

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

RAFAEL DA COSTA BRITO

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS  
POR CORANTES

PORTO ALEGRE, DEZEMBRO DE 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

RAFAEL DA COSTA BRITO

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS  
POR CORANTES

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos

Orientador

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Leandra Franciscato Campo

Co-orientadora

PORTO ALEGRE, DEZEMBRO DE 2013.

## DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos contratempos, às adversidades e ao final inexorável.  
Sua existência molda nosso caráter, e nos ensina a olhar sempre em frente.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu agradeço ao meu Orientador, Prof. Dr. Marcos José Leite Santos, por sempre me incentivar e me motivar. Por seu imenso conhecimento e por sua calma. Por sempre saber o que dizer quando perdemos de vista nossos objetivos e esperanças. Não teria chegado neste ponto sem seu apoio.

Agradeço à minha Co-orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Leandra Franciscato Campo por sua incessante disposição a ajudar. Por sempre apresentar uma solução simples aos problemas complexos. Por estar presente e disponível sempre.

Agradeço aos colaboradores do Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) e do Laboratório de Catálise Molecular (LAMOCA) pela colaboração com os sensibilizadores analisados neste estudo, bem como por serem tão prestativos, sempre dispostos a me esclarecer qualquer dúvida que eu possa ter alimentado.

Agradeço aos meus amigos, que nos momentos em que tudo parecia perdido, me forçaram sempre a sorrir e erguer a cabeça. Por todo o bom humor, e pelo mau humor também. Por se fazerem presentes, mesmo que à distância. Por não me esquecerem.

Agradeço os companheiros de laboratório, por estarem presentes. Por sempre estarem dispostos a me ajudar. Por não precisarem de explicação, mas jamais faltarem com compreensão.

Ao Leandro, visto que sua confiança em mim foi o que me manteve sempre focado em continuar. E mesmo que nós não tenhamos continuado, sua confiança sempre me motivará. Obrigado por me prover de café *espresso* infinito!

Por fim, agradeço aos meus familiares, por seu amor incondicional. Por sempre apoiarem meus sonhos e por me aceitarem por quem eu sou e como eu sou. Por aceitarem a distância, sabendo que é com o melhor dos objetivos. Não importa o quão longe eu esteja, vocês estão sempre comigo. Amo vocês.

*“Dizem que nós somos os sonhos de uma raça carniceira, e talvez seja verdade. Mas, se um número suficiente de nós sonhar... Se apenas mil de nós sonharem... Poderemos mudar o mundo. Poderemos renová-lo em sonhos!”*

*Neil Gaiman – Um sonho de mil gatos.*

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal estudar diferentes classes de corantes orgânicos e compará-los ao complexo de Rutênio comercial, para aplicação em célula solar sensibilizada por corante. Os sensibilizadores estudados são esquaraínas, cianinas e compostos com anéis benzotiodiazol (BTD). Para avaliar a eficiência dos sensibilizadores, foram montadas e caracterizadas células solares, utilizando como semicondutor um filme mesoporoso de  $\text{TiO}_2$ . As propriedades ópticas e estruturais dos sensibilizadores foram investigadas por espectroscopia UV-vis e de infravermelho. Os parâmetros elétricos e a eficiência dos dispositivos foram obtidos através de curvas de corrente *versus* potencial e medidas de Eficiência de Conversão de Fóton Incidente em Corrente (IPCE). Durante as análises observou-se que a presença de grupo funcional é fundamental para a obtenção de dispositivos eficientes, contudo foi observado que embora algumas moléculas se ancorem muito eficientemente a superfície do  $\text{TiO}_2$ , o dispositivo não apresentou geração de fotocorrente. Este resultado mostra que além de uma adsorção eficiente, é necessário que exista um alinhamento dos níveis energéticos do par redox, corante e semicondutor de modo a permitir a transferência de elétrons.

**PALAVRAS-CHAVE:** Células solares sensibilizadas por corantes, novos sensibilizadores, cianinas, BTDs e esquaraínas.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representando o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico. ....	13
Figura 2: Esquema representando um dispositivo fotoeletroquímico .....	14
Figura 3: (a) Esquema da “formação” de uma junção p-n. Os níveis de Fermi dos componentes isolados estão indicados com a linha tracejada, onde $\phi_p$ e $\phi_n$ representam a diferença de potencial entre o nível de Fermi e a banda de valência (BV) e banda de condução (BC), respectivamente e $E_g$ é a energia da banda proibida ou energia do band gap. (b) Diagrama de nível de energia para uma homojunção p-n com um contato metálico ôhmico. ....	15
Figura 4: (a) Esquema de uma situação de equilíbrio para uma homojunção p-n. (b) polarização direta (forward bias). (c) polarização inversa (reverse bias). ....	16
Figura 5: Absorção de fótons ( $h\nu > E_g$ ) por uma junção p-n em condições de polarização direta, criando uma corrente adicional com capacidade de geração de potência.....	17
Figura 6: Complexos de Ru(II) polipiridil: (a) N3, (b) N719, (c) Z907 e (d) Black Dye.....	19
Figura 7: Estrutura de uma esquaraína que tem sido aplicada em células solares.....	20
Figura 8: Estrutura de uma cianina que tem sido aplicada em células solares .....	21
Figura 9: Estrutura de um composto de Benzotiodiazol que tem sido aplicado em células solares.....	21
Figura 10: Estrutura das esquarainas utilizadas neste trabalho (a) Sq-COOH e (b) Sq-Br.....	25
Figura 11: Estrutura das cianinas estudadas neste trabalho: (a) Cya 1, (b) Cya 2. ....	26
Figura 12: Estruturas dos compostos de Benzotiodiazol (a) BTDC $H_3$ , (b) BTDH, (c) BTDCOOH. ....	26
Figura 13: Espectro UV-VIS do corante Ru-719. ....	31
Figura 14: Espectro UV-VIS das esquaraínas estudadas.....	32
Figura 15: Espectro UV-VIS das cianinas 1 e 2.....	33
Figura 16: Espectro de UV-VIS das BTDs.....	34

Figura 17: Espectro de infravermelho do TiO <sub>2</sub> puro.....	35
Figura 18: Espectros de infravermelho do Ru 719 puro e Ru 719 adsorvido sobre TiO <sub>2</sub> .....	36
Figura 19: Espectros de infravermelho (a) Sq-COOH puro e adsorvido ao TiO <sub>2</sub> , (b) Sq-Br puro e adsorvido sobre TiO <sub>2</sub> . ....	37
Figura 20: Espectros de FTIR-ATR (a) Cya 1 puro e Cya 2 puro, (b) Cya 1 e Cya 2 adsorvido sobre TiO <sub>2</sub> . ....	39
Figura 21: Espectros de FTIR-ATR (a) BTDH puro e adsorvido sobre o TiO <sub>2</sub> , (b) BTDC <sub>3</sub> H <sub>3</sub> puro e adsorvido sobre TiO <sub>2</sub> e (c) BTDCOOH puro e adsorvido sobre TiO <sub>2</sub> . ....	40
Figura 22: Curvas de corrente versus potencial para os dispositivos utilizando Ru 719 como sensibilizador. ....	42
Figura 23: Curva IPCE em função do comprimento de onda para a célula solar sensibilizada com Ru 719. A curva em vermelho corresponde ao espectro de absorção do corante.....	43
Figura 24: Curva de corrente versus potencial para o dispositivo utilizando Sq-COOH como sensibilizador. ....	44



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados espectroscópicos do Corante Ru 719. ....	31
Tabela 2: Resultados espectroscópicos das esquaraínas. ....	32
Tabela 3: Resultados espectroscópicos das cianinas. ....	33
Tabela 4: Resultados espectroscópicos das BTDs. ....	34
Tabela 5: Atribuição de Bandas de infravermelho do Corante Ru 719. ....	36
Tabela 6: Atribuição das Bandas de FTIR dos Corantes Sq-COOH and Sq-Br. .....	38
Tabela 7: Atribuição de Bandas de FTIR dos Corantes de cianina, Cya 1 e Cya 2. ....	39
Tabela 8: Atribuição de Bandas de FTIR dos corantes BTDH, BTDC3 e BTDCOOH. ....	41
Tabela 9: Potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ), fator de preenchimento (FF) e eficiência ( $\eta$ ) obtidos da Figura 21. ....	42
Tabela 10: Potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ), fator de preenchimento (FF) e eficiência ( $\eta$ ) obtidos da Figura 23. ....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS

- BC: Banda de Condução
- BTDs: Benzotiodiimidazol
- BV: Banda de Valência
- DSSC: Dye-Sensitized Solar Cell (Célula Solar Sensibilizada por Corante)
- $E_g$ : Energia do *band gap*
- FF: Fator de Forma
- FTIR-ATR: Infravermelho com transformada de Fourier com módulo de Reflectância total atenuada
- FTO: Óxido de estanho dopado com flúor
- HOMO: Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
- $I_e$ : Corrente do diodo no escuro
- $I_l$ : Corrente gerada pela luz
- IPCE: Eficiência de Conversão de Fóton Incidente em Corrente
- $I_{sc}$ : Corrente de curto circuito
- IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada
- IV: Corrente *versus* Potencial
- $J_{sc}$ : Densidade de Corrente de Curto Circuito
- LAMOCA: Laboratório de Catálise Molecular
- LNMO: Laboratório de Novos Materiais Orgânicos
- LUMO: Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia
- MLCT: Transferência de Carga do Metal pro Ligante
- $P_{max}$ : Potência Máxima
- $P_{th}$ : Potência Teórica
- $R_l$ : Resistência de Carga Externa
- $R_s$ : Resistência em série
- SC: Semicondutor
- UV-VIS: Espectroscopia de ultravioleta e visível
- $V_{oc}$ : Potencial de Circuito Aberto

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	12
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: .....	13
2.1.	Células Solares .....	13
2.1.1.	Efeito Fotovoltaico .....	13
2.1.2.	Efeito Fotoeletroquímico.....	13
2.1.3.	Junção p-n no escuro .....	14
2.1.4.	Junção <i>pn</i> sob iluminação .....	16
2.1.5.	Células Solares Sensibilizadas por Corante.....	17
2.2.	Sensibilizadores .....	18
2.2.1.	Complexos metálicos .....	18
2.2.2.	Esquaraínas .....	19
2.2.3.	Cianinas .....	20
2.2.4.	Compostos com anéis Benzotiodiazol (BTDs) .....	21
2.3.	Grupos de ancoragem .....	21
2.4.	Medidas dos Parâmetros Elétricos da Célula.....	22
2.4.1.	Curvas de Corrente <i>versus</i> Potencial.....	22
2.4.2.	Medidas de Eficiência de Conversão de Luz Incidente em Corrente Elétrica (IPCE).....	24
3.	Objetivos.....	24
4.	Metodologia .....	25
4.1.	Estruturas das moléculas estudadas neste trabalho para aplicação como sensibilizadores .....	25
4.2.	Síntese das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> de 20nm.....	26
4.3.	Síntese das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> de 400nm.....	27
4.4.	Caracterização Óptica.....	28
4.5.	Caracterização estrutural .....	28

4.6.	Montagem do dispositivo .....	28
4.6.1.	Eletrodo (ânodo).....	28
4.6.2.	Contra eletrodo (cátodo).....	29
4.6.3.	Selagem .....	29
4.7.	Caracterização do dispositivo .....	30
5.	RESULTADOS .....	30
5.1.	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA.....	30
5.2.	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	35
5.3.	CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO .....	41
5.3.1.	Curvas I x V .....	41
6.	Conclusão.....	45
7.	Bibliografia.....	46

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a crescente preocupação com o impacto ambiental gerado pelo uso de combustíveis fósseis e nucleares, tem resultado em uma grande procura por novas fontes de energia que sejam renováveis e limpas.

Dentro deste contexto governos e setores privados têm investido cada vez mais em plantas eólicas, usinas hidroelétricas e geotérmicas, na utilização da força das marés e energia solar. Embora todos estes sistemas apresentem características de sistemas renováveis e limpos, a única fonte disponível em todo o planeta é o sol. A geração de energia elétrica através de células solares teve um grande avanço desde a descoberta do efeito fotovoltaico por Becquerel em 1839, atualmente existem várias usinas solares com grande capacidade de geração em pleno funcionamento. Embora as células solares de silício cristalino, classificado como célula solar de primeira geração, ainda dominem o mercado mundial, as chamadas células solares de terceira geração apresentam características como leveza, flexibilidade e a possibilidade de superar o limite de Shockley-Queisser que as tornam potenciais candidatos para futuramente suprir grande parte de nossa demanda energética. Entre as chamadas células solares de terceira geração, destacam-se as células solares sensibilizadas por corantes (DSSC's), desenvolvidas no início da década de 90 pelo pesquisador suíço, Michael Grätzel. Este tipo de célula é constituído principalmente por um semicondutor nanoparticulado, geralmente  $\text{TiO}_2$ , que é sensibilizado por um corante com alta absorvidade em um amplo intervalo de comprimento de onda. A principal classe de sensibilizador que tem sido utilizado são complexos biperidínicos de Ru (II) contendo grupos carboxílicos, que funcionam como grupos de ancoragem da molécula à rede cristalina de  $\text{TiO}_2$ , através de interações de ácido e base de Lewis. Dispositivos fotoeletroquímicos que utilizam este tipo de sensibilizadores apresentam eficiência de até 14%.

Com o objetivo de obter dispositivos que apresentem alta eficiência, tem se estudado novos materiais para aplicar nos dispositivos. Dentre estes, novos sensibilizadores tem sido muito explorados, uma vez que a primeira etapa do processo de geração de fotocorrente depende da capacidade do sensibilizador em absorver luz. Dentro deste contexto, neste trabalho foram estudadas e aplicadas

novas moléculas sensibilizadoras, da classe das esquaraínas, cianinas e compostos com anéis benzotiodiazol (BTDs), realizando suas caracterizações ópticas, estrutural e utilizar estas moléculas para a montagem e caracterização de células solares.

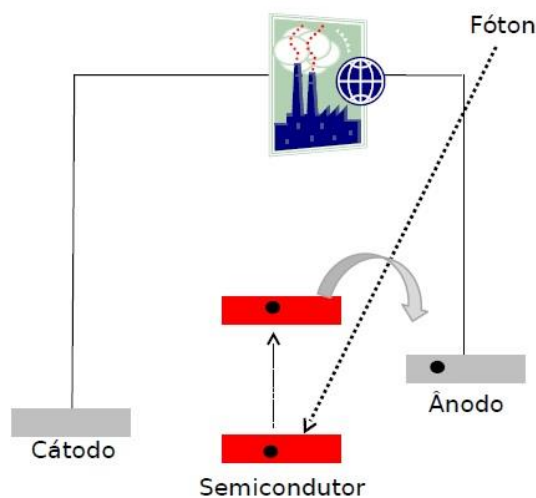
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

### 2.1. Células Solares

#### 2.1.1. Efeito Fotovoltaico

A geração de energia elétrica através de uma célula solar é baseada na habilidade de materiais semicondutores converterem luz diretamente em eletricidade pela exploração do *efeito fotovoltaico*. No processo de conversão, a luz que incide sobre a superfície do semicondutor (SC) gera portadores de cargas que são separados em uma junção *pn* e transportados pela estrutura do dispositivo, produzindo corrente elétrica.

Figura 1: Esquema representando o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico.

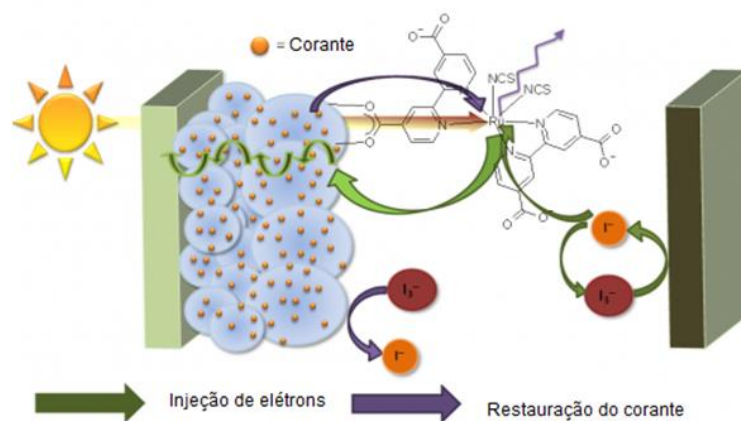


#### 2.1.2. Efeito Fotoeletroquímico

O *efeito fotoeletroquímico* baseia-se na habilidade de materiais absorverem fótons e, através da excitação eletrônica subsequente, desencadear processos químicos em interfaces. Especificamente em células solares, os sensibilizadores adsorvidos sobre a superfície de um semicondutor absorvem luz, gerando elétrons excitados que são transferidos para o semicondutor. No processo de conversão, a

luz incidente quando absorvida pelo sensibilizador promove elétrons de seu HOMO para o LUMO, estes elétrons são transferidos para a banda de condução do semicondutor, e se movem em direção a um eletrodo coletor, onde podem ser utilizados para gerar trabalho elétrico.

Figura 2: Esquema representando um dispositivo fotoeletroquímico



(Adaptado de: <http://photochemistry.wordpress.com>)

### 2.1.3. Junção p-n no escuro

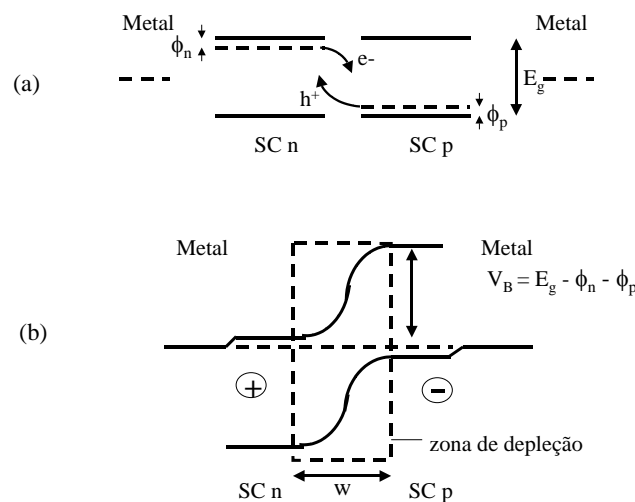
Uma maneira de se explicar a geração de cargas em um dispositivo fotoeletroquímico se dá através da comparação do sistema “semicondutor-sensibilizador” a uma junção do tipo *p-n* em dispositivos fotovoltaicos, onde o corante está para o semicondutor do tipo *n* assim como o  $\text{TiO}_2$  está para o semicondutor do tipo *p*.

O efeito fotovoltaico ocorre na junção entre um semicondutor dopado *n* e o semicondutor dopado *p*, sendo chamada de junção *pn*. Considerando os semicondutores separadamente, o semicondutor *n* apresenta uma maior concentração de elétrons que o semicondutor *p*, que apresenta uma concentração maior de buracos ou cargas positivas (Figura 3a). Quando estes dois semicondutores são colocados em contato, a desigualdade na concentração eletrônica é minimizada, através de um processo onde os elétrons migram do semicondutor *n* para o semicondutor *p* e buracos migram para o semicondutor *n*, originando uma carga positiva no semicondutor *n* e uma carga negativa no semicondutor *p*. O resultado deste processo é a formação de uma dupla camada elétrica (chamada de *zona de depleção* ou *região de carga espacial*) na interface.

Esta região é caracterizada pela presença de um campo elétrico local intrínseco, que provoca o emparelhamento ou nivelamento dos níveis de Fermi dos dois materiais semicondutores (Figura 3b).

O campo elétrico que é criado na região de carga espacial é representado pelo entortamento das bandas e pela diferença de potencial ( $V_B$ ), a intensidade deste campo depende do nível de dopagem e outras características energéticas do sistema.

Figura 3: (a) Esquema da “formação” de uma junção p-n. Os níveis de Fermi dos componentes isolados estão indicados com a linha tracejada, onde  $\phi_p$  e  $\phi_n$  representam a diferença de potencial entre o nível de Fermi e a banda de valência (BV) e banda de condução (BC), respectivamente e  $E_g$  é a energia da banda proibida ou energia do band gap. (b) Diagrama de nível de energia para uma homojunção p-n com um contato metálico ôhmico.



Portadores minoritários (elétrons no semiconductor  $p$  e buracos no semiconductor  $n$ ) gerados por excitação térmica podem atingir a região de carga espacial e serem atraídos por esse campo. Este pequeno fluxo de portadores gerado por excitação térmica (que também podem ser gerados pela luz), é definido como *corrente de geração* ( $I_g$ ). Uma das características desta corrente é que ela é controlada pela temperatura e não depende do potencial aplicado. Esta corrente se opõe ao fluxo inicial de portadores majoritários, assim um estado de equilíbrio é atingido, Figura 4a. Desta forma, sem aplicar qualquer potencial na junção, podemos imaginar essas duas correntes de igual amplitude fluindo em sentidos opostos (NOGUEIRA, 2001).

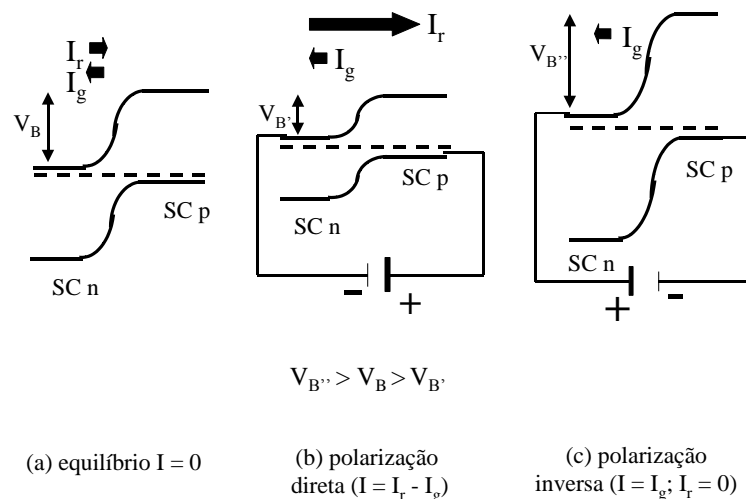
Ainda em condições de escuro, quando um potencial é aplicado através da junção, esse balanço de corrente é alterado. Em condições de polarização direta (*forward bias*, voltagem positiva aplicada ao semiconductor  $p$ ), ocorre uma diminuição



deste campo elétrico intrínseco e, conseqüentemente, da barreira de potencial através da junção (Figura 4b). Isso aumenta drasticamente a corrente que flui do semiconductor  $p$  para o semiconductor  $n$  através de uma diferença de potencial  $V_B$ . Esta corrente é denominada *corrente de recombinação* ( $I_r$ ), uma vez que envolve a difusão de portadores majoritários (elétrons do semiconductor  $n$  e buracos no semiconductor  $p$ ) e depende do potencial aplicado.

Em condições de polarização inversa (*reverse bias*), o potencial aplicado soma-se ao potencial intrínseco existente ( $V_{B''}$ ), impedindo o fluxo dos portadores majoritários e conseqüentemente  $I_r = 0$ . Entretanto, uma pequena corrente de geração ainda pode ser observada, neste caso a junção age como um retificador ou diodo (Figura 4c).

Figura 4: (a) Esquema de uma situação de equilíbrio para uma homojunção p-n. (b) polarização direta (forward bias). (c) polarização inversa (reverse bias).



Em situação de equilíbrio, sem a aplicação de nenhum potencial através da junção,

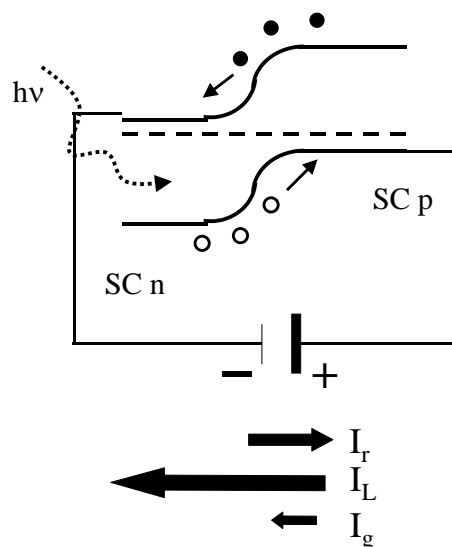
$$I_r = I_g \quad \text{Equação 1}$$

#### 2.1.4. Junção $pn$ sob iluminação

Quando a luz atinge a superfície da célula fotovoltaica, fótons com energia igual ou maior que a energia da banda proibida ou *band gap*,  $E_g$ , são absorvidos e interagem com os elétrons da Banda de Valência, promovendo-os para a Banda de Condução e deixando para trás buracos na Banda de Valência. A absorção de luz aumenta drasticamente a geração de pares elétrons-buraco em adição à geração

por excitação térmica. Muitos destes elétrons e buracos se recombinam após certo tempo, que varia de  $10^{-2}$  a  $10^{-8}$  s. Quando isso acontece, esses portadores dissipam suas energias na forma de calor. Outros atingem a junção antes deste tempo e são separados pelo campo elétrico estabelecido na zona de depleção. Deste modo, os portadores movem-se em direções opostas: elétrons para o semiconductor tipo  $n$  e buracos para o semiconductor tipo  $p$ . Se a célula é conectada a uma fonte, com a polaridade positiva no material  $p$ , elétrons serão puxados do contato negativo através desta para o contato positivo, onde irão se recombinar com os buracos (Figura 5). Deste modo, a corrente elétrica e a potência gerada por uma célula solar, correspondem a condições de polarização direta. Uma junção  $p-n$  iluminada age, portanto como uma bateria (SMART, L.; MOORE, E., 1995).

Figura 5: Absorção de fótons ( $h\nu > E_g$ ) por uma junção  $p-n$  em condições de polarização direta, criando uma corrente adicional com capacidade de geração de potência.



#### 2.1.5. Células Solares Sensibilizadas por Corante

Até o trabalho publicado por Grätzel em 1991 (O'REGAN *et. al.*, 1991) a sensibilização de semicondutores através moléculas orgânicas já era um processo conhecido, contudo muito ineficiente. A grande melhoria introduzida por Grätzel, veio com advento da nanotecnologia, possibilitando a utilização de nanopartículas de um óxido metálico, resultando em um filme nanocristalino e mesoporoso, que apresenta uma grande área superficial, possibilitando assim a adsorção de grandes quantidades de corante e resultando em dispositivos com cerca de 7% de eficiência de conversão.

Estas células solares apresentam um arranjo relativamente simples. O fotoanodo é constituído por um substrato condutor (óxido de estanho dopado com flúor - FTO) recoberto com um filme nanocristalino de óxido metálico como  $\text{TiO}_2$  que podem estar na forma de nanotubos, nanofios, nanofitas ou nanopartículas esféricas. Até o momento os melhores resultados tem sido obtidos com  $\text{TiO}_2$  na forma de nanoesferas. O  $\text{TiO}_2$  deve estar presente na forma anatase, por apresentar melhores propriedades elétricas. Devido ao seu grande *band gap* cerca de 3,2 eV estes materiais não absorvem na região do visível, portanto é necessária a presença de um sensibilizador, que são geralmente corantes adsorvidos na sua superfície através de grupos de ancoragem.

O contraeletrodo é constituído de outro FTO recoberto com uma fina camada de catalisador, que podem ser nanopartículas de platina ou grafite, e a célula é montada em um arranjo tipo sanduíche, entre os quais é inserido um par redox que tem a função de regenerar o corante. O mecanismo de funcionamento dessas células é baseado em princípios químicos. Ao absorver luz, o corante sensibilizador atinge seu estado excitado e injeta elétrons na banda de condução do óxido metálico, oxidando-se. A sua rápida regeneração é proporcionada pelo mediador que, por sua vez, reduz-se no contraeletrodo na presença de um catalisador, fechando o circuito elétrico (GRÄTZEL, M.; HAGFELDT, A., 2000). Um desafio que permanece desde o trabalho inicial publicado por Graetzel, é o fechamento do dispositivo a altas temperaturas, uma vez que a baixa temperatura de ebulição dos eletrólitos resulta em vazamento durante o processo de selagem (WANG *et. al.*, 2004; WANG *et. al.*, 2003; WANG *et. al.*, 2003).

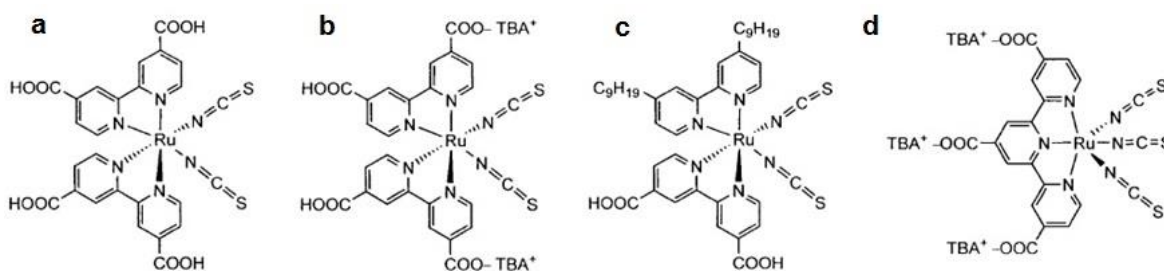
## 2.2. Sensibilizadores

### 2.2.1. Complexos metálicos

Ao longo da última década vários novos complexos metálicos, foram sintetizados, caracterizados e aplicados como sensibilizadores para DSSCs. Dentre estes, a principal classe estudada têm sido a de Ru(II) polipiridil, que tem resultado em dispositivos que apresentam as maiores eficiências de geração de fotocorrente (ISLAM *et. al.*, 2003).

A alta eficiência de fotoconversão de dispositivos obtidos através deste tipo de molécula é devido a três características principais: i) sua larga banda de absorção de luz, que se estende pelo espectro visível até o infravermelho próximo, com um pico máximo de absorção em cerca de 530 nm, ii) A presença dos grupos carboxílicos em sua estrutura, além de conferirem uma maior taxa de adsorção do corante na superfície do semicondutor, servem para baixar a energia do LUMO da molécula, aumentando a eficiência da transferência de carga do Metal para o Ligante (MLCT), o que gera maior eficiência de injeção de elétrons no semicondutor, iii) rápida taxa de transferência do elétron excitado do sensibilizador para o semicondutor (HAGBERG, 2009). Figura 6 encontram-se alguns dos complexos de rutênio mais utilizados atualmente.

Figura 6: Complexos de Ru(II) polipiridil: (a) N3, (b) N719, (c) Z907 e (d) Black Dye.



(BÄUERLE *et. al.*, 2009).

Entretanto, o rutênio não é um metal abundante, e os processos de extração e purificação do mesmo para a síntese desses sensibilizadores agrega altos custos ao dispositivo final. Além disso, a síntese desses compostos por muitas vezes é de complexidade elevada, contendo inúmeros passos de purificação.

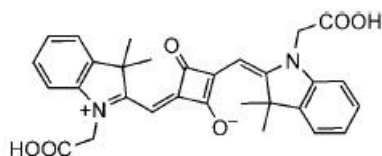
Estes fatos impulsionam a busca por novas moléculas sensibilizadoras, livres de metais, que sejam de baixo custo de produção e possuam rotas sintéticas mais simples, além de possuírem larga banda de absorção no espectro visível.

### 2.2.2. Esquaraínas

As esquaraínas são uma classe de moléculas orgânicas que geralmente apresentam fluorescência intensa. Estas moléculas são caracterizadas pela presença de um anel aromático quadrado, que garante uma alta estabilidade para este tipo de molécula (Fig. 7). Recentemente estas moléculas têm sido estudadas

para aplicação em células solares, resultando em dispositivos que apresentam eficiência de conversão entre 3 e 5% (BÄUERLE *et. al.*, 2009). Este valor de conversão pode ser considerado baixo em comparação à eficiência obtida por dispositivos sensibilizados por complexos de rutênio, que chegam a 14%. Contudo, o custo para síntese das Esquaraínas e seu fácil processo de obtenção compensam esta diferença.

Figura 7: Estrutura de uma esquaraína que tem sido aplicada em células solares



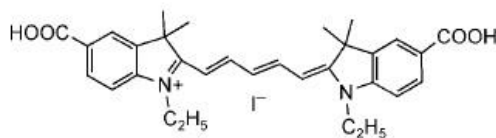
(BÄUERLE *et. al.*, 2009).

### 2.2.3. Cianinas

Cianinas são corantes orgânicos com estrutura  $R_2N[CH=CH]_nCH=N^+R_2 \leftrightarrow R_2N^+=CH[CH=CH]_nNR_2$  ( $n$  é um número pequeno), onde o nitrogênio e parte da cadeia conjugada geralmente formam parte de um sistema heterocíclico, como imidazol, piridina, pirrol, quinolina e tiazol (IUPAC). Esta classe de corantes têm sido amplamente estudada para fins de sensibilização de DSSC devido sua ampla capacidade de ser adaptada, ou seja, por permitir ajustes finos de seus níveis energéticos através de modificações em seus grupos funcionais acoplados. Esta adaptabilidade lhe garante uma ampla região de absorção no espectro visível, entre 500 nm e 700 nm, e no infravermelho próximo, associado à sua grande absorvidade molar.

Entretanto, esse tipo de molécula tende a se agregar na superfície do semicondutor, devido às fortes interações de van der Waals entre elas. Esse efeito tende a diminuir a eficiência de fotoconversão deste grupo de moléculas, sendo necessário o uso de aditivos para minimizar a agregação. Cianinas também podem sofrer fotoisomerização *cis-trans* como modo de decaimento do estado fotoexcitado.

Figura 8: Estrutura de uma cianina que tem sido aplicada em células solares



(BÄUERLE *et. al.*, 2009).

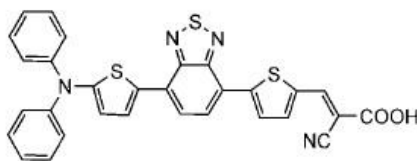
#### 2.2.4. Compostos com anéis Benzotiodiazol (BTDs)

Esta classe de corantes tem sido amplamente estudada na última década devido às suas utilizações como fungicidas, herbicidas, antibactericida, em materiais fluorescentes e condutores orgânicos.

Entretanto são suas propriedades fotoluminescentes que a tornaram foco de interesse como sensibilizadores para dispositivos solares. Seu sistema heterocíclico apresenta uma grande capacidade retiradora de elétrons, o que aumenta a separação entre o par elétron-buraco, prevenindo a recombinação dos mesmos e servindo como uma boa ponte de separação entre o grupo doador de elétrons e o grupo injetor de elétrons na molécula do corante (NETO *et. al.*, 2013). Apresentam uma larga banda de absorção que pode ser observada entre 270 nm e 430 nm.

Devido a estas características, estas moléculas vêm sendo estudadas como alternativas para sensibilizadores em DSSC, bem como grupos a serem inseridos em outras classes de sensibilizadores para diminuir o efeito da recombinação elétron-buraco.

Figura 9: Estrutura de um composto de Benzotiodiazol que tem sido aplicado em células solares



(BÄUERLE *et. al.*, 2009).

### 2.3. Grupos de ancoragem

Entre o grande número de sensibilizadores que tem sido estudado, como diferentes complexos metálicos e moléculas livres de metais, a presença de um grupo de ancoragem é sempre necessária para a obtenção de sistema eficientes. Moléculas que

não apresentam grupamentos de ancoragem como grupos carboxílicos, sulfônicos e fosfônicos, não se adsorvem efetivamente a superfície do  $\text{TiO}_2$ . Este fato está diretamente relacionado às interações de ácido-base de Lewis entre a superfície do semicondutor e a molécula de sensibilizador.

$\text{Ti}^{4+}$  é um forte ácido de Lewis associado a 4 átomos de oxigênio na rede cristalina de  $\text{TiO}_2$ . Entretanto, o  $\text{Ti}^{4+}$  é um composto hexacoordenante o que implica em sua forte interação com bases de Lewis como carboxilatos, fosfatos e sulfatos, aumentando a força da interação entre a superfície do semicondutor e a molécula sensibilizadora adsorvida.

Os grupos de ancoragem também afetam os níveis de energia dos corantes, uma vez que grupos retiradores de elétrons causam abaixamento no nível de energia do LUMO das moléculas, tendendo a favorecer a injeção de elétrons na banda de condução do semicondutor.

## 2.4. Medidas dos Parâmetros Elétricos da Célula

### 2.4.1. Curvas de Corrente *versus* Potencial

Os parâmetros elétricos de uma célula solar podem ser obtidos através de curvas de corrente *versus* potencial ( $I/V$ ). Uma curva  $I/V$  mostra as possíveis combinações de corrente e voltagem obtidas de um circuito. Uma célula solar produz o máximo de fotocorrente quando não houver uma diferença de potencial no circuito, ou seja, em condição de curto-circuito ( $I_{sc}$ ). Seguindo o mesmo raciocínio a voltagem máxima é obtida quando a corrente é zero, sendo chamado de potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ). O controle da eficiência da célula solar pode ser obtido através de outros parâmetros que também são extraídos da curva  $I/V$ , como a potência máxima ( $P_{max}$ ), potência teórica ( $P_{th}$ ), fator de preenchimento (FF) e eficiência ( $\eta$ ) que é calculada através dos parâmetros anteriores.

A corrente gerada pela célula solar ( $I$ ) é determinada pela subtração da corrente gerada pela luz ( $I_L$ ) da corrente do diodo no escuro ( $I_E$ ).  $R_S$  é a resistência em série,  $R_L$  é a resistência da carga externa. A corrente que passa pela carga é dada pela Equação 2 (NOGUEIRA, 2001).

$$I = I_L - I_E$$

$$I = I_L - I_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad \text{Equação 2}$$

Em condições de *curto-circuito*, toda a corrente passa através da carga externa. Entretanto, em condições de *circuito aberto*, toda a corrente elétrica gerada pela luz passa através do diodo. O potencial de circuito aberto é definido pela Equação 3.

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left[ \left( \frac{I_L}{I_0} \right) + 1 \right] \quad \text{Equação 3}$$

Ambas,  $I_L$  e  $I_0$  dependem da estrutura do dispositivo, entretanto é o valor de  $I_0$  que determina o potencial de circuito aberto em dispositivos práticos.  $I_0$  pode variar muitas ordens de magnitude, dependendo da geometria e processamento do material semiconductor empregado.

A potência máxima,  $P_{max}$ , produzida pelo dispositivo é alcançada quando a resistência externa se iguala à resistência interna da célula solar, ou seja, o produto de corrente *versus* potencial é máximo. Este ponto corresponde à corrente máxima ( $I_m$ ) e o potencial máximo ( $V_m$ ). Definimos o fator de forma, FF, Equação 4, como a razão entre a potência produzida pela célula solar e a potência teórica,  $P_{th}$ , quanto mais à curva  $IV$  se aproxima da forma retangular, maior é a potência máxima e a eficiência.

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{th}} = \frac{I_m \times V_m}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Equação 4}$$

A eficiência de conversão de energia solar em eletricidade para uma célula solar,  $\eta$ , é definida como potência gerada no ponto máximo,  $P_{max}$ , em condições padrão bem definidas, dividida pela potência da radiação incidente, Equação 5. As condições mais freqüentes são de irradiância  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ , espectro de referência AM 1.5 e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

$$\eta = \left( \frac{P_{max}}{\text{Irradiância} \times \text{Área}} \right) \times 100\% \quad \text{Equação 5}$$



#### 2.4.2. Medidas de Eficiência de Conversão de Luz Incidente em Corrente Elétrica (IPCE)

A eficiência de conversão de luz incidente em corrente elétrica pode ser expressa em termos da eficiência de coleta de luz, (LHE), relativa ao rendimento quântico para o processo de injeção de elétrons,  $\phi_{inj}$  e eficiência de coleta dos elétrons injetados pelo substrato coletor,  $\eta$ , Equação 6 (NAZEERUDDIN *et. al.*, 1993).

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \phi_{inj} \eta \quad \text{Equação 6}$$

O desempenho da célula solar é investigado através da resposta espectral do sistema, ou seja, pela curva IPCE *versus* comprimento de onda que pode ser representado pela Equação 7:

$$IPCE = \frac{\text{elétrons coletados}}{\text{fótons incidentes}} = \frac{\text{fotocorrente (A)} \times \frac{1}{e}}{\text{Irradiância (W)} / \text{energia do fóton (} hc / \lambda \text{)}} \quad \text{Equação 7}$$

Na Equação 7,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $\lambda$  é o comprimento da luz incidente e  $e$  é a carga elementar do elétron. As constantes  $c$ ,  $h$  e  $e$  podem ser combinadas em um único termo e o resultado é a Equação 8:

$$IPCE = \frac{1250 \times \text{densidade de fotocorrente } (\mu\text{Acm}^{-2})}{\text{Irradiância } (\text{Wm}^{-2}) \times \lambda \text{ (nm)}} \quad \text{Equação 8}$$

### 3. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi desenvolver células solares de baixo de custo e boa eficiência, que utilizam novos tipos de sensibilizadores.

Com base em resultados anteriores e devido ao grande potencial de novas moléculas, como esquaraínas, cianinas e BTDs, são definidos os objetivos deste trabalho:

- ✓ Estudar os aspectos ópticos e estruturais de cianinas, esquaraínas e BTDs para aplicação em células solares.

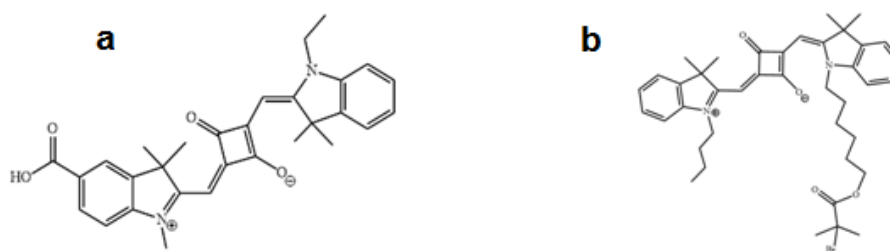
- ✓ Montar células solares sensibilizadas por corantes, utilizando  $\text{TiO}_2$  como semicondutor e diferentes sensibilizadores.
- ✓ Estudar a eficiência de fotoconversão de dispositivos.

## 4. Metodologia

### 4.1. Estruturas das moléculas estudadas neste trabalho para aplicação como sensibilizadores

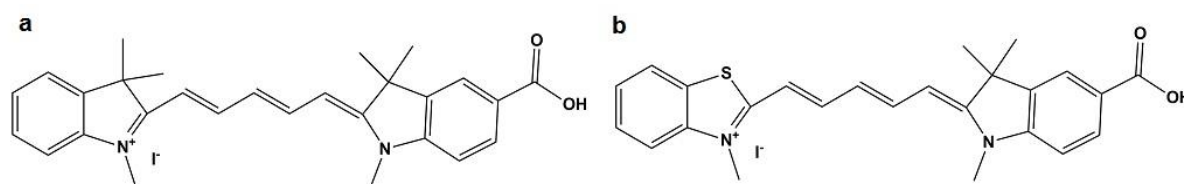
Neste trabalho foram utilizadas duas esquaraínas obtidas através de colaboração com o Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO). Como pode ser observada na Figura 10 abaixo, uma das esquaraínas (a) tem grupos carboxílicos, que se ancoram a superfície do  $\text{TiO}_2$  através de reação ácido base, este corante será chamado de Sq-COOH. A outra molécula tem somente grupos carregados positiva e negativamente (b) e será chamada de Sq-Br.

Figura 10: Estrutura das esquaraínas utilizadas neste trabalho (a) Sq-COOH e (b) Sq-Br.



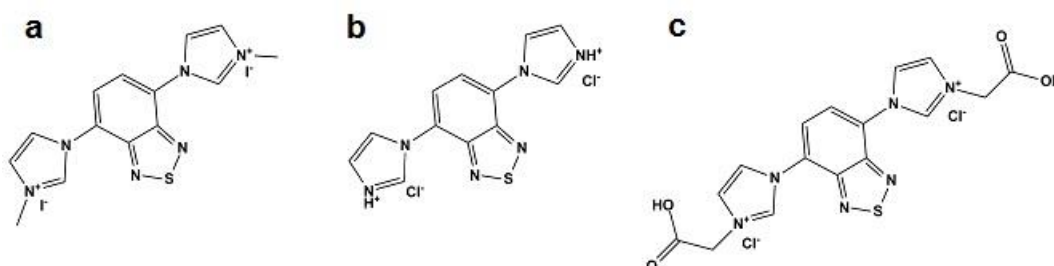
Dois tipos de cianinas foram utilizados neste trabalho, como mostra a Figura 11, obtidas através de colaboração com o Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO). Uma das cianinas (a) tem somente nitrogênio como heteroátomo nos anéis aromáticos e será chamada de Cya 1, a outra molécula tem um anel com nitrogênio e enxofre (b), portanto espera-se que a presença do enxofre proporcione um espectro de absorção mais largo, esta molécula será chamada de Cya 2.

Figura 11: Estrutura das cianinas estudadas neste trabalho: (a) Cya 1, (b) Cya 2.



As moléculas com anéis benzotiazol apresentadas na Figura 12 foram obtidas através de colaboração com o Laboratório de Catálise Molecular (LAMOCA). Foram estudadas três tipos de moléculas. A BTD (a) apresentam um grupo metila ligado ao nitrogênio e será chamada de BTDCH<sub>3</sub>, (b) apresenta somente um hidrogênio ligado ao nitrogênio e será chamada de BTDH e a terceira BTD (c), apresenta um grupo carboxílico (grupo de ancoragem) ligado ao nitrogênio e será chamada de BTD<sup>COOH</sup>.

Figura 12: Estruturas dos compostos de Benzotiazol (a) BTDCH<sub>3</sub>, (b) BTDH, (c) BTD<sup>COOH</sup>.



#### 4.2. Síntese das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> de 20nm

As nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram preparadas seguindo-se a metodologia descrita na literatura (BARBÉ et. al., 1997), em 15,64 mL de isopropóxido de titânio 97% foi adicionado gota-a-gota 5,72 mL de uma solução de ácido acético glacial à temperatura ambiente, sob vigorosa agitação por 15 minutos. Esta solução foi vertida em 72,5 mL de água, sob agitação, resultando na formação de um precipitado branco. Após 1 hora de agitação, adicionou-se, por gotejamento, 1 mL de ácido nítrico 63% (HNO<sub>3</sub> 63%) à solução que foi aquecida a 78°C por 8 horas, sob forte agitação para que ocorresse a peptização.

O crescimento das nanopartículas com cerca de 20 nm de diâmetro foi obtido em um sistema de autoclave à 250°C por 12 horas. Durante esse processo ocorreu a sedimentação das nanopartículas e para redispersá-las adicionou-se 0,6 mL de HNO<sub>3</sub> 63% e utilizou-se um ultrassom de ponteira de 450 W por 30 ciclos de 2

segundos. A solução obtida foi centrifugada e lavada três vezes com etanol anidro para remover todo o excesso de ácido e remover a água. Após estes ciclos de centrifugação, obteve-se um precipitado de 40% de  $\text{TiO}_2$  em etanol contendo traços de água. Preparou-se uma solução com 3,43 g de etil-celulose 5-15 mPAS, 2,7 g de etil-celulose 30-60 mPAS, solubilizados em 13,77 mL de etanol anidro. Após a total solubilização das etil-celulose, adicionou-se 50,75 mL de tolueno a esta solução. A solução de etil-celulose foi adicionada no  $\text{TiO}_2$  concentrado obtido anteriormente e homogeneizado, após isto adicionou-se 42,65 mL de Terpeneol. A pasta então foi agitada, em ultrassom à 40°C até que se tornou bem viscosa.

#### 4.3. Síntese das nanopartículas de $\text{TiO}_2$ de 400nm

Nanopartículas utilizadas na camada de espalhamento de luz foram sintetizadas de acordo com a literatura (KIM et. al., 1999). Uma solução de  $\text{TiCl}_4$  foi resfriada à 0°C, após cubos de gelo de água destilada foram adicionados à solução para hidrolisar o  $\text{TiCl}_4$ . Ao longo da reação de hidrólise, observou-se a formação de flocos amarelados que são resultado da formação do intermediário de reação  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ , que é instável, e são dissolvidos pela adição de mais cubos de gelo até que ocorra a formação de uma solução aquosa e amarela de  $\text{TiOCl}_2$ . A adição dos cubos de gelo serve para estabilizar a reação violenta entre a água e o  $\text{TiCl}_4$ , ajudando a manter o pH da solução em aproximadamente 1, visto que há a formação de HCl como produto secundário.

Adicionou-se água destilada a esta solução até obter-se uma solução transparente de  $\text{TiOCl}_2$ , com concentração de  $\text{Ti}^{4+}$  de 0,5M. Seguiu-se a precipitação homogênea do substrato que foi realizada aquecendo-se a solução à 100°C sob pressão atmosférica. O precipitado foi então filtrado e lavado com água e etanol para a completa remoção dos íons  $\text{Cl}^-$ . A seguir, o precipitado foi seco à 50°C por 12 horas para a obtenção do  $\text{TiO}_2$  de 400nm.

Preparou-se uma solução com 0,5326 g de etil-celulose 5-15 mPAS, 0,42 g de etil-celulose 30-60 mPAS, solubilizados em 2,145 mL de etanol anidro. Após a total solubilização das etil-celulose, adicionou-se 7,9 mL de tolueno a esta solução.

A solução de etil-celulose foi adicionada no  $\text{TiO}_2$  concentrado obtido anteriormente e homogeneizado, após isto adiciona-se 4,3 mL de Terpeneol. A pasta então foi agitada, em ultrassom à 40°C até se tornar bem viscosa.

#### 4.4. Caracterização Óptica

A caracterização óptica dos sensibilizadores foi realizada utilizando-se o equipamento de Uv-Vis UV-2450 da marca Shimadzu fazendo uma varredura do espectro entre 280 nm e 800 nm.

#### 4.5. Caracterização estrutural

A caracterização estrutural dos sensibilizadores foi realizada utilizando-se o equipamento de Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com modo de reflexão total atenuada (ATR) acoplado do modelo Alpha-P da Bruker analisando o espectro de infravermelho de  $4500\text{ cm}^{-1}$  a  $350\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.6. Montagem do dispositivo

##### 4.6.1. Eletrodo (ânodo)

Devido a necessidade de uma superfície condutora e extremamente limpa para servir como base para a pasta de  $\text{TiO}_2$ , as placas de vidro com um filme fino de óxido de zinco dopado com flúor (FTO), foram cortadas nas dimensões de 1,5 cm X 1,6 cm e foram submetidas a um rigoroso processo de limpeza, onde os substratos foram imersos em uma solução de água e detergente por 1 hora em um banho de ultrassom de  $135\text{ W}_{\text{RMS}}$  USC-1600A da marca UNIQUE à  $60^\circ\text{C}$ , seguido por lavagens com água destilada, etanol e acetona, após o qual o substrato foi levado a uma estufa à  $50^\circ\text{C}$  para a evaporação dos solventes de limpeza. Depois de evaporada a acetona, o substrato foi exposto a uma lâmpada de luz ultravioleta de 200 W por 30 minutos.

Finalizada a etapa de limpeza, o substrato foi imerso em uma solução alcoólica de  $\text{TiCl}_4$  40 mM, à  $70^\circ\text{C}$  por 30 minutos para a formação de uma fina camada adesiva de  $\text{TiO}_2$ , que foi posteriormente lavada com etanol anidro visando retirar qualquer excesso de  $\text{TiCl}_4$  que ainda estivesse na superfície do substrato. Esta camada foi então sinterizada à  $400^\circ\text{C}$  em um forno tubular por 30 minutos.

A pasta de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de 20 nm foi depositada por serigrafia, sobre o substrato descrito anteriormente. Após a deposição, esperou-se 10 minutos para que houvesse o nivelamento do filme obtido e então o substrato foi depositado sobre uma chapa de aquecimento a temperatura à  $125^\circ\text{C}$  por 10 minutos para que houvesse a evaporação dos solventes contidos na pasta. Após este período, repetiu-se a deposição de uma segunda camada de  $\text{TiO}_2$  e aquecimento a  $125^\circ\text{C}$  por 10 minutos. O substrato foi levado ao forno e aquecido lentamente a  $450^\circ\text{C}$ , para haver a remoção dos compostos orgânicos, sinterização do filme e para promover a mudança do  $\text{TiO}_2$  da fase amorfa para a fase cristalina anatase. Após a sinterização do filme de  $\text{TiO}_2$ , foi realizada uma nova imersão do substrato na solução de 40 mM de  $\text{TiCl}_4$  a  $70^\circ$  por 30 minutos, para que houvesse o aumento da rugosidade do filme. O eletrodo foi então lavado novamente com etanol anidro, para a remoção de excesso de  $\text{TiCl}_4$ , e levado ao forno a  $400^\circ\text{C}$  por 30 minutos. O filme sinterizado foi então imerso na solução do sensibilizador (corantes) por 24 horas para a adsorção do corante na superfície do eletrodo.

#### 4.6.2. Contra eletrodo (cátodo)

Lâminas de vidro recobertas por FTO foram cortadas nas dimensões 1,5 cm X 1,6 cm, e posteriormente foi obtido um furo à uma distância aproximada de 0,6mm da borda, seguindo-se a etapa de limpeza descrita anteriormente. Após limpeza do eletrodo, como descrito anteriormente, foi depositado  $30\mu\text{L}$  de ácido cloroplátinico na superfície do FTO, e levado ao forno à  $400^\circ\text{C}$  por mais 30 minutos, para a ativação da platina.

#### 4.6.3. Selagem

O dispositivo pode ser fechado, utilizando-se um espaçador com espessura de  $25\mu\text{m}$  (Meltonix). Este polímero quando aquecido a  $100^\circ\text{C}$  funciona como um adesivo que une os dois eletrodos. Após o fechamento,  $30\mu\text{L}$  da solução 40 mM de par redox  $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$  foi injetada na célula através do furo, previamente fabricado no contra-eletrodo.

#### 4.7. Caracterização do dispositivo

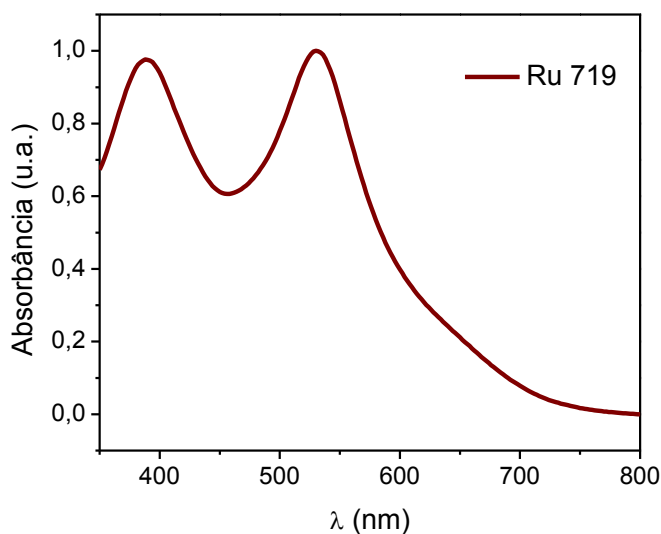
O desempenho das células foi avaliado através de medidas de curvas de densidade de corrente *versus* potencial e eficiência de conversão de fóton incidente em corrente (IPCE - *Incident Photon to Current Efficiency*). Os espectros de ação de fotocorrente foram obtidos em sistema da Oriel constituído por uma lâmpada de xenônio de 300 W, com uma intensidade de luz incidente de  $100 \text{ mW/cm}^2$ , alimentada por uma fonte modelo 66485, com seleção do comprimento de onda feita por um monocromador. As medidas de intensidade luminosa foram obtidas através de um fotodiodo, modelo 71648-71608. O feixe colimado de luz policromática é decomposto em um monocromador do tipo Cornerstone, equipado com uma rede de difração de  $1800 \text{ linhas mm}^{-1}$  e focalizado sobre a amostra de maneira a irradiar uniformemente a superfície ativa das células solares. A intensidade da luz quase-monocromática foi determinada por um medidor de potência, modelo 71648-71608, conectado a um sensor de intensidade luminosa, posicionado perpendicularmente à saída do feixe de luz. Os valores de corrente e tensão serão medidos por um picoamperímetro Keithley modelo 2410-c, capaz de medir potenciais de  $1 \text{ } \mu\text{V}$  a  $1100 \text{ V}$  e correntes de  $10 \text{ pA}$  a  $1 \text{ A}$ .

### 5. RESULTADOS

#### 5.1. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Uma das características mais importantes de um sensibilizador é a sua habilidade de absorver luz. Através dos espectros de absorção foi possível observar a região de absorção dos corantes, determinar as regiões de máxima absorção e determinar a energia do *band gap* entre o HOMO e o LUMO das mesmas.

Figura 13: Espectro UV-VIS do corante Ru-719.



A Figura 13 mostra o espectro de absorção do corante mais comumente utilizado para montagem de DSSCs de alta eficiência, o complexo de rutênio comercialmente chamado de Ru-719. Pode-se observar a grande faixa de absorção deste sensibilizador, de 350 nm a 650 nm, com dois máximos de absorção bem definidos em 380 nm e em 530 nm. Essa ampla região de absorção no espectro visível é uma característica desejada para sensibilizadores, uma vez quanto mais luz o corante absorver, maior será a geração de elétrons excitados e maior pode ser a fotocorrente.

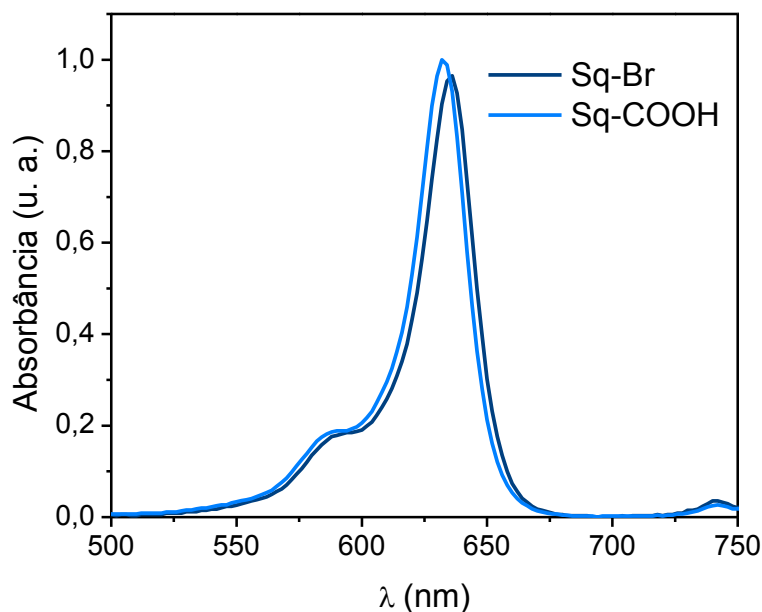
Tabela 1: Resultados espectroscópicos do Corante Ru 719.

<b>Amostra</b>	<b><math>\lambda_{\max}</math> (nm)</b>	<b><math>E_{\text{band gap}}</math> (eV)</b>
<b>Ru 719</b>	530	2,34
<b>RU 719</b>	380	3,26

Através do espectro de absorção é possível se determinar a energia de gap de uma molécula. Considerando que a absorção de luz só acontece quando energia da onda incidente é maior ou igual à energia de *gap* da molécula, a região espectral onde se observa o início do processo de absorção também informa sobre a energia de *gap*, que é obtida através do máximo do pico de absorção da molécula (PASTORE et. al., 2010).



Figura 14: Espectro UV-VIS das esquaraínas estudadas.



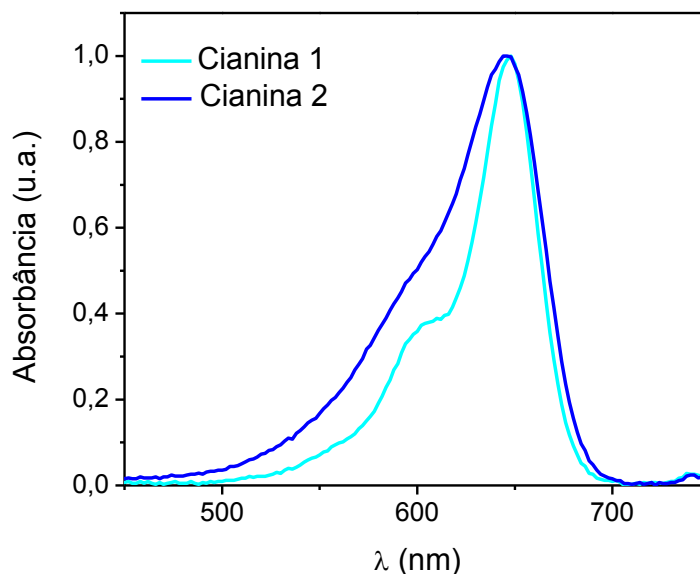
A Figura 14 apresenta os espectros absorção das duas esquaraínas estudadas neste trabalho. A Tabela 2 mostra os valores de gap obtidos para estas moléculas, assim como os máximos de absorção.

Tabela 2: Resultados espectroscópicos das esquaraínas.

Amostra	$\lambda_{\max}$ (nm)	$E_{\text{band gap}}$ (eV)
Sq-COOH	632	1,96
Sq-Br	635	1,95

O máximo de absorção dessas espécies é observado em cerca de 630 nm, apresentando uma faixa de absorção, relativamente estreita, de 550 nm a 650 nm. Tendo em vista que, sensibilizadores ideais devem cobrir uma larga faixa do espectro visível, as características ópticas deste corante sugerem a obtenção de um dispositivo com baixa eficiência, devido a sua faixa de absorção estreita. Contudo considerando um dispositivo que pode ser montado em múltiplas camadas, estes sensibilizadores poderiam ser utilizados para absorção uma região específica do espectro. Como pode ser observado este corante tem máximo de absorção em cerca de 630 nm onde a absorção do complexo de rutênio é pouco intensa.

Figura 15: Espectro UV-VIS das cianinas 1 e 2.



A Figura 15 apresenta os espectros absorção das duas cianinas estudadas neste trabalho. O espectro de absorção das Cya 1 e 2, apresentam uma região de absorção mais larga que as observadas para as esquaraínas, contudo mais estreita que a observada para o complexo de rutênio (Figura 13). O máximo de absorção dessas espécies é observado na região do vermelho, em torno dos 645 - 650 nm, apresentando uma banda de absorção relativamente estreita banda de absorção, de 500 nm a 700 nm.

Tabela 3: Resultados espectroscópicos das cianinas.

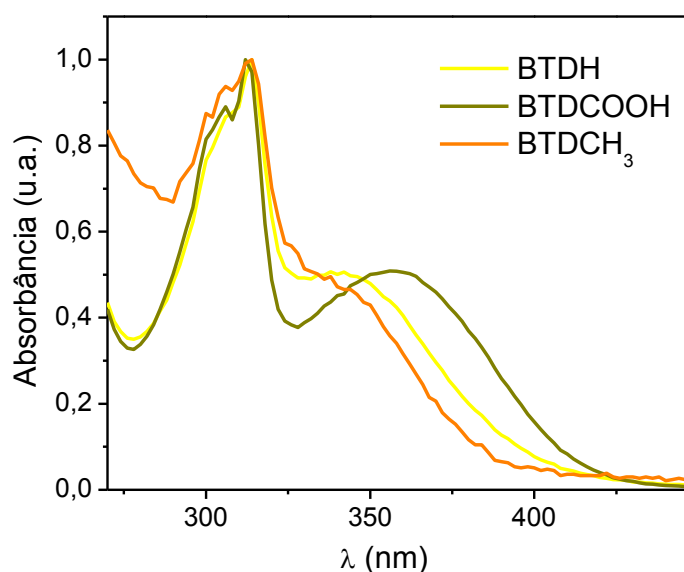
<b>Amostra</b>	<b><math>\lambda_{\max}</math> (nm)</b>	<b><math>E_{\text{band gap}}</math> (eV)</b>
<b>Cianina 1</b>	648	1,91
<b>Cianina 2</b>	645	1,92

Aproveitando a capacidade das cianinas de serem modificadas e ajustadas, permitindo assim um controle relativamente fácil de seus níveis energéticos, após a síntese e caracterização óptica da Cya 1, foi solicitado ao LNMO que fossem realizadas modificações na sua estrutura para que fossem obtidas moléculas com espectro de absorção mais largo. Como pode ser observado a inclusão do enxofre como heteroátomo na Cya 2 (Figura 11), resultou em um alargamento da banda de absorção em direção a região de menor comprimento de onda. Os valores de energia de *gap* obtidos para estas moléculas estão descritos na Tabela 3. Este resultado é muito interessante, mostra claramente que o desenvolvimento de materiais com potencial para aplicação em

sistemas já existentes, deve ser obtido através de um desenvolvimento baseado nas características ideais que o material deve apresentar.

A Figura 16 mostra os espectros de absorção das BTDs. É observado que estas espécies apresentam espectros de absorção na região do ultravioleta, como máximos em cerca de 310 nm e 350 nm, contudo a BTD que contém o grupo carboxílico apresenta a banda de absorção de menor energia, mais intensa e mais deslocada para a região do vermelho com máximo de absorção em cerca de 360 nm. Observa-se também que a espécie BTDCOOH apresenta a banda mais larga de absorção entre as BTDs, o que lhe confere maior potencial de aplicabilidade dentre as moléculas de sua classe que foram estudadas.

Figura 16: Espectro de UV-VIS das BTDs.



Os valores de energia de gap obtidos da Figura 16 estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados espectroscópicos das BTDs.

Amostra	$\lambda_{\max}$ (nm)	$E_{\text{band gap}}$ (eV)
BTDH	345	3,59
BTDCOOH	357	3,47
BTDCH <sub>3</sub>	341	3,64

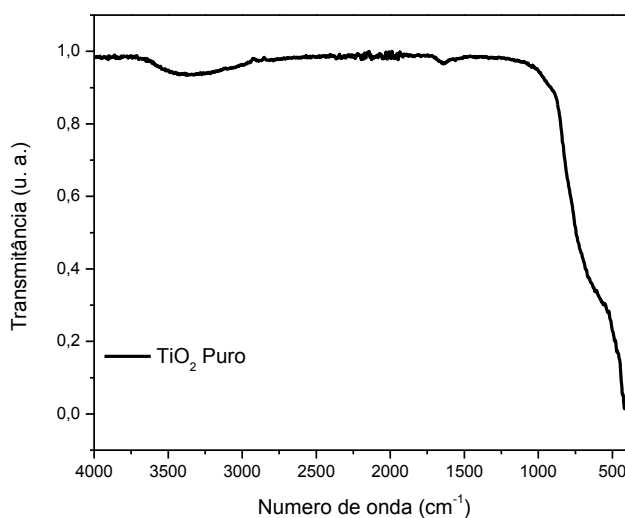
Devido as suas propriedades fotoluminescentes, esta classe de molécula tem se tornado particularmente interessante para aplicação em célula solar sensibilizada por corante. A luz emitida por estas moléculas pode ser absorvida por outra espécie, que

apresente espectro de absorção em uma região de menor energia e que esteja sobreposto ao espectro de emissão da BTD, desta forma a fração do espectro solar que é absorvido é maior e a eficiência máxima teórica de um dispositivo aumenta. No momento a eficiência máxima é determinada pelo chamado limite de Shockley-Queisser (31%) e um dos fatores que definem este limite é a região do espectro solar que pode ser absorvida pela célula solar.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

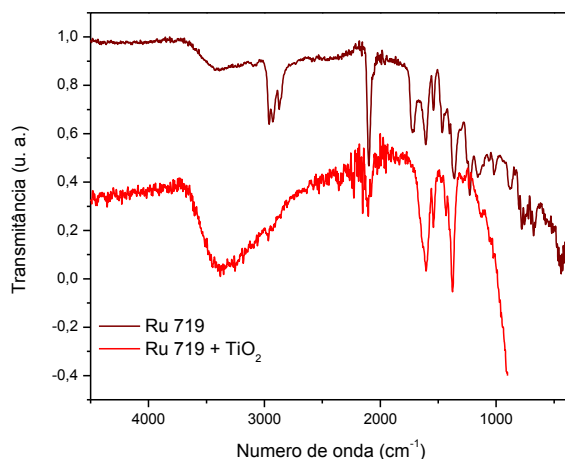
A radiação infravermelha, na faixa de  $10000-100\text{ cm}^{-1}$ , quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular. O espectro apresenta uma série de bandas vibracionais que representa as diferentes energias vibracionais das ligações. As posições das bandas são dadas em números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), que variam de acordo com as massas relativas dos átomos, as constantes de força das ligações e a geometria dos átomos. A partir dos espectros de infravermelho obtidos pôde-se observar os principais modos de vibração das diferentes moléculas, bem como, por comparação, analisar os sítios de ancoragem dos sensibilizadores sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$ . As bandas foram atribuídas segundo a literatura (PAVIA, D. L.; Lampamn, G. M.; Kriz, G. S e Vyvyan, J. R., 2009)

Figura 17: Espectro de infravermelho do  $\text{TiO}_2$  puro.



Na Figura 17 está apresentado o espectro de infravermelho do  $\text{TiO}_2$  puro. Observa-se uma banda de alta intensidade na região dos  $420\text{ cm}^{-1}$ , que é a banda característica do  $\text{TiO}_2$ . Observa-se também em  $3320\text{ cm}^{-1}$  a banda do estiramento O-H, devido à presença destas espécies na superfície da rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ .

Figura 18: Espectros de infravermelho do Ru 719 puro e Ru 719 adsorvido sobre  $\text{TiO}_2$



A Figura 18 apresenta o espectro de infravermelho do complexo Ru 719 puro (em vermelho escuro). Pode se observar as bandas de vibração em  $3416\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento ( $\nu$ ) da ligação O-H, em  $2095\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento das ligações  $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$  e a banda em  $1716\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação  $\text{C}=\text{O}$ . A Tabela 5 apresenta as atribuições dos modos de vibração do complexo.

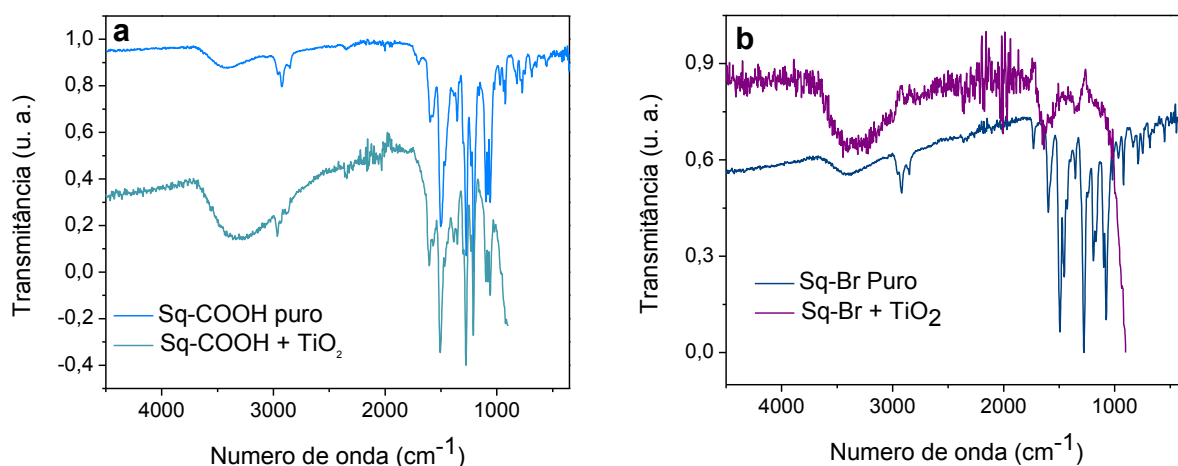
Tabela 5: Atribuição de Bandas de infravermelho do Corante Ru 719.

<b>Ru 719 (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuição</b>
3416	Estiramento da ligação O-H
2974	Estiramento das ligações $\text{CH}_3$
2927	Estiramento das ligações $\text{CH}_2$
2866	Estiramento de ligação CH
2095	Estiramento das ligações $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$
1716	Estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$
1601- 1550	Estiramento das ligações $\text{C}=\text{C}$
1466 - 1371	Estiramentos das ligações $-\text{C}-\text{N}=\text{C}-$
1222	Deformação axial C-O
1148	Estiramento da ligação C-O
675 – 445	Estiramento das ligações N-Ru

No espectro do complexo Ru 719 adsorvido sobre o  $\text{TiO}_2$  (em vermelho), podem ser observados modos de vibração característicos do corante, comprovando a adsorção do mesmo na superfície do  $\text{TiO}_2$ , a banda característica do Rutênio ( $675 \text{ cm}^{-1}$ ) não é observada devido à sobreposição da mesma pela banda do  $\text{TiO}_2$ . Pode-se observar um deslocamento na banda característica da ligação O-H para  $3362 \text{ cm}^{-1}$ , o desaparecimento da banda C=O na região dos  $1716 \text{ cm}^{-1}$ , e o deslocamento da banda do estiramento de ligação C-O de  $1148 \text{ cm}^{-1}$  para  $1119 \text{ cm}^{-1}$ , que sugerem fortemente que o corante se adsorve a superfície do  $\text{TiO}_2$  através dos grupos carboxílicos presentes na estrutura do corante.

A Figura 19 (a) mostra os espectros da esquaraína Sq-COOH pura e adsorvida ao  $\text{TiO}_2$ , onde podemos observar as bandas características da molécula, que estão atribuídas aos respectivos modos vibracionais na Tabela 6, juntamente com as bandas da esquaraína Sq-Br que está apresentada na Figura 19 (b).

Figura 19: Espectros de infravermelho (a) Sq-COOH puro e adsorvido ao  $\text{TiO}_2$ , (b) Sq-Br puro e adsorvido sobre  $\text{TiO}_2$ .



Na Figura 19 (a) podemos observar no espectro relativo à esquaraína adsorvida ao  $\text{TiO}_2$ , os modos vibracionais característicos do Sq-COOH, portanto como esperado este corante contendo o grupo carboxílico foi adsorvido sobre o  $\text{TiO}_2$ , contudo na Figura 19b, não são observados os modos vibracionais característicos do Sq-Br no espectro relativo à esta espécie sobre o  $\text{TiO}_2$ . Embora a molécula do Sq-Br (Figura 10) apresente grupos carbonila, nós sugerimos que devido a presença de cargas positivas e da deformação espacial que tende a

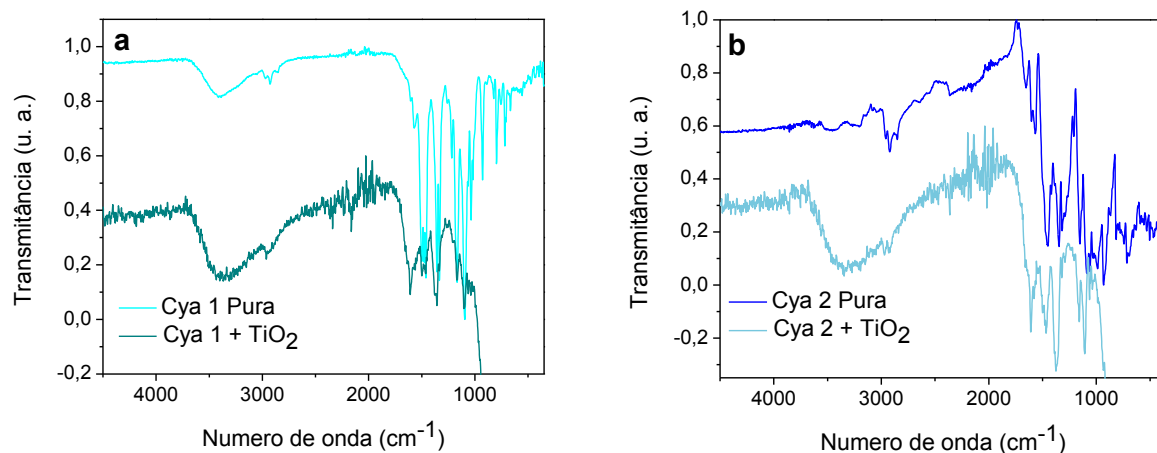
estabilizar estas cargas, os elétrons não estão disponíveis para se adsorver à superfície do TiO<sub>2</sub>. Este resultado também foi observado visualmente, quando o filme de TiO<sub>2</sub> foi imerso na solução de Sq-COOH, o filme adquiriu uma coloração azul muito intensa, contudo após imerso em Sq-Br o TiO<sub>2</sub> não mudou sua coloração. A Tabela 6 mostra a atribuição dos modos vibracionais dos corantes.

Tabela 6: Atribuição das Bandas de FTIR dos Corantes Sq-COOH and Sq-Br.

Sq-COOH (cm <sup>-1</sup> )	Sq-Br (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3436	-	Estiramento da ligação O-H
2957 – 2852	2918-2850	Estiramento das ligações C-H (sp, sp <sup>2</sup> e sp <sup>3</sup> )
1600	1592	Estiramento das ligações C=C
1520	1728 (éster) e 1489 (cetona)	Estiramento da ligação C=O
1359	1455	Estiramentos das ligações -C=N=C-
1279	1182	Deformação axial C-O
1211	-	Estiramento da ligação C-N
1100	-	Estiramento da ligação C-O
927	-	Deformação angular O-H
816	1082	Deformação angular =C-H (alifáticos)
693	922	Deformação angular =C-H (aromáticos)
-	744	Estiramento da ligação C-Br

A Figura 20 (a) apresenta os espectros de infravermelho da cianinas Cya 1 pura e adsorvida sobre o TiO<sub>2</sub>. A Figura 20 (b) mostra os espectros da Cya 2 pura e adsorvida sobre o TiO<sub>2</sub>. Comparando-se os espectros contidos nessas figuras podemos observar que os picos característicos das espécies puras estão presentes sobre o TiO<sub>2</sub>, o que comprova a adsorção das moléculas sobre a superfície do semicondutor. A Tabela 7 mostra a atribuição dos modos vibracionais.

Figura 20: Espectros de FTIR-ATR (a) Cya 1 puro e Cya 2 puro, (b) Cya 1 e Cya 2 adsorvido sobre TiO<sub>2</sub>.



Ambas as cianinas apresentam grupos de ancoragem, portanto é esperado que os dois sensibilizadores se adsorvam na superfície do TiO<sub>2</sub>, através de ligação Ácido-base de Lewis.

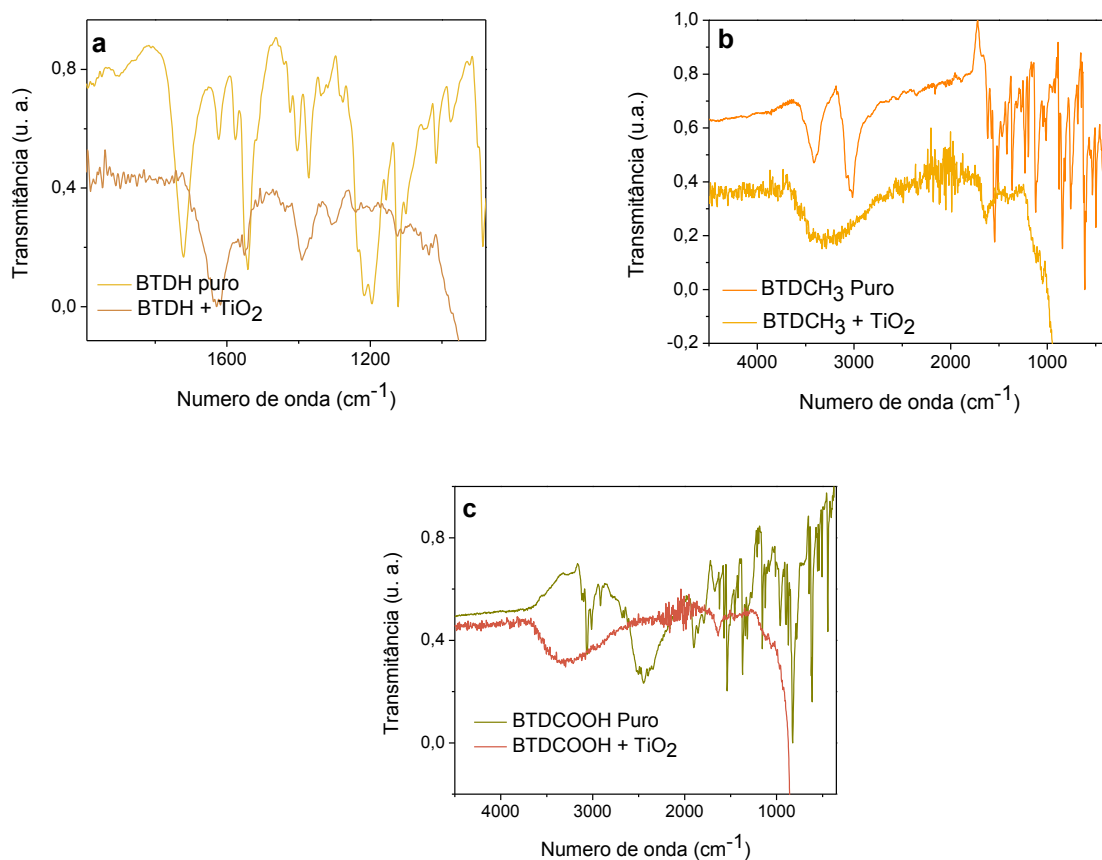
Tabela 7: Atribuição de Bandas de FTIR dos Corantes de cianina, Cya 1 e Cya 2.

Cya 1 (cm <sup>-1</sup> )	Cya 2 (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3405	3492	Estiramento da ligação O-H
2928	2927	Estiramento das ligações C-H (sp e sp <sup>3</sup> )
1498	1657	Estiramento da ligação C=O
1480	1555	Estiramento das ligações C=C
1459	1446	Estiramentos das ligações -C-N=C-
1221	1158	Estiramento da ligação C-N
1170	1087	Estiramento da ligação C-O
1091	-	Deformação angular =C-H (alifáticos)
1033	-	Deformação angular =C-H (aromáticos)
-	715	Deformação axial C-S

Na Figura 21 encontram-se os espectros de infravermelho dos compostos de benzotiazol hidrogenado, contendo grupo metila e contendo o grupo carboxila (Figura 12).



Figura 21: Espectros de FTIR-ATR (a) BTDH puro e adsorvido sobre o  $\text{TiO}_2$ , (b) BTDCH3 puro e adsorvido sobre  $\text{TiO}_2$  e (c) BTDCOOH puro e adsorvido sobre  $\text{TiO}_2$ .



Pode-se observar que no espectro referente à  $\text{BTDCOOH} + \text{TiO}_2$  houveram deslocamentos nas bandas relativas ao estiramento O-H (de  $3098 \text{ cm}^{-1}$  para  $3157 \text{ cm}^{-1}$ ), e ao estiramento da ligação C=O (de  $1670 \text{ cm}^{-1}$  para  $1631 \text{ cm}^{-1}$ ). Isto se deve ao fato de este ser o ponto pelo qual a molécula sensibilizadora se liga ao  $\text{TiO}_2$ .

No espectro referente à BTDH adsorvido sobre  $\text{TiO}_2$  podem ser observados os modos de vibração característicos do corante. Devido a grande proporção de  $\text{TiO}_2$  comparado ao corante, os picos característicos do corantes ficam achatados pela escala do espectro. Ainda, podem ser observados deslocamentos nas bandas relativas ao estiramento C=N do anel imidazol (em ca.  $1371 \text{ cm}^{-1}$ ), este deslocamento indica uma possível interação eletrostática entre esta parte da estrutura com o  $\text{TiO}_2$ , permitindo a adsorção do sensibilizador, mesmo sem um grupamento de ancoragem.

Os modos vibracionais dos compostos foram atribuídos aos respectivos números de onda (Tabela 8).

Tabela 8: Atribuição de Bandas de FTIR dos corantes BTDH, BTDC<sub>3</sub>H e BTDCOOH.

BTDH (cm <sup>-1</sup> )	BTDC <sub>3</sub> H (cm <sup>-1</sup> )	BTDCOOH (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
-	-	3127 – 3098	Estiramento de OH
3345	-	-	Estiramento de N-H
3108 – 3058	3405	3059	Estiramento de C-H
2692	3067-3017	3005	Estiramento de C-H (sp e sp <sup>3</sup> )
1994	1621	1898	Estiramento assimétrico da ligação =N-S-N=
-	-	1671	Estiramento C=O
1720	1544	1570	Estiramento de C=N
1545	1228	-	Estiramento de N-S
1371	1366	1369	Estiramento de C=N (imidazol)
1196 -1122	1190-1123	1155-1125	Estiramento de C-N

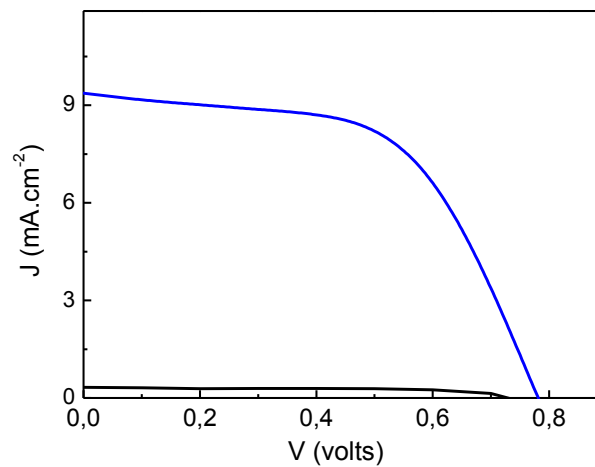
No referente à BTDC<sub>3</sub>H + TiO<sub>2</sub> não se observam os picos característicos da molécula, o que condiz com a não adsorção da mesma sobre a camada de TiO<sub>2</sub>. Esta espécie não pôde se adsorver por interações eletrostáticas como acontece com a BTDH devido ao impedimento estérico causado pelo grupo metila sobre o átomo de nitrogênio do anel imidazólico.

### 5.3. CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO

#### 5.3.1. Curvas I x V

A Figura 22 mostra as curvas de corrente *versus* potencial dos dispositivos montados utilizando Ru 719 como sensibilizador. As medidas foram realizadas em um intervalo de potencial de -0,4 V a 1,0 V. Através da análise da Figura 22, é observado que no escuro (sem irradiação) a corrente do dispositivo é aproximadamente zero, logo não há geração de fotocorrente. Na verdade existe uma pequena corrente de fundo, mas não é observada devido a escala do gráfico. Analisando a curva sob irradiação de 100 mW/cm<sup>-2</sup> é observado que o dispositivo é capaz de gerar fotocorrente e que a I<sub>sc</sub> obtida foi de 9,4 mA/cm<sup>2</sup>, sendo obtido um V<sub>oc</sub> de 0,78 V (Tabela 9).

Figura 22: Curvas de corrente versus potencial para os dispositivos utilizando Ru 719 como sensibilizador.



A potência gerada seria o produto destes dois valores, porém a curva  $I \times V$  não descreve um quadrado perfeito no quarto quadrante, logo para cálculo da potência gerada pela célula é necessário se utilizar a Equação 4. O fator de preenchimento deste dispositivo foi calculado como sendo 57 % e a eficiência calculada como sendo 4,20 %.

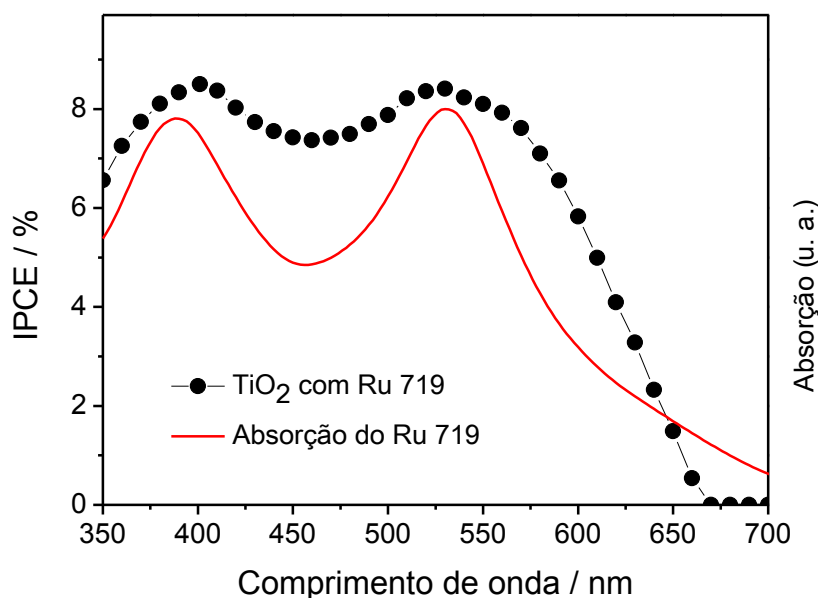
Tabela 9: Potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ), fator de preenchimento (FF) e eficiência ( $\eta$ ) obtidos da Figura 21.

Sensibilizador	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
Ru 719	9,37	0,78	57	4,20

Em um dispositivo ideal, do ponto de vista de transporte de cargas, não existe nenhuma perda de eficiência devido à resistência. Contudo em dispositivos reais, os portadores de carga experimentam uma resistência ao seu movimento de um ponto a outro, no dispositivo. Estas resistências são chamadas de resistência em série e em paralelo. Em uma célula solar ideal, a resistência em paralelo seria infinita, desta forma não haveria outro caminho para elétron, senão através do dispositivo. Enquanto a resistência em série, seria zero. Através de análises da Figura 22, podemos observar existe uma queda na linha horizontal que descreve o potencial, esse comportamento é um indicativo de diminuição da resistência em paralelo. Ainda, a linha vertical que descreve a corrente está inclinada em direção a maiores potenciais, isso é um indicativo de aumento da resistência em série.

Para avaliar a fotocorrente gerada pelo dispositivo em cada comprimento de onda, foram obtidos espectros de ação em função do comprimento de onda, ou curvas IPCE, que foram calculadas a partir da Equação 8. O dispositivo foi irradiado através da interface substrato-eletrodo. A Figura 23 mostra os espectros de ação do dispositivo sensibilizado com Ru 719 e o espectro de absorção do sensibilizador Ru 719.

Figura 23: Curva IPCE em função do comprimento de onda para a célula solar sensibilizada com Ru 719. A curva em vermelho corresponde ao espectro de absorção do corante.



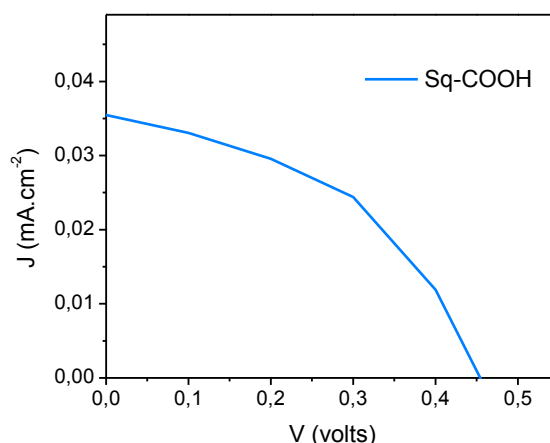
A célula solar apresentou máximos de conversão de 7 a 8 % através de irradiação, que foram obtidos nas regiões de máxima absorção do corante ( $\lambda = 390$  nm e  $\lambda = 530$  nm). Como pode ser observado, a geração de fotocorrente nos diferentes comprimentos de onda tem apresentada uma forte dependência com o espectro de absorção do corante. Este resultado corrobora a afirmação que corantes de interesse para DSSCs devem possuir largas bandas de absorção na região do visível do espectro eletromagnético.

Com o objetivo de avaliar a viabilidade de aplicação dos outros corantes estudados neste trabalho, foram montados dispositivos onde o TiO<sub>2</sub> foi sensibilizado com a esquaraínas Sq-COOH, Cya 1 e Cya 2, BTDH, BTDCH3 e BTDCOOH. Como o Sq-Br não foi adsorvido, não foram montados dispositivos com este sensibilizador.

Dentre todos estes sensibilizadores, apenas o dispositivo montando esquaraína Sq-COOH apresentou geração de fotocorrente.

A Figura 24 mostra a curva I x V do dispositivo. Como pode ser observado, a fotocorrente gerada em condição de curto circuito é bem pequena, cerca de  $35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ou seja, muito inferior a fotocorrente gerada pelo dispositivo anterior (Figura 22), assim como o potencial de circuito aberto. Considerando que a potência máxima gerada pelo dispositivo é um produto da fotocorrente e do potencial, podemos observar que a potência (em Watts) será muito pequena. Com relação ao fator de forma, como descrito anteriormente, quando mais quadrada for a curva, mais próxima do comportamento ideal é o dispositivo. Como podemos observar o formato da curva sugere uma alta resistência em série.

Figura 24: Curva de corrente versus potencial para o dispositivo utilizando Sq-COOH como sensibilizador.



Os parâmetros elétricos deste dispositivo encontram-se dispostos na Tabela 10, onde pode ser observado que a eficiência calculada para o dispositivo é de cerca de 0,01 % e o fator de forma é cerca de 46 %.

Tabela 10: Potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ), fator de preenchimento (FF) e eficiência ( $\eta$ ) obtidos da Figura 23.

Sensibilizador	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$J_m \times V_m$ (mW)	FF (%)	$\eta$ (%)
<b>SQ-COOH</b>	$35 \times 10^{-6}$	0,45	$7,2 \times 10^{-6}$	46	0,01

Considerando a Figura 23, onde fica clara a dependência da eficiência do dispositivo com a capacidade do corante e absorver a luz, a baixa resposta do dispositivo montado com a Sq-COOH, está em grande parte relacionada com a estreita faixa de absorção desta esquiraina (Figura 14).

Outro fator muito importante para a obtenção de dispositivos eficientes é a utilização de sensibilizadores onde o nível de energia do LUMO esteja acima do nível de energia do fundo da Banda de Condução do  $\text{TiO}_2$ , permitindo assim a transferência dos elétrons excitados. Ainda, o corante/sensibilizador deve ser regenerado durante o funcionamento do dispositivo, portanto o nível de energia do par redox deve estar acima do HOMO do corante permitindo o seu processo de regeneração, ou seja, deve haver um alinhamento dos níveis energéticos de modo a permitir os múltiplos processos de transferência de elétrons.

Para os sensibilizadores Cya 1, Cya 2, BTDH e BTDCOOH, onde foi observado a adsorção mas não geração de fotocorrente, o desalinhamento dos níveis energéticos é provavelmente o responsável pelo resultado, uma vez que desfavorecem a injeção efetiva de elétrons do LUMO do corante na banda de condução do  $\text{TiO}_2$ , o que acarreta uma baixa taxa de conversão de luz em fotocorrente.

No caso específico da BTDH, a falta de um grupo de ancoragem afeta negativamente a geração de fotocorrente, visto que sua adsorção à superfície do  $\text{TiO}_2$  se dá através de interações intermoleculares, diferentemente do que acontece com as espécies que possuem os grupamentos de ancoragem que se ligam ao  $\text{TiO}_2$  através de uma reação de ácido e base de Lewis entre o  $\text{Ti}^{4+}$  e o grupo  $\text{COO}^-$ . A falta deste grupo na molécula e a conseqüente falta de ligação faz com que a injeção de elétrons pelo sensibilizador no semicondutor seja prejudicada.

## 6. Conclusão

Através dos resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que além da habilidade dos corantes em absorver luz, um fator limitante para a obtenção de um dispositivo eficiente é a sua habilidade em transferir os elétrons excitados para o semicondutor e esta transferência de elétrons depende de um processo de adsorção eficiente. Portanto, a presença de um grupo de ancoragem é fundamental e mesmo ocorrendo adsorção eletrostática, a transferência de elétrons não é eficiente e a

eficiência do dispositivo será muito baixa. Finalmente a montagem de células solares eficientes, utilizando novos materiais requer um conhecimento sobre os níveis energéticos de cada componente (HOMO, LUMO, Banda de Valência e Banda de Condução) uma vez que o processo de transferência de elétrons se dá através de múltiplas etapas de transferência, sendo necessário um alinhamento que permite estas transferências.

## 7. Bibliografia

BARBÉ, C.J.; ARENDSE, F.; COMTE, P.; JIROUSEK, M; LENZMANN, F.; SHKLOVER, V; GRÄTZEL, M. Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. **Journal of the American Ceramic Society**. Lausanne. v.80. n.12. p.3157-3171, 1997.

HAGBERG, D. Synthesis of Organic Chromophores for Dye-Sensitized Solar Cells. 2009. 85 f. Tese (Doutorado em Química) – Royal Institute of Technology, Stockholm, 2009.

HAGFELDT, A.; GRÄTZEL, M. Molecular Photovoltaics. **Accounts of Chemical Research**. Lausanne. v.33. n.5. p.269-277, 2000.

ISLAM, A.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Molecular Design of Ruthenium(II) Polypyridyl Photosensitizers for Efficient Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Japão, v.158. p.131-138. 2003.

IUPAC Gold Book: Banco de dados. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/C01487.html>>. Acesso em: 24 de Novembro de 2013

KIM, S. J.; PARK, S. D.; Jeong, Y. H. Homogeneous Precipitation of TiO<sub>2</sub> Ultrafine Powders from Aqueous TiOCl<sub>2</sub> Solution. **Journal of the American Ceramic Society**. Korea. v.82. n.4. p.927-932, 1999.

MISHRA, A.; FISCHER, M. K. R. e BÄUERLE, P. Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules. **Angewandte Chemie International Edition**. Alemanha. v.48. p.2474-2499. 2009.

NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A. RODICIO, I. HUMPHRY-BAKER, R. MÜLLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS N. e GRÄTZEL, M. Conversion of Light to Electricity by *cis*-X<sub>2</sub>BIS(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup>) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes. **Journal of American Chemical Society**. Lausanne, v.115. p.6382-6390, 1993.

NETO, B. A. D.; LAPIS, A. A. M.; JÚNIOR, E. N. S.; DUPONT, J. 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivates: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Meolecules. **European Journal of Organic Chemistry**. Brasil. p.228-255, 2013.

NOGUEIRA, A. F. Célula Solar de Grätzel. 2001. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2001.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films. **Nature**. Lausanne. v.353. p.737-740, oct, 1991.

PASTORE, M.; MOSCONI, E.; DE ANGELIS, F.; GRÄTZEL, M. A Computacional Investigation of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Benchmark, Strategies and Open Issues. **Journal of Physical Chemistry: C**. Lausanne. v.114. n.15. p.7205-7212. 2010.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S., VYVYAN, J. R. **Introduction to Spectroscopy**. 4th.ed. Washington. Brooks/Cole. 2009. 656p.

SMART, L.; MOORE, E. **Solid State Chemistry, an Introduction**. 2nd.ed. Londres. Chapman & Hall. 1995.



THE photochemistry portal: Site. Disponível em: <photochemistry.wordpress.com>. Acesso em: 21 de Setembro de 2013.

WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; COMTE, P.; CHARVET, R.; HUMPHRY-BAKER, R. e GRÄTZEL, M. Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Co-grafting Amphiphilic Sensitizer and Hezadecylmalonic Acid onTiO<sub>2</sub> Nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry: B**. Lausanne, v.107. p.14336-14341, 2003.

WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; MOSER, J. E.; HUMPHRY-BAKER, R.; COMTE, P.; ARANYOS, V.; HAGFELDT, A.; NAZEERUDDIN, M. K. e GRÄTZEL, M. Stable New Sensitizer with Improved Light Harvesting for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Materials**. Lausanne. v.16. n.20. p.1806-1811, oct, 2004

WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; MOSER, J. E.; NAZEERUDDIN, M. K.; SEKIGUCHI, T. e GRÄTZEL, M. A Stable Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell With an Amphiphilic Ruthenium Sensitizer and Polymer Gel Electrolyte. **Nature Materials**. v.2., p.402-407, jun, 2003.