - *cis*- $[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$

A Figura 11 mostra o espectro eletrônico do composto $[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ em metanol. A espécie apresenta transições intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ na região UV e de transferência de carga metal-ligante (MLCT) $d\pi \rightarrow \pi^*$ na região visível, típicas de complexos de rutênio coordenados por bipyridinas [38,40-42,80,97,116,121-124].

A Figura 12 apresenta o espectro do eletrodo com TiO_2 na ausência e presença do sensibilizador $[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. O material semicondutor absorve em comprimentos de onda menores que 350 nm porém não apresenta absorção na região do visível. As propriedades espectrais do eletrodo são modificadas com a adsorção da espécie $[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ sobre a superfície do semicondutor. Conforme pode ser observado na Figura 12, ao contrário do eletrodo com TiO_2 , o fotoanodo sensibilizado com o corante se torna sensível à luz visível, estendendo a absorção até aproximadamente 700 nm.

Figura 11 - Espectro de absorção UV-Visível do $[(dcbH_2)_2Ru(CNpy)(H_2O)]^{2+}$ em metanol.

Figura 12 - Espectros de absorção UV-Visível de TiO_2 (---) e $[(dcbH_2)_2Ru(CNpy)(H_2O)]^{2+}/TiO_2$ (—) em acetonitrila.

Uma comparação entre as Figuras 11 e 12 mostra que o espectro de absorção do sensibilizador em solução assemelha-se ao espectro de absorção do mesmo adsorvido no eletrodo. Entretanto, o espectro do eletrodo apresenta absorções deslocadas para energias mais baixas em relação ao espectro do sensibilizador em solução. Este deslocamento batocrômico é associado à estabilização dos orbitais π^* receptores do ligante bipyridínico carboxilado resultante da adsorção do sensibilizador sobre a superfície das partículas de TiO_2 [41,45,52].

O eletrodo com o sensibilizador $[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ adsorvido em TiO_2 foi utilizado como fotoanodo numa célula solar regenerativa de camada delgada, cujo arranjo está ilustrado na Figura 13 [69,95,96]. O filme semicondutor não absorve a luz visível pois o TiO_2 apresenta a separação de bandas (E_g) grande. O TiO_2 fornece suporte para a espécie sensibilizadora, $[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{CNpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, e a quimisorção do corante no semicondutor promove a separação de cargas após a absorção de luz. Os elétrons injetados pelo sensibilizador excitado são transportados através do material semicondutor para o substrato condutor.

A luz visível é absorvida pelo corante sensibilizador, que no estado excitado transfere elétrons para o semicondutor. O sensibilizador oxidado é então reduzido pelo mediador na solução, que por sua vez é regenerado no contraeletrodo encerrando o ciclo.

Figura 13 -Representação esquemática da célula solar de camada delgada transparente e seus componentes.

Os processos envolvidos na fotoconversão estão representados esquematicamente nas Figuras 14 e 15 [125] e descritos a seguir. No esquema apresentado (Figura 14) não se consideram rotas de degradação. Com a absorção da luz, a espécie sensibilizadora $S = cis-[(dcbH_2)_2Ru(CNpy)(H_2O)]^{2+}$ é promovida a um estado excitado, S^* .

Figura 14 - Representação esquemática dos processos envolvidos numa célula solar fotoeletroquímica regenerativa cujo fotoanodo é sensibilizado por um corante. S = sensibilizador adsorvido à superfície do semiconductor, BC = banda de condução, e^- = elétron.

Figura 15 - Processo de transferência de elétron fotoinduzida do sensibilizador $[(dcbH_2)_2Ru(CNpy)(H_2O)]^{2+}$ para a superfície do semiconductor: (A) absorção de luz e (B) injeção de elétron.

Uma vez excitado, esse sensibilizador transfere elétrons para a banda de condução do semiconductor. Como resultado, o par elétron-buraco é separado pela interface semiconductor/sensibilizador (Figura 15B).

O sensibilizador oxidado é então reduzido pelo mediador presente na solução.

Os elétrons na banda de condução atravessam a rede de partículas nanocristalinas do TiO_2 e atingem a superfície do substrato condutor.

A redução do mediador oxidado ocorre no contraeletrodo, terminando o processo.

O sistema opera como uma célula eletroquímica regenerativa que converte luz em eletricidade sem causar nenhuma transformação química permanente. Podem ocorrer perdas na eficiência através de decaimentos do estado excitado (k_1) e pela recombinação dos elétrons na banda de condução do semiconductor com as formas oxidadas do corante (k_3) ou do mediador (k_6).

É importante que ocorra uma rápida regeneração do mediador no contraeletrodo evitando a recombinação entre o elétron injetado no semiconductor

com o mediador oxidado. A platina sobre a superfície do contraeletrodo catalisa a redução do triiodeto.

O desempenho das células solares transparentes é acompanhado através da variação da eficiência de conversão de fóton incidente em corrente (IPCE) em função dos comprimentos de onda de irradiação. A Figura 16 apresenta o espectro de ação de fotocorrente da célula solar transparente utilizando o composto $[(dcbH_2)_2Ru(CNpy)(H_2O)]^{2+}$ como sensibilizador. Uma comparação entre as Figuras 12 e 16 mostra que o espectro de ação se assemelha ao espectro de absorção do sensibilizador adsorvido no eletrodo, o que confirma a injeção do elétron a partir do sensibilizador excitado [52].

Figura 16 -Espectro de ação de fotocorrente obtido com a célula solar regenerativa utilizando $[(dcbH_2)_2Ru(CNpy)(H_2O)]^{2+}$ como sensibilizador.

Observam-se valores de IPCE ao redor de 50% na região até 540 nm. Os valores obtidos são comparáveis ou superiores aos valores obtidos com sistemas semelhantes utilizando outros sensibilizadores reportados na literatura [37,38,40-42,46,97,116,117,126]. O corante sensibilizador quimisorvido sobre a superfície nanocristalina do filme semicondutor absorve luz visível e transfere elétrons para a banda de condução do semicondutor, convertendo a radiação em eletricidade.

Os resultados obtidos acrescentam-se às investigações anteriores com outros compostos da mesma família [80,97,116,117]. A natureza e o número de ligantes ancilares L podem ser controlados e afetam as propriedades dos corantes. Através da engenharia molecular, novos sensibilizadores de TiO₂ podem ser desenvolvidos para células solares fotoeletroquímicas. Em particular, o *design* de sensibilizadores heterolépticos, nos quais ligantes distintos são empregados nas posições ancilares, é uma alternativa viável para o melhor controle das propriedades resultantes [27,80].

4.3.2 -Corantes Naturais

Alguns trabalhos reportam a utilização de extratos naturais como corante sensibilizador que é principalmente indicada para demonstrações e experimentos didáticos de células solares fotoeletroquímicas sensibilizadas por corante [127-129]. As antocianinas, corantes naturais presentes em diversas frutas, flores e folhas de plantas, são responsáveis pelos tons de vermelho e violeta apresentados pelas mesmas [93,94].

Os primeiros ensaios foram efetuados com extratos de Jambolão (*Eugenia jambolana*, Lam) como sensibilizador natural do semiconductor. A Figura 17 apresenta o espectro de absorção do fotoanodo obtido com um filme de TiO_2 sensibilizado pelo extrato da fruta.

Figura 17 - Espectro eletrônico de absorção do fotoanodo sensibilizado pelo extrato de jambolão.

O fotoanodo foi então utilizado nas células solares, resultando em valores surpreendentes de I_{sc} e V_{oc} (2,30 mA e 711 mV, respectivamente), sob iluminação de um retroprojektor [130,131]. Os valores obtidos encorajaram a condução de novos experimentos com o extrato da fruta. Entretanto, devido à sua sazonalidade, ainda não foi possível proceder a novas medidas.

Dessa forma, nos experimentos subseqüentes, foram utilizados extratos das frutas maria-preta (*Solanum americanum*, Mill.), amora (*Morus alba*, L.) e açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) como sensibilizadores do semicondutor.

A Figura 18 apresenta o espectro de absorção das soluções etanólicas dos corantes. Os espectros de absorção dos substratos condutores com filmes de TiO₂ antes e após a adsorção dos extratos naturais são apresentados na Figura 19. As soluções das frutas absorvem luz visível e resultam na sensibilização do semicondutor à luz de baixa energia. O alargamento das bandas na região visível, observado após a adsorção do corante, se deve à interação entre o sensibilizador e a superfície do semicondutor [132].

Figura 18 - Espectro eletrônico de absorção de extratos das frutas maria-preta, amora e açaí em etanol.

Figura 19 - Espectro eletrônico de absorção dos substratos com TiO_2 antes (—) e após (---) a adsorção dos extratos de maria-preta (A), amora (B) e açai (C).

Os comprimentos de onda do máximo de absorção dos extratos das frutas maria-preta, amora e açaí em solução (548, 543 e 545 nm, respectivamente) sofrem um leve deslocamento batocrômico após sua adsorção à superfície do TiO_2 (555, 553 e 552 nm, respectivamente). Segundo a literatura, a quimisorção dos corantes derivados da cianina à superfície do TiO_2 ocorre através de grupos carbonila e hidroxila que se ligam aos sítios Ti(IV) da superfície do óxido resultando na sensibilização do semicondutor [127,128].

A Tabela 3 apresenta os parâmetros fotoeletroquímicos obtidos com células solares empregando os extratos de maria-preta, amora e açaí como sensibilizadores naturais. Os valores médios obtidos de FF e P_{max} situam-se entre 0,36 - 0,60 e 94,7 - 181 μW , respectivamente. Entre as frutas investigadas, o açaí resultou no valor mais elevado de FF e a maria-preta apresentou o maior valor de P_{max} . Entretanto, a análise do desempenho obtido com cada fruta deve levar em consideração as condições diferentes de absorção dos respectivos fotoanodos.

Os resultados confirmam que os corantes naturais também absorvem a luz visível de uma forma eficiente promovendo a transferência de elétron através da interface corante/semicondutor. Os valores de I_{sc} e V_{oc} apresentados pelos extratos naturais são próximos aos obtidos quando o composto sintetizado $(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru(NCS)}_2$ foi empregado em fotoanodos preparados em condições equivalentes (4,2 mA e 534 mV, respectivamente).

Tabela 3 - Parâmetros fotoeletroquímicos obtidos com células solares empregando os fotoanodos sensibilizados pelos corantes naturais. ^a

Fruta	I _{sc} (mA)	V _{oc} (mV)	I _{pm} (mA)	V _{pm} (mV)	P _{max} (μW)	FF
Laranja-preta	0,91	362	0,61	245	150	0,46
	0,81	362	0,60	245	147	0,50
	1,05	386	0,74	245	181	0,45
	0,97	386	0,74	245	181	0,48
	1,05	377	0,74	256	189	0,48
	0,95	377	0,72	256	184	0,51
	1,18	403	0,82	256	210	0,44
	1,05	403	0,79	266	209	0,50
Média	1,00	382	0,72	252	181	0,48
Amora	0,85	444	0,63	242	151	0,40
	0,85	444	0,64	242	155	0,41
	0,86	400	0,63	245	154	0,45
	1,30	410	0,82	205	167	0,31
	1,40	410	0,95	184	176	0,30
	1,50	383	1,00	184	184	0,32
Média	1,14	415	0,78	217	164	0,36
Açaí	0,38	430	0,30	322	97,9	0,60
	0,38	430	0,31	322	98,6	0,61
	0,36	454	0,29	342	98,8	0,61
	0,37	454	0,31	332	102	0,60
	0,33	462	0,27	332	88,4	0,58
	0,32	462	0,27	332	89,5	0,61
	0,32	482	0,27	342	90,7	0,59
	0,32	482	0,26	353	91,9	0,59
Média	0,35	457	0,28	335	94,7	0,60

^a Fotoanodos com filmes de TiO₂ obtidos a partir de isopropóxido de titânio.

O emprego de fotoanodos com filmes de TiO_2 sensibilizados por corantes naturais pode resultar numa produção mais simples e barata de células solares fotoeletroquímicas, uma vez que as etapas de preparação e purificação dos corantes sintéticos são eliminadas. As investigações com células solares utilizando sensibilizadores obtidos diretamente de extratos naturais prosseguem. O trabalho desenvolvido busca alternativas que levem em consideração o impacto ambiental envolvido na preparação das células solares. O uso da energia solar implica num desgaste menor e restrito do meio ambiente [133-135]. Entretanto, os componentes envolvidos na produção de qualquer dispositivo e a demanda energética envolvida sempre apresentam algum impacto ambiental, que deve ser levado em consideração [136,137]. A eliminação das etapas de síntese e purificação dos corantes representa menor custo energético com emprego de materiais facilmente disponíveis.

4.4 - Experimentos Resolvidos no Tempo

A fim de melhor investigar os processos envolvidos na transferência de elétron através da interface semiconductor/sensibilizador, foram efetuados experimentos resolvidos no tempo empregando filmes de TiO₂ sensibilizados pelas espécies [(dcbH₂)₂Ru(ppy)₂]²⁺ [92] e [(dcbH₂)₂Ru(CNpy)(H₂O)]²⁺ [125].

As Figuras 20 e 21 apresentam os espectros da diferença de absorção obtidos com os sensibilizadores [(dcbH₂)₂Ru(ppy)₂]²⁺ e [(dcbH₂)₂Ru(CNpy)(H₂O)]²⁺, respectivamente, adsorvidos sobre a superfície do semiconductor. A injeção do elétron do sensibilizador excitado para o semiconductor, decorrente da absorção de luz, é extremamente rápida, na ordem de femto ou pico-segundo [27,61,64,87-90] e resulta na formação da espécie oxidada [(dcbH₂)₂Ru^{III}LL']³⁺ [92,125,138,139]:

A diminuição da absorbância na região entre 360 – 600 nm observada nos dois espectros é atribuída à ausência de transições MLCT no estado excitado [24,85,90,92,138-143]. Conforme esquematizado na Figura 14, na ausência do mediador redox ocorre a recombinação entre o elétron injetado e o corante oxidado, equação 15, levando à regeneração do corante, cujo processo é observado nas Figuras 20 e 21:

Figura 20 - Espectros da diferença de absorção do sensibilizador $[(dcbH_2)_2Ru(ppy)_2]^{2+}$ adsorvido sobre a superfície do semiconductor. $\Delta t = 0, 50, 250, 1000$ e 2000 ns. ($LiClO_4$ 0,3 M em acetonitrila; $\lambda_{exc} = 532$ nm; $3,0 \text{ mJ cm}^{-2}$)

Figura 21 - Espectros da diferença de absorção do sensibilizador $[(dcbH_2)_2Ru(CNpy)(H_2O)]^{2+}$ adsorvido sobre a superfície do semicondutor. $\Delta t = 0, 50, 250, 1000$ e 2000 ns. ($LiClO_4$ 0,3 M em acetonitrila; $\lambda_{exc} = 532$ nm; $3,0$ mJ cm $^{-2}$)

Os espectros não apresentam um aumento de absorbância na região de maior energia, atribuído a transições intraligante no sensibilizador excitado. Segundo a literatura, esse fato indica que a injeção de elétrons ocorreu em escala de tempo inferior ao pulso do laser [27,61,85,88,90,143,144].

Um aumento de absorção em comprimentos de onda superiores a 600 nm (Figura 21) é atribuído, segundo a literatura, ao complexo oxidado Ru(III) com possível contribuição do elétron injetado no semicondutor [89,90,142-145].

As Figuras 22 e 23 apresentam as curvas cinéticas de regeneração. O processo observado é associado à redução da espécie oxidada $[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}^{\text{III}}\text{LL}']^{3+}$, produzida após a injeção do elétron, e apresenta uma primeira etapa comparativamente rápida seguida de uma outra mais lenta [138,140,146]. Tal comportamento é freqüentemente observado em sistemas heterogêneos similares e é atribuído a defeitos superficiais e sítios redox localizados, capazes de reter temporariamente os elétrons injetados [62,139-142,147-149].

A influência do eletrólito ativo no processo de regeneração pode ser verificada nos experimentos conduzidos na presença do íon iodeto (Figuras 22 B e 23B). Observa-se que a regeneração na ausência do íon iodeto é mais lenta, e não se completa no intervalo de tempo do experimento (Figuras 22A e 23A). A

presença do redutor em concentrações adequadas resulta na regeneração rápida do composto de partida, como pode ser observado nas Figuras 22B e 23B:

Esse processo é mais pronunciado em concentrações mais elevadas da espécie redutora [62]. A regeneração lenta do corante é considerada um fator limitante que restringe a eficiência de conversão das células solares fotoeletroquímicas [150]. Alguns estudos mostraram ainda que a ausência ou a concentração insuficiente do mediador leva à degradação irreversível do sensibilizador [132,151].

Após a absorção da luz, a etapa de injeção de elétron através da interface sensibilizador/semicondutor é extremamente rápida (10^{-10} - 10^{-12} s [27,61, 64,87-90]). O corante oxidado deve ser imediatamente reduzido pelo mediador na solução e assim impedir a recombinação do elétron com o corante oxidado (na faixa de microsegundos [32]), ou impedir qualquer reação de fotodegradação que consuma o sensibilizador. A redução do sensibilizador oxidado pelo iodeto (10^{-8} s, [32]) regenera o cromóforo ao seu estado de oxidação original, concluindo o ciclo iniciado com a absorção de luz.

Figura 22 - Processo cinético para o complexo $[(dcbH_2)_2Ru(ppy)_2]^{2+}$, acompanhado em 480 nm, nas soluções de acetonitrila. (A) $LiClO_4$ 0,3 M e (B) LiI 0,3 M. ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$; $3,0 \text{ mJ cm}^{-2}$)

Figura 23 - Processo cinético para o complexo $[(dcbH_2)_2Ru(CNpy)(H_2O)]^{2+}$, acompanhado em 480 nm, nas soluções de acetonitrila. (A) $LiClO_4$ 0,3 M e (B) LiI 0,3 M. ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$; $3,0 \text{ mJ cm}^{-2}$)

Estimativa do Parâmetro η

A eficiência da coleta de elétron no circuito externo (termo η na equação 4) está relacionada à fração de elétrons injetados que atravessa a camada de semicondutor e atinge a superfície condutora do fotoanodo. O termo η depende da estrutura e morfologia da camada de TiO_2 . Tanto a resistência do filme ao transporte do elétron quanto a recombinação do elétron na banda de condução (e^-_{BC}) com o corante oxidado ou com o mediador oxidado limitarão a magnitude do parâmetro. O valor de η pode ser estimado pela variação espectral do sensibilizador oxidado na presença (k_4) e ausência (k_3) de iodeto de acordo com as expressões analíticas a seguir (anexo 7.4) [85]:

$$\eta = 1 - \frac{k_3}{k_3 + k_4} \quad (17)$$

A equação 17 expressa a interação entre os processos de regeneração do sensibilizador oxidado promovidos pelo eletrólito mediador (k_4) e pela recombinação dos elétrons e^-_{BC} (k_3) [85,92,125].

A magnitude do parâmetro η pode então ser estimada a partir de medidas em condições estacionárias, através da equação 4, e resolvidas no tempo, através da equação 17. A Tabela 4 [125] apresenta os parâmetros envolvidos na determinação do termo η obtidos nos experimentos com as espécies $[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{ppy})_2]^{2+}$ e $[(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CNpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ sobre TiO_2 . Para efeito de

comparação, foram incluídos na tabela dados de outros sensibilizadores similares utilizando diferentes ligantes ancilares: (3-(2-hidroxifenil)-5-(piridin-2-il)-1,2,4-triazol (2-ppt), 3-(4-hidroxifenil)-5-(piridin-2-il)-1,2,4-triazol (4-ppt), 3,5-bis(pirazin-2-il)-1,2,4-triazol (bpzt) e 3-(2-hidroxifenil)-5-(pirazin-2-il)-1,2,4-triazol (2-ppzt)) [85]. A estimativa do parâmetro η envolve algumas aproximações. A equação simplificada 17 considera que todos processos cinéticos são de primeira-ordem [85]. A regeneração do corante pelo iodeto é monoexponencial e a cinética da recombinação entre e^-_{BC} e o sensibilizador oxidado (k_3) apresenta um componente rápido e um lento. Apenas o componente rápido é levado em consideração uma vez que a regeneração do sensibilizador completa-se dentro de 300 ns.

Na Tabela 4 observa-se que os valores de η obtidos por experimentos resolvidos no tempo são concordantes com os obtidos em condições estacionárias. Entretanto, a análise desses resultados deve levar em conta as aproximações mencionadas. O valor estimado de η para a espécie $[(dcbH_2)_2Ru(CNpy)(H_2O)]^{2+}$ obtido por experimentos resolvidos no tempo ($\eta = 0,78$) é superior ao obtido com o composto com ppy como ligante ancilar, $[(dcbH_2)_2Ru(ppy)_2]^{2+}$ ($\eta = 0,67$).

Tabela 4 - Parâmetros para a determinação do termo η em condições estacionárias e resolvidas no tempo para diversos sensibilizadores (dcbH₂)₂RuLL' [125].

L / L'	Resolvido no tempo		Estado estacionário			Ref.
	$k_3 \cdot 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_3 + k_4 \cdot 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	η_{calc}^a	IPCE _{max}	LHE ^b	η_{calc}^c
ppy	5,0 (65%) – 0,2 (35%)	15,0	0,67	0,56	0,91	0,62 [92]
CNpy/H ₂ O	10 (70%) – 0,3 (30%)	45,0	0,78	0,60	0,96	0,63 [125]
4-ppt	15 (55%) – 0,4 (45%)	66,7	0,78	0,74	0,90	0,82 [85]
2-ppt	12 (55%) – 0,4 (45%)	62,5	0,81	0,73	0,97	0,75 [85]
bpzt	8,5 (43%) – 0,3 (57%)	71,4	0,88	0,80	0,98	0,82 [85]
2-ppzt	8,8 (49%) – 0,3 (51%)	38,4	0,77	0,68	0,99	0,69 [85]

^a Calculado pela equação 17. ^b LHE = $1 - 10^{-A}$. ^c Calculado pela equação 4, com $\phi = 1$.

Os valores de $IPCE_{m\acute{a}x}$ obtidos com o composto com CNpy tambm so superiores aos obtidos com o derivado com ppy. A correlao entre os parmetros η e IPCE consistente, uma vez que a eficincia das clulas em parte atribuda competio entre a recombinao de e^-_{BC} com o sensibilizador oxidado e a regenerao do corante pelo eletrlito mediador [85,125]. A relao entre os dois parmetros observada ainda por toda a srie de sensibilizadores da Tabela 4. Os valores maiores de η obtidos nos complexos com ligantes triazol so acompanhados de valores de $IPCE_{m\acute{a}x}$ superiores aos apresentados pelas espcies com os ligantes CNpy e ppy. A relao entre os termos η e $IPCE_{m\acute{a}x}$ na srie de sensibilizadores mencionados apresentada na Figura 24. O comportamento ascendente observado mostra a correlao entre os dois parmetros de eficincia.

Os processos redox envolvendo o mediador so fundamentais para o funcionamento adequado da clula solar. Tanto a concentrao apropriada de espcies doadoras de eltron quanto a cintica envolvida nos processos redox devem ser levadas em considerao [152]. A regenerao rpida do sensibilizador oxidado pelo iodeto essencial para manter a circulao do eltron e a estabilidade da clula solar. Por outro lado, a participao do mediador oxidado em reaes de recombinao envolvendo os eltrons no semicondutor (e^-_{BC}) ou na superfcie do FTO, que compe o fotoanodo (e^-_{TCO}), deve ser minimizada. A camada do catalisador disposta sobre o contraeletrodo acelera o processo de transferncia eletrnica na sua superfcie (equao 13) [27,153] e garante uma

densidade de corrente elevada no contraeletrodo (entre 10^{-2} e 10^{-1} A/cm²) [27,32]. O contraste entre as cinéticas de transferência eletrônica nos dois eletrodos promove a regeneração do sensibilizador e evita as reações de recombinação.

Figura 24 - Relação entre valores de IPCE_{max} e η obtidos a partir de experimentos resolvidos no tempo para diversos sensibilizadores [(dcbH₂)₂RuLL'].

L/L' = CNpy/H₂O (○), ppy (▲), 4-ppt (■), 2-ppt (□), bpzt (◆) e 2-ppzt (●)

O desempenho da célula solar deve-se à diferença na magnitude dos processos de transferência eletrônica na interface semicondutor/sensibilizador [24,61,138]. A recombinação do elétron com o corante oxidado (k_3 , $\sim 10^{-6}$ s), é evitada pela pronta regeneração do sensibilizador pelo mediador (k_4 , 10^{-8} s, [32]) e contrasta com o processo ultra-rápido de injeção do elétron (k_2 , 10^{-10} - 10^{-12} s) [27,61,64,87-90].

4.5 - Alternativas para as Células Solares Sensibilizadas por Corante

As investigações descritas a seguir foram efetuadas com a finalidade de desenvolver células solares mais eficientes ou que possam ser utilizadas em novas aplicações, através de incorporações técnicas e uso de materiais alternativos.

4.5.1 - Experimentos com Substratos Condutores Flexíveis

As células solares fotoeletroquímicas sensibilizadas por corante usam em geral substratos rígidos como suporte para o material condutor: ITO ou FTO sobre vidro. Uma alternativa é o uso de substratos flexíveis, como os constituídos por materiais poliméricos recobertos por materiais semicondutores, em geral ITO. Os testes a seguir reportam o uso de materiais flexíveis que podem ser empregados como substrato do fotoanodo e contraeletrodo.

Os experimentos descritos a seguir empregaram células constituídas de combinações possíveis entre substratos rígidos e flexíveis em ambos eletrodos e buscam ainda identificar qual dos substratos flexíveis utilizados é o mais adequado como suporte para o eletrodo. A análise dos resultados obtidos com materiais flexíveis deve ser feita com cautela. Quando os substratos flexíveis são empregados, observa-se uma oscilação nas diversas medidas de V_{oc} e I_{sc} .

A Tabela 5 apresenta os valores de V_{oc} e I_{sc} obtidos com células fotoeletroquímicas empregando os diferentes substratos flexíveis, aqui denominados T-MOX A, B e C, como suporte do contraeletrodo. Para efeito de

comparação, a tabela apresenta ainda os valores obtidos quando foi utilizado o substrato de ITO sobre vidro.

Tabela 5 - Corrente e tensão obtidas utilizando diversos contraeletrodos. ^a

Suporte utilizado no contraeletrodo							
T-MOX A		T-MOX B		T-MOX C		ITO sobre vidro	
V_{oc} , mV	I_{sc} , μA	V_{oc} , mV	I_{sc} , μA	V_{oc} , mV	I_{sc} , μA	V_{oc} , mV	I_{sc} , μA
360	330	200	25,0	12,0	12,0	590	3200

^a Fotoanodos com filmes de TiO_2 obtidos a partir de isopropóxido de titânio, sensibilizados por $(dcbH_2)_2Ru(NCS)_2$ num substrato de FTO sobre vidro.

O uso de substratos flexíveis resulta em valores de V_{oc} e I_{sc} inferiores aos obtidos quando o substrato rígido é utilizado. A maior resistência de folha apresentada pelos T-MOX em comparação ao ITO sobre vidro limita a condução da corrente elétrica pela sua superfície interferindo assim na eficiência da célula. A temperatura menor empregada no tratamento térmico afeta ainda a platinização do contraeletrodo flexível.

Entre os substratos flexíveis, o T-MOX A foi o que resultou nos melhores valores de V_{oc} e I_{sc} . O substrato T-MOX C, que apresenta a maior resistência de folha, resultou nos menores valores obtidos.

A Tabela 6 apresenta os valores médios de V_{oc} e I_{sc} obtidos com células fotoeletroquímicas empregando os substratos flexíveis T-MOX A, B e C como suporte do fotoanodo. Para efeito de comparação, a Tabela 6 apresenta ainda os

valores obtidos quando o ITO e FTO sobre vidro são empregados como suporte do fotoanodo.

Tabela 6 - Corrente e Tensão obtidas utilizando diversos fotoanodos. ^a

Suporte utilizado no fotoanodo ^b									
T-MOX A		T-MOX B		T-MOX C		ITO sobre vidro		FTO sobre vidro	
V_{oc} , mV	I_{sc} , μA	V_{oc} , mV	I_{sc} , μA	V_{oc} , mV	I_{sc} , μA	V_{oc} , mV	I_{sc} , μA	V_{oc} , mV	I_{sc} , μA
57,0	11,6	93,0	14,0	1,0	0,9	470	269	369	635

^a Contraeletrodos: FTO sobre vidro. ^b Filme de TiO_2 obtido a partir de isopropóxido de titânio sensibilizado por $(dcbH_2)_2Ru(NCS)_2$.

Observa-se que entre os substratos flexíveis, o T-MOX B foi o que resultou em melhores valores de V_{oc} e I_{sc} e que os valores obtidos com os substratos flexíveis são inferiores aos obtidos com substratos convencionais de vidro.

A comparação entre as Tabelas 5 e 6 mostra que o desempenho é mais prejudicado quando o fotoanodo de vidro é substituído pelo substrato flexível. A resistência de folha maior apresentada pelos substratos flexíveis e a temperatura do tratamento térmico dos filmes de TiO_2 depositados, que se limitou a 150 °C, comprometem a eficiência observada com tais substratos. As condições particulares de absorção e espessura dos fotoanodos obtidos também devem ser levadas em consideração na comparação.

A baixa temperatura prejudica a sinterização do semicondutor. Essa etapa é fundamental para a formação do contato elétrico, tanto entre a rede nanocristalina

de TiO_2 e o material condutor do TCO, quanto entre as partículas do semicondutor, o que possibilita a percolação de elétrons até a superfície do substrato condutor. Além de afetar o tamanho, formato e ordenação das nanopartículas [103], a temperatura maior na sinterização resultaria numa interação melhor entre as nanopartículas (*crystal necking*) e portanto maior eficiência [154,155]. Yanagida et al. [156] observaram a relação entre a temperatura do processo e o coeficiente de difusão do elétron pelas partículas do semicondutor. Embora os coeficientes de difusão obtidos em 450°C sejam até 10 vezes maiores do que os obtidos a 150°C , a distância de difusão se encontra na ordem de micrometros nos dois casos [156]. A baixa temperatura resulta numa rede de TiO_2 nanocristalino com poros menores, o que compromete a penetração dos componentes do mediador redox [27,157] e limita a concentração de espécies adsorvidas do sensibilizador diminuindo a eficiência da célula.

Embora os valores obtidos sejam inferiores aos determinados com substratos de vidro condutor, os resultados mostram que os substratos T-MOX podem ser empregados em células solares flexíveis, nas quais um material gel polimérico com o eletrólito mediador é utilizado como meio eletrolítico.

Nos experimentos efetuados, o meio eletrolítico foi obtido mergulhando-se o gel polimérico [158] em soluções do mediador em acetonitrila ou propilenocarbonato. Foram efetuados testes preliminares em células solares convencionais (com substratos condutores rígidos) utilizando o mediador no gel polimérico como meio eletrolítico e o $(\text{dcbH}_2)_2\text{Ru}(\text{NCS})_2$ como sensibilizador, resultando em valores médios de V_{oc} e I_{sc} de 440 mV e 0,67 mA, respectivamente.

Os ensaios de irradiação pelo período contínuo de aproximadamente 1 hora mostram que a célula obtida apresenta boa resistência e estabilidade, sem a necessidade de selagem.

Os substratos condutores rígidos foram então substituídos pelos TCO T-MOX A ou B, resultando em células solares flexíveis, como a apresentada na Figura 25. Obtiveram-se valores médios de V_{oc} e I_{sc} de até 92,5 mV e 3,1 μA , respectivamente.

Figura 25 - Célula solar flexível.

O uso de materiais poliméricos no meio eletrolítico compromete a migração de cargas. O coeficiente de difusão do mediador é inferior nos meios poliméricos [159] e a morfologia do material também afeta a migração do mediador por entre os poros da rede nanocristalina do semiconductor, limitando o processo de injeção de carga no fotoanodo.

As diversas limitações decorrentes da substituição dos materiais rígidos por substratos flexíveis e o meio eletrolítico líquido por gel polimérico comprometem a eficiência de fotoconversão. O desenvolvimento de células flexíveis eficientes requer a obtenção de filmes nanocristalinos através de processos térmicos mais

brandos, compatíveis com o emprego dos substratos condutores flexíveis. Outros tratamentos da superfície, como irradiação UV e a compressão mecânica do semiconductor sobre o substrato condutor, têm sido investigados como alternativa ao tratamento térmico [160-163]. Entretanto, as chamadas "células solares fotoeletroquímicas sólidas" seriam eventualmente mais resistentes e as investigações no campo são intensas, embora com eficiências ainda bastante baixas [164-178].

4.5.2 -Célula Solar Utilizando Substratos Condutores Com Filamentos Protegidos

Seguindo a mesma preparação e montagem descritas nesse trabalho, células solares de dimensões diferentes e com área ativa de até 90 cm² foram preparadas (Figura 26). Os fotoanodos preparados são estáveis e a capacidade de fotoconversão das células é mantida no decorrer do período do trabalho. Entretanto, o aumento da área ativa das células não resulta em ganhos proporcionais nos valores de fotoconversão. A resistência elétrica dos substratos condutores que compõem o fotoanodo e contraeletrodo representa uma forte limitação à fotocorrente obtida em dispositivos de dimensões maiores.

Figura 26 - Células solares obtidas, de diversos tamanhos e formatos.

Uma abordagem empregada para contornar tal limitação envolve a introdução de filamentos metálicos condutores depositados na forma de rede, ou *grid*, diretamente sobre o fotoanodo e o contraeletrodo da célula solar [179]. A função dos filamentos depositados sobre o substrato condutor é aumentar a eficiência de coleta dos elétrons que são injetados pelo corante excitado no semicondutor e que atingem o substrato condutor. Entretanto, tais filamentos metálicos devem estar protegidos ou ser inertes à ação oxidante dos componentes do eletrólito (em particular da ação do iodo) dispostos entre o fotoanodo e o contraeletrodo [54,180].

Foram conduzidos experimentos empregando células solares com filamentos de alumínio dispostos sobre os vidros condutores e protegidos por uma resina termoplástica (Figura 27). A Figura 28 esquematiza uma célula solar fotoeletroquímica nesse arranjo, que apresenta filamentos metálicos protegidos.

Figura 27 - Célula solar fotoeletroquímica com filamentos metálicos protegidos

Figura 28 - Esquema de célula solar fotoeletroquímica com filamentos metálicos protegidos (1) e seus componentes (2).

A = substrato condutor, B = filamentos metálicos, C = camada de semicondutor com corante sensibilizador, D = solução eletrolítica, E = camada de material protetor.

Observou-se que as células com filamentos metálicos protegidos resultaram em valores de fotocorrentes consideravelmente maiores (entre 420 e 500 mA) do que os obtidos com a célula convencional de mesmo tamanho sem filamentos (entre 60 e 80 mA). Os valores de V_{oc} e I_{sc} obtidos durante um período de irradiação de 1400 horas se mostraram estáveis. Embora preliminares, os experimentos descritos demonstram a validade da abordagem descrita. A elevada resistência elétrica resultante dos substratos condutores de dimensões maiores pode ser contornada pelo emprego de filamentos metálicos, resultando em valores de fotocorrente maiores do que os obtidos com as DYE-CELLS convencionais.

Uma alternativa para o uso de *grids* metálicos e os problemas associados à sua proteção frente ao eletrólito é a associação de várias células unitárias num painel [105,115,180]. A associação modular de células independentes, apresentando baixa resistência elétrica, permite a obtenção de painéis com dimensões maiores, com características específicas em função da aplicação desejada.

4.6 - Perspectivas

O desenvolvimento de novos sistemas para a conversão de energia, mais baratos, eficientes e que não agredam o meio-ambiente, é fundamental. A energia solar é uma alternativa extremamente conveniente e especialmente indicada quando questões ambientais [181-183] e o atendimento à comunidades isoladas são levados em consideração.

A sensibilização de semicondutores à luz visível através de compostos de coordenação é considerada uma alternativa promissora nos dispositivos práticos para a conversão da energia solar em energia elétrica. As células solares fotoeletroquímicas sensibilizadas por corante apresentam propriedades distintas das células solares tradicionais. O mecanismo de condução baseia-se em transportadores de carga majoritários possibilitando o emprego de materiais de partida de menor pureza [184]. O dióxido de titânio é barato e amplamente empregado em outras aplicações. Os processos envolvidos na obtenção da célula não são complexos nem dependem de infra-estrutura sofisticada (nenhum processo necessita ser conduzido em salas limpas ou requer temperaturas superiores a 500 °C), de modo que os custos estimados de produção são consideravelmente inferiores aos das células solares convencionais [105,128, 184]. Seu desempenho é menos prejudicado por iluminação difusa [66,110], como em dias nublados. A transparência e coloração obtidas permite que painéis solares compostos de células unitárias sejam diretamente integrados aos materiais de construção resultando em aplicações práticas inéditas, como janelas elétricas [115].

O progresso no desenvolvimento da célula solar apresentada neste trabalho envolve a combinação entre a investigação de caráter básico e aplicada. Além de grupos governamentais, grandes corporações multinacionais, inclusive companhias tradicionais de petróleo, identificam a viabilidade da energia solar frente às demais alternativas e têm planos envolvendo investimentos na área. A Petrobrás tem projetos de estudo sobre o aproveitamento da energia solar e destinou R\$ 40 milhões no ano passado ao desenvolvimento de fontes alternativas de energia [185]. O grupo holandês Shell por exemplo, tem investido substancialmente no setor (US\$ 500 milhões em 5 anos) por acreditar que dentro de 60 anos, a energia solar deverá representar 20% da matriz energética mundial [186,187]. A empresa considera viável a fabricação competitiva de células solares no Brasil apenas com o desenvolvimento das tecnologias da nova geração e é favorável à tecnologia de células solares sensibilizadas por corantes reportada nesse trabalho [188].

A divulgação da DYE-CELL aos setores industrial e governamental busca a formação de parcerias adequadas entre a Universidade e grupos interessados na transferência do conhecimento adquirido (veja o Anexo 7.3 - Participação no Programa Energia Brasil).

5 - CONCLUSÃO

A célula solar fotoeletroquímica sensibilizada por corante apresentada neste trabalho converte eficientemente energia solar em energia elétrica, resultando em valores de eficiência de conversão de fóton incidente em corrente de até 50 % com irradiação entre 400 e 550 nm. Quando montada no arranjo do tipo sanduíche, a célula solar tem a aparência final de um vidro transparente cuja coloração é determinada principalmente pela combinação das cores da camada do sensibilizador adsorvido no filme do TiO_2 e da camada que compõe o meio eletrolítico.

Diversas propriedades do sistema foram investigadas e seus efeitos no desempenho da fotoconversão de energia foram avaliados.

Os compostos utilizados como corante apresentam as propriedades adequadas para atuarem como sensibilizadores de fotoanodos de TiO_2 . Os grupos carboxílicos dos ligantes bipyridínicos garantem a forte interação com o semicondutor. Os sensibilizadores apresentam bandas de absorção na região do visível, estendendo-se até 600 nm quando ancorados na superfície dos filmes semicondutores. Os resultados fotoeletroquímicos obtidos com os corantes sintetizados são comparáveis e até superiores aos valores obtidos com os demais sensibilizadores reportados na literatura [37,38,40-42,46,68,85,126]. Os fotoanodos preparados são estáveis e sua capacidade de fotoconversão é mantida por um período longo de tempo. Os experimentos efetuados acrescentam resultados aos obtidos anteriormente com outros compostos da mesma classe

[95,80] e confirmam que a natureza e o número de ligantes ancilares L coordenados ao corante podem ser controlados, atuando de maneira importante tanto na extensão da sensibilidade espectral à luz visível quanto no ajuste das propriedades finais do sistema.

Os experimentos resolvidos no tempo confirmam a importância da regeneração rápida do sensibilizador oxidado pelo mediador e que as células solares são montadas nas condições adequadas. O uso de extratos de frutas como sensibilizadores naturais foi verificado e representa uma alternativa mais simples e de menor impacto ambiental à preparação das células solares. O aumento da eficiência das células com a introdução de filamentos metálicos foi verificado e viabilizaria a obtenção de células solares eficientes de dimensões maiores.

A tecnologia atual presente nas células solares fotoeletroquímicas sensibilizadas por corante é o produto que vem amadurecendo de uma longa pesquisa científica. A DYE-CELL é considerada atualmente um alternativa viável de conversão eficiente de energia solar através de materiais mais baratos, processamento de obtenção relativamente simples [54,55,105,128] e menor impacto ambiental [135,189].

6 - PROPOSTA PARA TRABALHOS POSTERIORES

O desenvolvimento de DYE-CELLS eficientes e estáveis envolve a investigação dos diversos componentes da célula e dos processos envolvidos na sua obtenção.

Pretende-se sintetizar e testar novos corantes sensibilizadores, com propriedades espectrais adequadas ao aproveitamento mais amplo do espectro solar. O emprego de extratos naturais como sensibilizadores terá continuidade visando a obtenção de células através de processos mais simples e econômicos, tanto financeiramente como energeticamente, além do uso para fins educacionais. Da mesma forma, a preparação dos corantes já estudados deverá ser otimizada, evitando o uso de reagentes e processos que agredam ao meio-ambiente.

Pretende-se ainda investigar os procedimentos de obtenção e deposição da dispersão do semicondutor. Novos processos e materiais poderão ser utilizados a fim de superar as limitações de condutividade dos substratos condutores. Da mesma forma, os experimentos empregando substratos flexíveis prosseguirão com a finalidade de se obter células solares mais eficientes e para aplicações distintas.

O trabalho também buscará atender a demanda pela transferência dos conhecimentos adquiridos. Pretende-se prosseguir com a análise e seleção de parceiros adequados para eventual parceria/convênio com a Universidade.

7 - ANEXOS

7.1 - Corante *cis*-bis(ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina)

bis(quinolina)rutênio(II), *cis*-[(dcbH₂)₂Ru(quin)₂](ClO₄)₂

Dando prosseguimento às investigações dos sensibilizadores baseados em [(dcbH₂)₂RuLL'], preparou-se o composto no qual a quinolina, quin, é empregada como ligantes ancilar, [(dcbH₂)₂Ru(quin)₂](ClO₄)₂.

A síntese foi efetuada através de adaptações do procedimento descrito na literatura [42]. Em 70 mL de metanol (Synth), foram dissolvidos 290 mg (0,37 mmol) do complexo de partida Na₄[Ru(dcb)₂Cl₂] previamente obtido [80] e 2,00 mL (16,9 mmol) de quinolina previamente destilada (Aldrich). A mistura reacional foi mantida sob refluxo por 10 h protegida da luz e sob atmosfera inerte. O andamento da reação foi acompanhado espectrofotometricamente e por cromatografia. A solução resultante foi concentrada e adicionada a 500 mL de acetona (Merck). O sólido resultante foi filtrado e dissolvido em água. O complexo foi convertido na forma ácida e lavado com ácido perclórico (Mallinckrodt), sendo então seco no dessecador. O produto obtido (0,258 g) corresponde a um rendimento de 62 %.

A Figura 29 apresenta o espectro eletrônico do composto em metanol. A espécie apresenta transições intraligante na região UV e de transferência de carga metal-ligante (MLCT) na região do visível, freqüentemente observadas em complexos de rutênio coordenados por bipyridinas [38,40-42,80,97,116,121-124].

Figura 29 - Espectro de absorção UV-Visível da espécie $[(dcbH_2)_2Ru(quin)_2]^{2+}$ em metanol.

O espectro do eletrodo com o sensibilizador $[(dcbH_2)_2Ru(quin)_2]^{2+}$ adsorvido no TiO_2 é mostrado na Figura 30. As mesmas considerações descritas anteriormente na comparação dos espectros de solução e do eletrodo sensibilizado pela espécie com o ligante CNpy (4.3 - Sensibilização dos Filmes Semicondutores) se aplicam para o sensibilizador $[(dcbH_2)_2Ru(quin)_2](ClO_4)_2$.

O eletrodo com o sensibilizador $[(dcbH_2)_2Ru(quin)_2]^{2+}$ adsorvido no TiO_2 foi utilizado como fotoanodo numa célula solar regenerativa de camada delgada como a ilustrada na Figura 13 [96]. Para fins de comparação, a espécie $[(dcbH_2)_2Ru(NCS)_2]$ também foi utilizada como sensibilizador sob as mesmas condições experimentais.

Figura 30 - Espectro eletrônico do fotoanodo com o sensibilizador $[(dcbH_2)_2Ru(quin)_2]^{2+}$ adsorvido sobre o filme de TiO_2 .

Os valores preliminares de V_{oc} e I_{sc} obtidos empregando a espécie $[(dcbH_2)_2Ru(quin)_2]^{2+}$ como sensibilizador (125 mV e 0,05 mA) são comparáveis com os valores obtidos com o uso do sensibilizador padrão $[(dcbH_2)_2Ru(NCS)_2]$, nas mesmas condições de preparação (140 mV e 0,13 mA). Entretanto, os resultados são inferiores aos obtidos nos demais experimentos com outros sensibilizadores. Na série de compostos estudados [95], a coordenação do ligante quinolina ao complexo é mais dificultada em relação aos demais ligantes empregados. Reações de substituição entre o ligante ancilar não ancorado à superfície do semicondutor e íons iodeto, presentes no eletrólito, promovem rotas

de degradação [190,191] que poderiam em parte contribuir para o menor desempenho observado com a espécie $[(dcbH_2)_2Ru(quin)_2]$.

Os resultados parciais mostram que o produto da síntese atua como sensibilizador na célula solar. Embora os testes de cromatografia em camada delgada tenham indicado a pureza do produto obtido, a análise elementar foi insatisfatória e sua purificação deverá ser aprimorada para estudos adicionais.

7.2 - Preparação dos Ligantes Precursores do Ácido 4,4',4''-tricarboxílico 2,2':6',2''-terpiridina (tcbH₃)

O corante comumente utilizado como sensibilizador de células solares é o complexo de rutênio(II) conhecido como N3, que utiliza o ligante ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina (dcbH₂) como ligante âncora e tiocianato como ligantes ancilares. Uma alternativa que se mostrou promissora é a substituição do ligante âncora pelo análogo terpiridínico, o ligante ácido 4,4',4''-tricarboxílico-2,2':6',2''-terpiridina (tcbH₃). Tal complexo, conhecido como *black dye*, resulta na extensão da sensibilização de TiO₂ nanocristalino pela região do visível até 920 nm [48,126].

A síntese do ligante tcbH₃ descrita na literatura envolve a oxidação da 4,4',4''-trimetil-2,2':6',2''-terpiridina com óxido de cromo com rendimento de 41% [126]. Uma alternativa é sua preparação através da oxidação da 4,4',4''-tri-etil-2,2':6',2''-terpiridina (tpyEt₃) com dicromato de potássio [48]. A síntese do ligante (tpyEt₃) envolve a condensação da 4-etilpiridina, (pyEt), tendo como sub-produto a espécie 4,4'-di-etil-2,2'-bipiridina (bpyEt₂).

O ligante 4,4',4''-tri-etil-2,2':6',2''-terpiridina (tpyEt₃) foi preparado segundo adaptação do procedimento descrito na literatura [48]. Em um balão de 3 bocas foram adicionados 105 mL de 4-etilpiridina 98% (Aldrich) e 8,50 g de paládio (10% em carvão ativo, Aldrich). A reação prosseguiu sob atmosfera de argônio por 12 dias, durante os quais o refluxo foi interrompido diversas vezes. A reação foi acompanhada cromatográfica e espectrofotometricamente. Após o resfriamento a

temperatura ambiente, foi adicionado 1 L de diclorometano (Merck). O catalisador foi separado por filtração em funil de Büchner e lavado com duas porções de 50 mL de diclorometano (Merck). A fração filtrada foi então rotoevaporada até a *secura*.

A separação do reagente de partida pôde ser conduzida através de destilação sob pressão reduzida, resultando na mistura dos produtos da condensação (bpyEt_2 e tpyEt_3). Procurou-se então separar os dois compostos através de destilação sob pressão reduzida. Entretanto, os produtos obtidos apresentam pontos de fusão muito elevados e sua separação não foi possível nas condições empregadas (destilação sob pressão reduzida com vácuo produzido por bomba de duas fases). Os compostos também não puderam ser separados em coluna cromatográfica. A separação deverá ser conduzida num sistema de sublimação sob pressão reduzida.

7.3 - Participação no Programa Energia Brasil

A crise no abastecimento de energia elétrica levou o Governo Brasileiro a implantar o Programa Energia Brasil [192]. A Mostra Energia Brasil fez parte de um projeto do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) junto com a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) para a identificação de empresas que estivessem desenvolvendo produtos ou serviços inovadores no uso eficiente de energia [193,194].

A iniciativa envolveu 3 fases. A primeira etapa identificou os produtos e serviços com tecnologias inovadoras que tivessem como característica o uso eficiente de energia e o aproveitamento de alternativas energéticas. Foram selecionadas 28 instituições (entre Universidades, Centros de Pesquisa e empresas) que apresentaram produtos e serviços em: geração de energia, tecnologia da informação, medição, instrumentação e análise, equipamentos e motores, processos químicos e construção civil. A célula solar sensibilizada por corante - DYE CELL foi selecionada devido ao seu caráter de tecnologia inovadora [195].

A segunda etapa envolveu a divulgação dos produtos e serviços em 10 eventos intitulados **Mostra Energia Brasil de Produtos e Serviços Inovadores**. As mostras ocorreram em diversas capitais e foram inseridas em eventos relevantes ao tema, buscando a divulgação dos projetos às concessionárias de energia, setores produtivos e governamentais e à sociedade em geral.

A última etapa envolveu o Estudo da Viabilidade Técnica (EVT) para o desenvolvimento e aperfeiçoamento dos projetos participantes da Mostra. No EVT elaborado por um órgão independente, indicado pela FINEP, a DYE-CELL recebeu parecer favorável e o seu desenvolvimento foi considerado economicamente viável.

A participação do projeto na Mostra Energia Brasil proporcionou a divulgação da célula solar sensibilizada por corante aos setores industrial e governamental. Durante os eventos realizados receberam-se mais de 100 visitantes e foram estabelecidos mais de 10 contatos com finalidade de elaboração de parceria/convênio. A análise e seleção de parceiros adequados para trabalhar em conjunto com a Universidade está em prosseguimento.

7.4 - Derivação da Equação da Eficiência da Coleta de Elétron no Circuito Externo (Equação 17) [85]

De acordo com a Figura 14, o processo de conversão de energia envolve as seguintes reações:

Nas condições do estado estacionário:

$$(1) \quad \frac{\partial[S^+]}{\partial t} = \phi I_{abs} - k_3[S^+][e^-] - k_4[S^+][I^-] = 0$$

$$(2) \quad [S^+] = \frac{\phi I_{abs}}{k_3[e^-] + k_4[I^-]}$$

$$(3) \quad \frac{\partial[I^0]}{\partial t} = k_4[S^+][I^-] - k_6[I^0][e^-] - k_7[I^0][e^-_{ex}] = 0$$

$$(4) \quad [I^0] = \frac{k_4[S^+][I^-]}{k_6[e^-] + k_7[e^-_{ex}]}$$

$$(5) \quad \frac{\partial[e^-]}{\partial t} = \phi I_{abs} - k_3[S^+][e^-] - k_5[e^-] - k_6[I^0][e^-] = 0$$

A substituindo de (2) e (4) em (5), com $J_{ex} = k_5[e^-]$, resulta em:

$$(6) \quad J_{ex} = \phi I_{abs} \left(\frac{k_4[I^-]}{k_3[e^-] + k_4[I^-]} \cdot \frac{k_7[e^-_{ex}]}{k_6[e^-] + k_7[e^-_{ex}]} \right)$$

Uma vez que $I_{abs} = I_0(LHE)$, a expressão (6) pode ser reescrita:

$$(7) \quad IPCE = \frac{J_{ex}}{I_0} = (LHE)(\phi)(\eta) \quad \text{com } \eta = \left(\frac{k_4[I^-]}{k_3[e^-] + k_4[I^-]} \cdot \frac{k_7[e^-_{ex}]}{k_6[e^-] + k_7[e^-_{ex}]} \right)$$

Se $k_6[e^-] \ll k_7[e^-_{ex}]$ então η pode ser reescrito como:

$$(8) \quad \eta = \frac{k_4[I^-]}{k_3[e^-] + k_4[I^-]} \quad \text{ou} \quad \eta = 1 - \frac{k_3[e^-]}{k_3[e^-] + k_4[I^-]}$$

- 7.5 - "Dye-Sensitized Photoelectrochemical Solar Cells", em "Handbook of Photochemistry and Photobiology", *no prelo*.

Chapter RR

Dye-Sensitized Photoelectrochemical Solar Cells

Christian Graziani Garcia, Neyde Yukie Murakami Iha

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo—SP, Brazil

Carlo A. Bignozzi

Dipartimento di Chimica, Università di Ferrara, 46-44100 Ferrara, Italy

CONTENTS

1. Introduction	1
2. Historical Overview	2
2.1. Homogeneous Systems	2
2.2. Heterogeneous Systems	3
2.3. Photosensitization of Wide Bandgap Semiconductors	4
3. Theoretical Background	6
3.1. Excited-State Electron and Energy Transfer Processes	6
4. Dye-Sensitized Solar Cells	9
4.1. Thin-Layer Solar Cells	12
4.2. Mononuclear Sensitizers	12
4.3. Supramolecular Sensitizers	16
4.4. Antenna Sensitizers	20
5. State of the Art	22
6. New Trends	25
Acknowledgments	27
References	27

1. INTRODUCTION

Solar cells are one of the most promising devices in the search for sustainable renewable sources of energy [1, 2]. As a result, the conversion of sunlight to electrical power is receiving increasing attention since the electronic revolution of the 1950s with the solar photovoltaic cell. Although the field has been dominated by standard silicon solar cells with technology based on the solid-state *p-n* junction devices, a new generation of photovoltaics is emerging. One of them is the dye-sensitized nanocrystalline solar cell, which has a different

8 - REFERÊNCIAS

- 1 A. L. Fahrenbruch e R. H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, New York, 1983.
- 2 J. D. Coyle, R. R. Hill e D. R. Roberts (Eds.), "Light, Chemical Change and Life: A Sourcebook in Photochemistry", Open University Press, Milton Keynes, 1982.
- 3 A. M. Luiz, "Como Aproveitar a Energia Solar", Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1985.
- 4 Tomas Markvart (Ed.), "Solar Electricity", John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 1994.
- 5 R. R. Hautala, R. B. King e C. Kotal (Eds.), "Solar Energy - Chemical Conversion e Storage", The Humana Press, New Jersey, 1979.
- 6 J. Kiwi, K. Kalyanasundaram e M. Grätzel, Structure & Bonding, 49 (1982) 37.
- 7 C. Kotal, J. Chem. Educ. 60 (1983) 882.
- 8 W. W. Porterfield, "Inorganic Chemistry: a Unified Approach", 2nd ed, Academic Press, Inc, California, 1993.
- 9 W. J. Albery e M. D. Archer, Nature 270 (1977) 399.
- 10 N. N. Lichtin, em J. R. Bolton (Ed.), "Solar Power and Fuels", Academic Press, New York, 1977, 119.
- 11 M. Hoffman e N. N. Lichtin em R. R. Hautala, R. B. King e C. Kotal (Eds.), "Solar Energy - Chemical Conversion and Storage", The Humana Press, New Jersey, 1979, 153.

- 12 L. Peter em J. D. Coyle, R. R. Hill e D. R. Roberts (Eds.), "Light, Chemical Change and Life: A Source Book In Photochemistry", Open University Press, Milton Keynes, 1982, 375.
- 13 M. S. Wrighton, J. Chem. Educ. 60 (1983) 877.
- 14 A. J. Bard, J. Photochem. 10 (1979) 59.
- 15 M. S. Wrighton, Acc. Chem. Res. 12 (1979) 303.
- 16 A. Heller, Acc. Chem. Res. 14 (1981) 154.
- 17 J. T. McDevitt, J. Chem. Educ. 61 (1984) 217.
- 18 R. Memming, Top. Cur. Chem. 143 (1988) 79.
- 19 R. Memming, em J. F. Rabek (Ed.), "Photochemistry and Photophysics", Vol. 2, CRC Press, Inc, Boca Raton, 1989, 143.
- 20 J. R. Bolton, A. F. Haught e R. T. Ross em J. S. Connolly (Ed.), "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy", Academic Press, New York, 1981, 297.
- 21 M. Grätzel (Ed.), "Energy Resources through Photochemistry and Catalysis", Academic Press, Inc, New York, 1983.
- 22 K. Kalyanasundaram e M. Grätzel (Eds.), "Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds", Kluwer Academic Pub, Dordrecht, 1993.
- 23 J. A. Bard e M. A. Fox, Acc. Chem. Res. 28 (1995) 141.
- 24 P. V. Kamat, Inter-Am. Photochem. Soc. Newslett. 19 (1996) 14.
- 25 G. J. Meyer (Ed.), Molecular Level Artificial Photosynthetic Materials, Prog. Inorg. Chem. 44, Interscience, New York, 1997.

- 26 G. J. Meyer, *J. Chem. Educ.* 74 (1997) 652.
- 27 K. Kalyanasundaram e M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* 77 (1998) 347.
- 28 J. R. Bolton, *Sol. En. Mater. Sol. Cells* 38 (1995) 543.
- 29 H. Gerischer, M. E. Michel-Beyerle, F. Rebentrost e H. Tributsch, *Electrochim. Acta*, 13 (1968) 1509.
- 30 H. O. Finklea em H. O. Finklea (Ed.), "Semiconductor Electrodes", Elsevier, Amsterdam, 1988.
- 31 P. V. Kamat, *Chem. Rev.* 93 (1993) 267.
- 32 A. Hagfeldt e M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
- 33 W. A. de Assis em J. M. R. Fazenda (Ed.), "Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia", 2a ed, ABRAFATI, São Paulo, 1995, 501.
- 34 T. Gerfin, M. Grätzel e L. Walder, *Prog. Inorg. Chem.* 44 (1997) 345.
- 35 A. Mills e S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A* 108 (1997) 1.
- 36 G. P. Smestad (Ed), "Dye sensitized and Organic Solar Cells", edição especial *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 76 (2003) 1
- 37 N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski e M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1216.
- 38 P. Liska, N. Vlachopoulos, M. K. Nazeeruddin, P. Comte e M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3686.
- 39 O. Horváth e K. L. Stevenson, "Charge Transfer Photochemistry of Coordination Compounds", VCH, New York, 1993.
- 40 M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos e M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6382.

- 41 T. A. Heimer, C. A. Bignozzi e G. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11987.
- 42 R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, F. N. Castellano e G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 5741.
- 43 T. J. Meyer, G. J. Meyer, B. W. Pfennig, J. R. Schoonover, C. J. Timpson, J. F. Wall, C. Kobusch, X. Chen, B. M. Peek, C. G. Wall, W. Ou, B. W. Erickson e C. A. Bignozzi, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 3952.
- 44 K. Murakoshi, G. Kano, Y. Wada, S. Yanagida, H. Miyazaki, M. Matsumoto e S. Murasawa, *J. Electroanal. Chem.* 396 (1995) 27.
- 45 C. A. Bignozzi, J. R. Schoonover e F. Scandola, *Prog. Inorg. Chem.* 44 (1997) 1.
- 46 S. Ruile, O. Kohle, H. Pettersson e M. Grätzel, *New. J. Chem.* 22 (1998) 25.
- 47 M. Yanagida, L. P. Singh, K. Sayama, K. Hara, R. Katoh, A. Islam, H. Sugihara, H. Arakawa. M. K. Nazeeruddin e M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 16 (2000) 2817.
- 48 M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi e M. Grätzel, *J. Amer. Chem. Soc.* 123 (2001) 1613.
- 49 K. Hara, H. Sugihara, L. P. Singh, A. Islam, R. Katoh, M. Yanagida, K. Sayama, S. Murata e H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol. A* 145 (2001) 117.
- 50 Z. Wang, C. Huang, Y. Huang, B. Zhang, P. Xie, Y. Hou, K. Ibrahim, H. Qian e F. Liu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 71 (2002) 261.

- 51 M. Grätzel em A. Müller, H. Ratajczak, W. Junge e E. Diemann (Eds), "Electron and Proton Transfer in Chemistry and Biology", Elsevier, Amsterdam, (1992) 95.
- 52 M. Grätzel e K. Kalyanasundaram em K. Kalyanasundaram e M. Grätzel (Eds.) "Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds", Kluwer, The Netherlands, 1993, 247.
- 53 A. Hagfeldt e M. Grätzel, Acc. Chem. Res. 33 (2000) 269.
- 54 M. Grätzel, Prog. Photovolt. Res. Appl. 8 (2000) 171.
- 55 M. Grätzel, Nature 414 (2001) 338.
- 56 H. O. Finklea, "Semiconductor Electrodes", Elsevier, New York, 1998.
- 57 C. M. A. Brett e A. M. O. Brett, "Electrochemistry, Principles, Methods and Applications", Oxford University Press, New York, 1993.
- 58 N. Serpone e E. Pelizzetti (Eds), "Photocatalysis - Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, New York, 1989.
- 59 R. Memming, Top. Curr. Chem. 169 (1994) 105.
- 60 S. E. Lindquist, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 38 (1995) 335.
- 61 J-E. Moser, P. Bonhôte, L. Walder e M. Grätzel, Chimia 51 (1997) 376.
- 62 S. G. Yan, L. A. Lyon, B. I. Lemon, J. S. Preiskorn e J. T. Hupp, J. Chem. Educ. 74 (1997) 657.
- 63 S. G. Yan e J. T. Hupp, J. Phys. Chem. 100 (1996) 6867.
- 64 R. J. D. Miller, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 38 (1995) 331.
- 65 A. Hagfeldt, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 38 (1995) 339.
- 66 B. O'Reagan e M. Grätzel, Nature 353 (1991) 737.

- 67 M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* 111 (1991) 167.
- 68 C. A. Bignozzi, R. Argazzi e C. J. Kleverlaan, *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 87.
- 69 C. G. Garcia, J. F. Lima e N. Y. Murakami Iha, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 219.
- 70 N. Y. Murakami Iha, *An. Acad. Bras. Ci.* 72 (2000) 67.
- 71 D. Matthews, P. Infelta e M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 44 (1996) 119.
- 72 K. P. Hanke, "Technical Use of Solar Energy - Vision, Option, Reality", Projeto CIUPE, Universidade de São Paulo, São Paulo, 04/10/1999.
- 73 H. Gerischer e F. Wilig, *Top. Curr. Chem.* 61 (1976) 31.
- 74 H. Gerischer em J. R. Bolton (Ed.), "Solar Power and Fuels", Academic Press, New York, 1977, 77.
- 75 R. Memming e J. J. Kelly em J. S. Connolly (Ed.), "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy", Academic Press, New York, 1981, 243.
- 76 J. R. Norris e D. Meisel (Eds.), "Photochemical Energy Conversion", Elsevier, Amsterdam, 1989.
- 77 F. J. Fonseca, "Desenvolvimento de uma Célula Solar de Silício para Aplicações Espaciais", Dissertação de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, setembro de 1985.
- 78 T. Markvart, "Solar Electricity", John Wiley & Sons, West Sussex, 1994.
- 79 S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson e S. E. Lindquist, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5552.

- 80 C. G. Garcia, "Células Solares Transparentes Baseadas na Sensibilização de TiO_2 por Bipiridinas Carboxiladas de Rutênio(II) com Isoquinolina e 4-fenilpiridina", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, USP, São Paulo, agosto de 1998.
- 81 D. A. B. Filho, "Comportamento Fotoeletroquímico de Filmes Sol-Gel de Nb_2O_5 Sensibilizados por Complexos de Rutênio", Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1997.
- 82 J. R. Durrant, "The Grätzel Cell", Scottish Summer School on Quantum Solar Energy Conversion, Glasgow, 2001.
- 83 J. Ferber, R. Stangl e J. Luther, Sol. En. Mater. Sol. Cells 53 (1998) 29.
- 84 R. Stangl, J. Ferber e J. Luther, Sol. En. Mater. Sol. Cells 54 (1998) 255.
- 85 A. C. Lees, B. Evrard, T. E. Keyes, J. G. Vos, C. J. Kleverlaan, M. Alebbi e C. A. Bignozzi, Eur. J. Inorg. Chem. 12 (1999) 2309.
- 86 C. A. Bignozzi, M. Alebbi, E. Costa, C. J. Kleverlaan, R. Argazzi e G. J. Meyer, Intern. J. Photoenergy 1 (1999) 135.
- 87 J. M. Rehm, G. L. McLendon, Y. Nagasawa, K. Yoshihara, J. Moser e M. Grätzel, J. Phys. Chem. 100 (1996) 9577.
- 88 I. Martini, J. Hodak, G. V. Hartland e P. V. Kamat, J. Chem. Phys. 107 (1997) 8064.
- 89 J. Wachtveitl, R. Huber, S. Spörlein, J. E. Moser e M. Grätzel, Intern. J. Photoenergy. 1 (1999) 153.
- 90 Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug e J. R. Durrant, J. Phys. Chem. 100 (1996) 20056.

- 91 Y. Tachibana, S. A. Haque, I. P. Mercer, J. E. Moser, D. R. Klug e J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7424.
- 92 C. G. Garcia, C. J. Kleverlaan, C. A. Bignozzi e N. Y. Murakami Iha, *J. Photochem. Photobiol. A* 147 (2002) 143.
- 93 K. W. Bentley, "The Natural Pigments", Interscience Publishers, Inc, New York, 1960.
- 94 S. R. Silva, "Extração e Estabilidade de Pigmentos Antociânicos de Frutos de Maria-pretinha (*Solanum americanum*, Mill.)", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 18/3/1996.
- 95 C. G. Garcia e N. Y. Murakami Iha, *Intern. J. Photoenergy* 3 (2001) 137.
- 96 N. Y. Murakami Iha, A. K. Nakano e C. G. Garcia, *Anais Assoc. Bras. Quím.* 47 (1998) 46.
- 97 C. G. Garcia, N. Y. Murakami Iha, R. Argazzi e C. A. Bignozzi, *J. Photochem. Photobiol. A* 115 (1998) 239.
- 98 C. Crabb, C. Armesto e T. Kamiya, *Chem. Eng.* 106 (1999) 37.
- 99 G. E. Brown, V. E. Henrich e W. H. Casey, *Chem. Rev.* 99 (1999) 77.
- 100 C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover e M. Grätzel, *J. Am. Ceramic Soc.* 80 (1997) 3157.
- 101 K. Kalyanasundaram e M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* 77 (1998) 347.
- 102 I. Zumeta, R. Espinosa, J. A. Ayllón, X. Domènech, R. Rodríguez-Clemente e E. Vigil, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 76 (2003) 15.

- 103 V. Shklover, M. -K. Nazeerudin, S. M. Zakeeruddin, C. Barbé, A. Kay, T. Haibach, W. Steurer, R. Hermann, H. U. Nissen e M. Grätzel, *Chem. Mater.* 9 (1997) 430.
- 104 S. Ito, T. Kitamura, Y. Wada e S. Yanagida, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 76 (2003) 3.
- 105 A. Kay e M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 44 (1996) 99.
- 106 M. Gómez, J. Rodríguez, S. E. Lindquist e C. G. Granqvist, *Thin Solid Films* 342 (1999) 148.
- 107 M. M. Gómez, E. Magnusson, E. Olsson, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist e C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 62 (2000) 259.
- 108 M. M. Gómez, J. Lu, J. L. Solis, E. Olsson, A. Hagfeldt e C. G. Granqvist, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8712.
- 109 M. Okuya, K. Nakade e S. Kaneko, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 70 (2000) 425.
- 110 S. Burnside, S. Winkel, K. Brooks, V. Shklover, M. Grätzel, A. Hinsch, R. Kindermann, C. Bradbury, A. Hagfeldt e H. Pettersson, *J. Mater. Sci.-Mater. El.* 11 (2000) 355.
- 111 I. Bedja, S. Hotchandani e P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4133.
- 112 G. E. Brown, V. E. Henrich, W. H. Casey, D. L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D. W. Goodman, M. Grätzel, G. Maciel, M. I. McCarthy, K. H. Nealson, D. A. Sverjensky, M. F. Toney e J. M. Zachara, *Chem. Rev.* 99 (1999) 77.
- 113 M. Gómez, J. Rodríguez, S. Tingry, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist e C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 59 (1999) 277.

- 114 K. Srikanth, Md. M. Rahman, H. Tanaka, K. M. Krishna, T. Soga, M. K. Mishra, T. Jimbo e M. Umeno, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 65 (2001) 171.
- 115 M. Kang, N. Park, Y. Park, K. Ryu e S. Chang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 75 (2002) 475.
- 116 C. G. Garcia, N. Y. Murakami Iha, R. Argazzi e C. A. Bignozzi, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 13.
- 117 C. G. Garcia e N. Y. Murakami Iha, *Intern. J. Photoenergy* 3 (2001) 131.
- 118 N. Y. Murakami Iha, C. G. Garcia e C. A. Bignozzi, "Dye-Sensitized Photoelectrochemical Solar Cells", em "Handbook of Photochemistry and Photobiology", 2003. (no prelo)
- 119 R. W. Fessenden e P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 12902.
- 120 T. Tesfamichael, G. Will, J. Bell, K. Prince e N. Dytlewski, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 76 (2003) 25.
- 121 V. Balzani e F. Scandola, "Supramolecular Photochemistry", Ellis Horwood, 1991.
- 122 K. Kalyanasundaram, "Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes", Academic Press, London, 1992.
- 123 A. Vogler e H. Kunkley em K. Kalyanasundaram e M. Grätzel (Eds.), "Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds", Kluwer, The Netherlands, 1993, 71.
- 124 D. M. Roundhill, "Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes", Plenum Press, New York, 1994.

- 125 C. G. Garcia, C. J. Kleverlaan, A. K. Nakano e N. Y. Murakami Iha, J. Photochem. Photobiol. A 151(2002) 165.
- 126 Md. K. Nazeeruddin, P. Péchy e M. Grätzel, Chem. Commun. 18 (1997) 1705.
- 127 G. P. Smestad e M. Grätzel, J. Chem. Educ. 75 (1998) 752.
- 128 G. P. Smestad, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 55 (1998) 157.
- 129 a. Solar Century, www.solarcentury.nl; b. www.mansolar.com.
- 130 C. G. Garcia, A. S. Polo e N. Y. Murakami Iha, "Natural Extracts vs Ruthenium Polipyridinic Dyes for Sensitization of Photoelectrochemical Solar Cells", 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo, 2002. W1-P-54
- 131 C. G. Garcia, A. S. Polo e N. Y. Murakami Iha, "Photoelectrochemical Solar Cell Using Extract of *Eugenia jambolana* lam as Natural Sensitizer", An. Acad. Bras. Ci. (no prelo)
- 132 K. Vinodgopal, X. Hua, R. L. Dahlgren, A. G. Lappin, L. K. Patterson e P. V. Kamat, J. Phys. Chem, 99, 1995, 10883.
- 133 J. F. Van de Vate, "Hydropower: Potential Sources of Greenhouse Gases", IAEA, Montreal, 1996.
- 134 Y. Hamakawa, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 74 (2002) 13.
- 135 H. Greijer, L. Karlson, S. E. Lindquist e A. Hagfeldt, Renewable Energy 23 (2001) 27.
- 136 M. R. L. N. Murthy, Intern. J. Mater. & Prod. Tech. 12 (1997) 172.

- 137 P. Rocha, L. Szwarcfiter e M. A. V. de Freitas, "Geração Fotovoltaica de Eletricidade no Contexto de Taxação sobre Emissões de Carbono: Um Estudo de Viabilidade" em "O Estado das Energias Renováveis no Brasil".
- 138 J. M. Stipkala, F. N. Castellano, T. A. Heimer, C. A. Kelly, K. J. T. Livi e G. J. Meyer, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2341.
- 139 P. V. Kamat, I. Bedja, S. Hotchandani e L. K. Patterson, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 4900.
- 140 B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson e M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8720.
- 141 T. Hannappel, B. Burfeindt, W. Storck e F. Willig, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 6799.
- 142 C. J. Kleverlaan, M. T. Indelli, C. A. Bignozzi, L. Pavanin, F. Scandola, G. M. Hasselman e G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2840.
- 143 A. Merrins, C. Kleverlaan, G. Will, S. N. Rao, F. Scandola e D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2998.
- 144 J. Kallioinen, V. Lehtovuori, P. Myllyperkiö e J. Korppi-Tommola, *Chem. Phys. Letters* 340 (2001) 217.
- 145 G. Rothenberger, D. Fitzmaurice e M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5983.
- 146 C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar e A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem B* 105 (2001) 5585.
- 147 S. Iwai, K. Hara, S. Murata, R. Katoh, H. Sugihara e H. Arakawa, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 3366.

- 148 J. Nelson, S. A. Haque, D. R. Klug e J. R. Durrant, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 205321.
- 149 C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar e A. Hagfeldt, *Intern. J. Photoenergy* 4 (2002) 17.
- 150 M. Alebbi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, G. M. Hasselmann e G. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7577.
- 151 R. Grünwald e H. Tributsch, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2654.
- 152 G. Wolfbauer, A. M. Bond, J. C. Eklund e D. R. MacFarlane, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 70 (2001) 85.
- 153 P. J. Cameron, L. M. Peter e K. G. U. Wijayantha, "Studies of the Back Reaction of Electrons with Redox Species in Dye-Sensitized Solar Cells", 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo, 2002, W1-P-9.
- 154 S. Yanagida, 12th Int. Conf. on Photoch. Conversion and Storage of Solar Energy, Berlin, 1998, 1W3.
- 155 N. G. Park, G. Schlichthörl, J. van de Lagemaat, H. M. Cheong, A. Mascarenhas e A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3308.
- 156 T. Kitamura, M. Matsuda, S. Nakade, S. Kambe, Y. Saito, Y. Wada e S. Yanagida, "Electron Diffusion Length in Mesoporous Films of Dye-Sensitized Solar Cells", 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo, 2002, W1-P-41.
- 157 N. Papageorgiou, C. Barbe e M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4156.

- 158 Fornecido pelo Prof. N. Oyama, Department of Applied Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo, Japão.
- 159 S. Uchida, M. Kobayashi, T. Kubo e Y. Nishikitani, "Flexible Dye-Sensitized Solar Cells Fabricated with Novel Polymeric Solid Electrolyte Films. 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo, 2002, W1-P-45.
- 160 H. Lindstrom, A. Holmberg, E. Magnusson, S. E. Lindquist, L. Malmqvist e A. Hagfeldt, *J. Photochem. Photobiol. A* 145 (2001) 107.
- 161 H. Lindstrom, A. Holmberg, E. Magnusson, S. E. Lindquist, L. Malmqvist e A. Hagfeldt, *Nano Lett.* 1 (2001) 97.
- 162 T. Miyasaka, T. Murakami, Y. Kijitori, M. Kimura, H. Saito e S. Uegusa, "Dye-Sensitized Photocells with Electrodeposited Nanoporous Semiconductor Layer on Flexible Support. A Process for Devising Plastic Photovoltaic Sheets", 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo, 2002, W1-P-49.
- 163 W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, S. Yoshida, M. Haruki, K. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada e S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12809.
- 164 L. Kavan e M. Grätzel, *Electrochim. Acta* 34 (1998) 1327.
- 165 F. Cao, G. Oskam e P. C. Searson, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 17071.
- 166 N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam e M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3099.
- 167 P. Bonhôte, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram e M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168.

- 168 M. Matsumoto, H. Miyazaki, K. Matsushiro, Y. Kumashiro e Y. Takaoka, *Solid State Ionics* 89 (1996) 263.
- 169 J. Hagen, W. Schaffrath, P. Otschik, R. Fink, A. Bacher, H. Schmidt e D. Haarer, *Synth. Met.* 89 (1997) 215.
- 170 K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada e S. Yanagida, a) *Chem. Lett.* 5 (1997) 471. b) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 55 (1998) 113.
- 171 a) A. F. Nogueira, C. G. Garcia, N. Y. Murakami Iha e M. A. De Paoli, "A Dye sensitized TiO₂ photoelectrochemical cell constructed with an elastomeric solid-state electrolyte", 12th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Berlim, 1W29, 1998; b) A. F. Nogueira e M. A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000) 135.
- 172 U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer e M. Grätzel, *Nature* 395 (1998) 583.
- 173 J. Kruger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel e U. Bach, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2085.
- 174 S. Murai, S. Mikoshiba, H. Sumino e S. Hayase, *J. Photochem. Photobiol. A* 148 (2002) 33.
- 175 Y. Ren, Z. Zhang, S. Fang, M. Yang e S. Cai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 71 (2002) 253.
- 176 G. K. R. Senadeera, P. V. V. Jayaweera, V. P. S. Perera e K. Tennakone, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 73 (2002) 103.
- 177 G. R. A. Kumara, A. Konno, K. Shiratsuchi, J. Tsukahara e K. Tennakone, *Chem. Mater.* 14 (2002) 954.

- 178 E. Stathatos e P. Lianos, Intern. J. Photoenergy 4 (2002) 11.
- 179 C. G. Garcia, R. Argazzi, C. A. Bignozzi e N. Y. Murakami Iha, "Célula Solar Fotoeletroquímica Regenerativa Utilizando Substratos Condutores Contendo Filamentos Protegidos", Registro de Patente, 29/08/2001, P. I. 0.104.993-3.
- 180 C. G. Garcia, R. Argazzi, C. A. Bignozzi e N. Y. Murakami Iha, "Célula Solar Modulável", Registro de Patente, 03/04/2001, PI 0.101.629-6.
- 181 C. G. Garcia, A. S. Polo e N. Y. Murakami Iha, "Célula Solar Fotoeletroquímica Utilizando Extratos Naturais como Sensibilizador de Semicondutores", Registro de Patente, 14/06/2002, PI 0203234-1.
- 182 C. G. Garcia, M. K. Itokazu e N. Y. Murakami Iha, Simpósio Química e Meio Ambiente, São Paulo, 2002; "Célula solar fotoeletroquímica sensibilizada por corantes: Energia com baixo impacto ambiental", P-44.
- 183 N. Y. Murakami Iha, Simpósio Química e Meio Ambiente, São Paulo, 2002; "Energia Renovável através de Células Solares Sensibilizadas por Corantes - DYE-CELLS", O-16.
- 184 A. Goetzberger, J. Luther e G. Willeke, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 74 (2002) 1.
- 185 P. Cabral, O Estado de São Paulo, 12 de junho de 2001, B6.
- 186 M. Costa, Notícias Shell 35 (2000) 3.
- 187 People, Planet & Profits - A Summary of the Shell Report, 2002.
- 188 L. Knapp, "Shell e Siemens apostam em Energia Solar", Gazeta Mercantil, 16/08/2000.
- 189 J. G. de Vries, B. J. R. Scholtens, I. Maes, M. Grätzel, S. Winkel, S. Burnside, M. Wolf, A. Hinsch, J. M. Kroon, M. Ahlse, F. Tjernelid, G. Ferrero, E. Bruno,

- A. Hagfeldt, C. Bradbury, P. Carlsson, H. Pettersson, C. M. Verspeek-Rip e I. C. Enninga, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 60 (2000) 43.
- 190 R. Grünwald e H. Tributsch, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 2564.
- 191 a) B. Macht, A. Barkscat, K. Ellmer e H. Tributsch, "On the Interfacial Nature of Dye Sensitization Solar Cell Degradation, 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo, 2002, W1-P-63; b) B. Macht, M. Turrion, A. Barkscat, P. Salvador, K. Ellmer e H. Tributsch, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 73 (2002) 163.
- 192 <http://www.redetec.org.br/pubredtec1/www/mostraenergia/index.html>
- 193 *Prog. Div. C&T Rio, Rio de Janeiro* 43 (2002) 1.
- 194 Relatório de atividades 2001, Rede de Tecnologia Rio de Janeiro, Redetec.
- 195 <http://www.redetec.org.br/pubredtec1/www/mostraenergia/PDFs/usp-quimica.pdf>