



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE
MATERIAIS

LARISSA AGOSTINHO DE SANTA CRUZ OLIVEIRA

**EFEITO DA ADIÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS À COMPOSIÇÃO DE
ELETRÓLITOS APLICADOS A CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR
CORANTE**

Recife
2019

LARISSA AGOSTINHO DE SANTA CRUZ OLIVEIRA

**EFEITO DA ADIÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS À COMPOSIÇÃO DE
ELETRÓLITOS APLICADOS A CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR
CORANTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para a obtenção do título de mestra em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientadora: Prof^a. Dr^a Giovanna Machado

Co-orientador: Prof. Dr. Bráulio Silva Barros

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

O48e Oliveira, Larissa Agostinho de Santa Cruz
Efeito da adição de líquidos iônicos à composição de eletrólitos aplicados a células solares sensibilizadas por corante / Larissa Agostinho de Santa Cruz Oliveira. – 2019.
83 f.: il. fig., tab.

Orientadora: Giovanna Machado
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2019.
Inclui referências e anexos.

1. Células solares sensibilizadas por corante. 2. Eletrólito. 3. Reações de recombinação. 4. Aditivos nitrogenados heterocíclicos. I. Machado, Giovanna. (orientadora). II. Título.

620.19 CDD (22. ed.) UFPE-CCEN 2020-98

LARISSA AGOSTINHO DE SANTA CRUZ OLIVEIRA

***EFEITO DA ADIÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS À COMPOSIÇÃO DE
ELETRÓLITOS APLICADOS A CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR
CORANTE***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 02 / 08 / 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Giovanna Machado (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Marcelo Navarro (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Marcos Jose Leite Santos (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Sheila, por sempre me apoiar em todas as minhas decisões. Ao meu pai, Waldemar, por buscar facilitar os caminhos da academia, me possibilitando oportunidades de acesso ao conhecimento.

À minha referência e orientadora Dra. Giovanna Machado, por ser a base de toda esta pesquisa desenvolvida. Sem ela, nada disso caminharia. Obrigada, Doutora, por todas as oportunidades de acesso ao conhecimento que você me proporcionou.

Ao grupo de pesquisa *Advanced Nanostructured Materials Group* por todo apoio e debates. Em especial, muito obrigada à Rhauane, Paloma, Jeice, Letícia, Germana e Emanuely.

Ao Professor Marcos Leite e ao seu grupo de pesquisa pelos conhecimentos compartilhados. Em especial, muito obrigada à Fabiele e Gustavo por toda dedicação ao meu trabalho durante o mês que passei na UFRGS.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pela estrutura.

Aos órgãos de fomento FACEPE, CAPES e CNPq pela concessão de bolsa e auxílios, que foram fundamentais para realização desta dissertação.

RESUMO

O presente trabalho de dissertação foi realizado para estudar e aperfeiçoar as células DSSCs (*Dye Sensitized Solar Cells*) a partir da introdução de dois diferentes aditivos, o C₈MIM-I e a BTDCVI na composição de eletrólitos. As análises ópticas indicaram interações entre os aditivos da solução eletrolítica e o par redox, o que sugeriu a interação entre o C₈MIM-I e o triiodeto, enquanto o BTDCVI interagiu com o I₂ formado na decomposição do triiodeto. A avaliação do efeito dos aditivos em diferentes concentrações foi inicialmente realizada a partir de curva JxV, no qual as concentrações de 10 mM e 5mM foram definidas como condições ótimas de aplicação para o C₈MIM-I e a BTDCVI, respectivamente. As curvas de EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica) mostraram que os aditivos aumentaram a condutividade iônica do eletrólito para 25°C devido ao aumento de portadores de carga na solução. As curvas de IMPS/VS (Espectroscopia de Fotocorrente/Fotovoltagem Modulada) demonstraram o importante papel dos aditivos no dispositivo em aumentar o tempo de vida do elétron na rede do semicondutor de TiO₂. As curvas de extração de carga avaliaram a recombinação, que foi diminuída em presença dos aditivos, com o BTDCVI atuando de forma mais eficaz que o C₈MIM-I devido à sua menor capacidade de formação de agregados supramoleculares em regiões próximas ao corante e ao seu contra-ânion de menor raio iônico. Propostas quanto aos mecanismos de atuação do C₈MIM-I e a BTDCVI foram sugeridas com base em duas importantes etapas: atração eletroestática e adsorção no TiO₂. Esta adsorção promoveu a proteção da superfície do TiO₂, o que evitou o alcance do triiodeto aos elétrons da banda de condução do semicondutor, e conseqüentemente diminuiu as reações de recombinação e aumentou o tempo de vida do elétron.

Palavras-chave: Células Solares Sensibilizadas por Corante. Eletrólito. Reações de recombinação. Aditivos Nitrogenados Heterocíclicos. Líquidos Iônicos.

ABSTRACT

The goal of this thesis is to study and improve the DSSCs with the introduction of two different additives into the electrolyte composition, that is, the C₈MIM-I (Additive 1) and BTDCVI (Additive 2). The obtained results of optic analysis showed the interaction between the additives and the redox pair in the electrolyte solution. The analyses of the additives' effect in different concentrations was made by JxV curve, which the 10 mM and 5mM were the adequate composition for the Additive 1 and 2, respectively, into the electrolyte solution containing the redox pair I⁻/I₃⁻. The EIS curves showed the improvement of the electrolyte ionic conductivity. The IMPS/VS results demonstrated the main role of the additives in increasing the electron lifetime in the device. The back reaction was checked with the charge extraction curves, which was possible to prove that the additives avoid the electron loss. The BTDCVI showed a better result because not allow the formation of supramolecular aggregates near the dye sensitizer, but also has a contra-ion with smaller ionic radius. The actuation mechanisms suggested of the Additive 1 and Additive 2 were based on two important steps: attraction and adsorption of the additive on the semiconductor surface. This adsorption of the additives promoted a protective layer on the TiO₂ surface, which avoids the reached of the triiodide to the the electrons in the conduction band of the semiconductor. Hence, this process decreased the back reaction and increase the electron lifetime. Moreover, when the additives were not adsorbed on the semiconductor surface, it was suggested that the compounds act in the decreasing of the availability of free triiodide ions in the solution, while the BTDCVI additionally showed increase of the availability of free iodide ions. Thereby, it is proposed a synergic action of the cited mechanisms for the improvement of the dye sensitized solar cells sensitized with additives in the electrolyte composition.

Keywords: Dye Sensitized Solar Cells, Electrolyte, Back Reaction, Heterocyclic Nitrogen Additives, Ionic Liquids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo de energia elétrica no Brasil.....	20
Figura 2 – (a) Mapa de desenvolvimento econômico mundial e (b) mapa mundi à noite.	21
Figura 3 – Intensidade de luz solar sobre o mapa mundi.	22
Figura 4 – Esquema de absorção da luz em um material semiconductor.	24
Figura 5 – Representação esquemática de operação de célula fotoeletroquímica DSSC.	26
Figura 6 – Processos de recombinação eletrônica nas células DSSCs.	27
Figura 7 – Ilustração qualitativa da influência das resistências em série (esquerda) e em paralelo (direita) na curva JxV de uma célula solar.	30
Figura 8 – Gráfico (a) Nyquist e (b) Bode de impedância eletroquímica de células fotoeletroquímicas DSSCs.	31
Figura 9 – Curva de Extração de Carga obtida.	35
Figura 10 – Família de cargas transientes para diferentes tempos de decaimento obtidos pela curva de Extração de Carga.	36
Figura 11 – Estrutura molecular do aditivo presente no (a) C8MIM-I e no (b) BTDCVI.	37
Figura 12 – (a) Técnica de deposição printing screen. (b) Anodos nanoestruturados de TiO ₂ sensibilizados por corante N719.	39
Figura 13 – Estrutura molecular do corante N719.	39
Figura 14 – (a) Configuração de montagem da célula DSSC. (b) Anodo e catodo isolados e a células DSSC depois de montada.....	41
Figura 15 – Representação esquemática dos ensaios eletroquímicos JxV, IMPS/VS e CE utilizando o photokit AUTOLAB.	42
Figura 16 – (a) Imagens de MET e (b) histograma do diâmetro médio das nanopartículas de TiO ₂ (P25)	47
Figura 17 – Difrátograma das nanopartículas de TiO ₂ . Fase cristalina anatase e rutilo.	48
Figura 18 – Kubelka-Munk curva do espectro de reflectância difusa do filme de TiO ₂ sem e com adsorção do corante N719.....	50

Figura 19 – Espectro de absorção e fluorescência do BTDCVI dissolvido em acetonitrílica/valeronitrílica 85/15v.	51
Figura 20 – Espectros de absorção UV-Vis das células brancas com adições do Aditivo1 (C ₈ MIM-I).	52
Figura 21 – Espectros de absorção UV-Vis das células brancas com adições do Aditivo2 (BTDCVI).	52
Figura 22 – Tipos de deslocamentos da banda de condução do semicondutor: (a) deslocamento positivo, (b) sem deslocamento e (c) deslocamento negativo.	55
Figura 23 – Curva JxV para os ensaios das células Padrão+C ₈ MIM-I para luz incidente de (a) 530nm e (b) submetidas a radiação com filtro 1.5AM-G.	57
Figura 24 – Curva JxV para os ensaios das células Padrão+BTDCVI para luz incidente de (a) 530nm e (b) submetidas a radiação com filtro 1.5AM-G.	59
Figura 25 – (a) Diagrama Nyquist e (b) Bode para as células simétricas contendo os eletrólitos Padrão e Padrão+C ₈ MIM-I em diferentes concentrações. (c) O diagrama Nyquist e (d) Bode contendo os eletrólitos Padrão e Padrão+BTDCVI para 25°C.	60
Figura 26 – Gráficos Nyquist (a) e Corrente Imaginária em função da frequência (b) de IMPS para os dispositivos com os eletrólitos Padrão, Padrão+C ₈ MIM-I (10mM) e Padrão+BTDCVI (5mM) para 530 nm.	62
Figura 27 – Gráficos Nyquist (a) e Voltagem imaginária em função da frequência (b) de IMVS para os eletrólitos Padrão, Padrão +C ₈ MIM-I (10mM) e Padrão+BTDCVI (5mM) para 530 nm.	65
Figura 28 – Carga extraída para diferentes tempos de decaimento para os eletrólitos Padrão, Padrão+C ₈ MIM-I (10mM) e Padrão+BTDCVI (5mM) sob iluminação de 530nm.	67
Figura 29 – Cálculo da Taxa Constante de Decaimento do Elétron para os eletrólitos Padrão, Padrão+C ₈ MIM-I (10mM) e Padrão+BTDCVI (5mM) sob iluminação de 530nm.	68
Figura 30 – Mecanismo adsorção do C ₈ MIM-I.	70
Figura 31 – Ligação do C ₈ MIM ⁺ e o I ₃ ⁻ em solução eletrolítica.	70

Figura 32 – Mecanismo de atuação do BTDCVI por interação com a superfície de TiO ₂	71
Figura 33 – Mecanismo de atuação do BTDCVI com os Iodeto (I ₂).	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química de eletrólitos avaliados.	40
Tabela 2 – Corrente de curto circuito (J_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) dos dispositivos fotoeletroquímicos: Padrão, Padrão+tBP e Padrão+GuSCN.	54
Tabela 3 – Corrente de curto circuito (J_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) dos dispositivos fotoeletroquímicos com eletrólito Padrão + C ₈ MIM-I 1 em diferentes concentrações.	57
Tabela 4 – Corrente de curto circuito (J_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) dos dispositivos fotoeletroquímicos com eletrólito Padrão+BTDCVI com cloreto como contraíon em diferentes concentrações.	58
Tabela 5 – Parâmetros obtidos utilizando o circuito equivalente para a célula simétrica FTOPt eletrólito FTOPt para os eletrólitos Padrão, Padrão+C ₈ MIM-I e Padrão+BTDCVI para 25 °C.	61
Tabela 6 – Tempo de transporte, tempo de recombinação e eficiência de coleta do dispositivo fotoeletroquímico composto pelos eletrólitos Padrão, Padrão +C ₈ MIM-I (10mM) e Padrão+BTDCVI (5mM).	64
Tabela 7 – Coeficiente (D_e) e comprimento (L_d) de difusão eletrônica para os eletrólitos Padrão, Padrão + C ₈ MIM-I (10mM) e Padrão+BTDCVI (5mM) para 530 nm.	66
Tabela 8 – Taxa Constante de Decaimento de Elétrons para os eletrólitos Padrão, Padrão +C ₈ MIM-I (10mM) e Padrão +BTDCVI (5mM) sob iluminação de 530nm.	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CE	Extração de Carga (<i>Charge Extraction</i>)
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
DRX	Difração de Raio X
DSSC	<i>Dye Sensitized Solar Cells</i>
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FF	Fator de Forma
H ₂ PtCl ₆	Ác. Hexacloroplatínico
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
IMPS/VS	Espectroscopia de Fotocorrente/Fotovoltagem Modulada (<i>Intensity Modulated photocurrent/photovoltage Spectroscopy</i>)
J _{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito (<i>Short-Circuit Current Density</i>)
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
P _{máx}	Potência máxima
UnB	Universidade de Brasília
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível
V _{oc}	Potencial de circuito aberto (<i>Open Circuit Potential</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

e^-	Elétron
g	Gramma
h^+	Buraco (<i>Hole</i>)
mL	Mililitro
Pt	Platina
TiO ₂	Dióxido de titânio
η	Eficiência de Conversão do dispositivo Solar
μL	Microlitro
τ_{rec}	Tempo de Recombinação
τ_{trans}	Tempo de transporte

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVO	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.1.1	Objetivos Específicos	19
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1	DESENVOLVIMENTO ENERGÉTICO SUSTENTÁVEL.....	20
3.2	EFEITO FOTOVOLTAICO E FOTOELETROQUÍMICO.....	23
3.3	EXCITAÇÃO DOS SEMICONDUTORES E O PROCESSO DE SENSIBILIZAÇÃO	23
3.4	CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE (<i>DYE SENSITIZED SOLAR CELLS - DSSCS</i>).....	25
3.5	ELETRÓLITOS E OS MEDIADORES REDOX DA DSSC.....	28
3.6	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS CÉLULAS DSSC.....	29
3.6.1	Curva $J \times V$	29
3.6.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	30
3.6.3	Espectroscopia de Fotocorrente e Fotovoltagem Moduladas (IMPS/VS) 32	
3.6.4	Extração de Carga (CE)	34
4	METODOLOGIA	37
4.1	ADITIVOS AVALIADOS.....	37
4.2	MONTAGEM DAS CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE	38
4.2.1	Preparação da Pasta de TiO_2	38
4.2.2	Anodo Nanoestruturado de TiO_2 Sensibilizado por Corante	38
4.2.3	Preparação do Contra Eletrodo (Catodo)	39
4.2.4	Preparação dos Eletrólitos	40
4.2.5	Montagem dos Dispositivos	41

4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS SOLARES	42
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	43
4.3.2	Difração de Raios-X (DRX)	43
4.3.3	Perfilometria	43
4.3.4	Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	43
4.3.5	Espectroscopia de Fluorescência	44
4.3.6	Curva JxV	44
4.3.7	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	44
4.3.8	Espectroscopia de Intensidade de Fotocorrente/Fotovoltagem Modulada (IMPS/VS)	45
4.3.9	Extração de Carga	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO ANODO NANOESTRUTURADO	47
5.1.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão	47
5.1.2	Difração de Raios-X (DRX)	48
5.1.3	Perfilometria	49
5.1.4	Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis	50
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO	51
5.2.1	Espectro de Absorção e Emissão de Fluorescência do BTDCVI	51
5.2.2	Espectros de Absorção dos Eletrólitos	52
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS SOLARES	54
5.3.1	Curva JxV	54
5.3.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	59
5.3.3	Espectroscopia de Intensidade de Fotocorrente ou Fotovoltagem modulada (IMPS ou IMVS)	61
5.3.4	Charge Extraction (CE)	66
5.4	PROPOSTA DE MECANISMO	69
5.4.1	Aditivo C₈MIM-I	69

5.4.2	Aditivo BTDCVI	71
6	CONCLUSÕES	73
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	75
	REFERÊNCIAS	76
	ANEXO A- TiO ₂ ANATASE EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2θ	82
	ANEXO B - TiO ₂ RUTILO EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2θ.....	83

1 INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea é marcada por um estilo de vida baseado no consumo de energia elétrica (KALYANASUNDARAM, 2010). No entanto, as fontes de energia elétrica podem advir de fontes não renováveis, de recursos finitos e de grande impacto ao meio ambiente, como os combustíveis fósseis (ALVES, 2019). Assim, há uma crescente conscientização global acerca da necessidade de encontrar recursos energéticos alternativos para atender às necessidades sociais com o mesmo objetivo: desenvolver dispositivos eficientes com baixo custo de desenvolvimento para captura, produção e estocagem de energia limpa (ČOLOVIĆ, VOLAVŠEK, *et al.*, 2019), (SUGATHAN, JOHN e SUDHAKAR, 2015). Dentre tais recursos energéticos, encontram-se em posição de destaque os dispositivos fotoeletroquímicos conhecidos por células solares sensibilizadas por corante (*Dye Sensitized Solar Cells* – DSSC) devido ao seu baixo custo, versatilidade de montagem e relativa alta conversão de fótons (GRÄTZEL, 2003).

Tentativas de desenvolver células fotoeletroquímicas sensibilizadas por corante datam desde 1887, onde os dispositivos alcançaram a ordem de 1% de eficiência de conversão (LEE e YANG, 2011). Os avanços ocorreram com O'Regan e Grätzel em 1991 (O'REGAN e GRÄTZEL, 1991) quando criaram o primeiro dispositivo DSSC. Michael Grätzel e colaboradores aperfeiçoaram as células fotoeletroquímicas com a introdução de um eletrodo constituído por um filme mesoporoso de nanopartículas de TiO₂, com elevada área superficial, o que promoveu um aumento da eficiência nos dispositivos para 7,1%.

As células solares DSSCs são compostas por quatro componentes principais: (i) anodo semiconductor, mesoporoso e nanoestruturado; (ii) catodo; (iii) eletrólito e (iv) corante sensibilizador. Neste sistema, a recombinação do par elétron/buraco é a principal causa da diminuição da eficiência de conversão (OKU, 2017). Assim, a literatura apresenta como o principal desafio para os dispositivos fotoeletroquímicos sensibilizados por corante a diminuição de reações de recombinação-(RICHHARIYA, KUMARA, *et al.*, 2017).

Assim, cátions são introduzidos ao eletrólito para rapidamente adsorverem na superfície do TiO₂ por forças eletrostáticas e afetarem significativamente o transporte de carga e/ou a recombinação de elétrons. *Mathwa et al.* mostrou que os íons de lítio atuam no aumento da corrente de curto circuito por promover uma

suavização no processo de transporte eletrônico na banda de condução do TiO_2 (MATHEWA, ANANDA, *et al.*, 2013). No entanto, promovem um deslocamento positivo da banda de condução do semicondutor devido ao seu tamanho, diminuindo o Potencial de Circuito Aberto da célula (V_{oc}). Para evitar este processo, autores introduziram a categoria de aditivos nitrogenados heterocíclicos a fim de promover o deslocamento da banda de condução do semicondutor para potenciais eletroquímicos mais negativos, aumentando o V_{oc} e diminuindo as reações de recombinação (JENA, MOHANTY, *et al.*, 2012), (KOPIDAKIS, NEALE e FRANK, 2006).

Avanços importantes ocorreram com a introdução de 4-*tert*-butil piridina (tBP) como aditivo aos eletrólitos de células DSSCs com um substancial aumento dos valores de V_{oc} (HARA, DAN-OH, *et al.*, 2004). No entanto, altos valores de V_{oc} comprometem a corrente de curto circuito pela maior dificuldade de injeção de elétrons. Assim, a literatura mostra a introdução de compostos alternativos para atuarem conjuntamente com a tBP e aumentarem a corrente de curto circuito, como é o caso do tiocianato de guanidina (ZHANG, HUANG, *et al.*, 2009). Porém, a aplicação de diversos compostos como aditivos aumenta o custo de produção do dispositivo DSSC, que vai de encontro ao seu principal objetivo: baixo custo de produção aliado a uma relativa alta conversão de fótons.

Desde então, estuda-se o efeito de aditivos nitrogenados na composição de eletrólitos para DSSC para aumentar a eficiência de conversão do dispositivo pelo balanceamento de valores entre V_{oc} e J_{sc} (densidade de corrente de curto circuito). Os pesquisadores *Gondane* e *Bhargava* mostraram a introdução do aditivo heterocíclico nitrogenado *8-Hydroxyquinoline* (8HQ) na composição de eletrólitos com o aumento do V_{oc} sem comprometimento da corrente, promovendo um aumento de eficiência de conversão em comparação à tBP (GONDANE e BHARGAVA, 2016).

Identificar a atuação dos compostos nitrogenados é crucial para entender como introduzir compostos adequados que melhorem a eficiência de conversão dos dispositivos. *Karthika et al.* mostrou que a maior quantidade de grupos doadores de elétrons nos aditivos utilizados melhora sua adsorção no TiO_2 e conseqüentemente aumentam a eficiência de conversão dos dispositivos solares (KARTHIKA, GANESAN, *et al.*, 2019). *Xiong et al.* mostrou, a partir de estudos teóricos, que a adsorção de moléculas heterocíclicas nitrogenadas ocorrem na superfície do eletrodo das DSSCs de forma estável a partir de ligações coordenadas dos pares de

elétrons do átomo de Nitrogênio, tal adsorção indica que as moléculas podem bloquear as reações de recombinação (XIONG, ZHENG, *et al.*, 2019). *Ramar et al.* introduziu *Poly(N-vinylcarbazole) (PVK)* como aditivo à composição eletrolítica e identificou o aumento do tempo de vida do elétron devido à diminuição das reações de recombinação (RAMAR, CHEN, *et al.*, 2018). *Song et al.* estudou o efeito do tamanho da cadeia de aditivos à base de cátion imidazol na performance das células DSSC (SONG, CHOI, *et al.*, 2019), concluindo que os cátions grandes são mais efetivos na diminuição das reações de recombinação com aumento do V_{oc} , apesar da mobilidade do triiodeto em solução diminuir.

Portanto, aliar uma estrutura molecular com grupos doadores de elétrons que adsorvam bem no TiO_2 em conjunto a uma adequada cadeia estrutural são importantes fatores para uma boa atuação dos compostos nitrogenados como aditivos aos eletrólitos. Assim, neste trabalho aplicaremos dois aditivos nitrogenados heterocíclicos à composição eletrolítica. Um líquido iônico comercial modificado, denominado C_8MIM-I , que apresenta uma cadeia carbônica saturada (8 carbonos) ligada ao anel imidazol, com grande capacidade de mobilidade para maior adsorção. E um segundo líquido iônico que foi desenvolvido em parceria com a UnB, denominado BTDCVI. Este composto apresenta uma cadeia estrutural mais rígida ligada a um anel imidazol e apresenta propriedades fluorescentes. Assim, neste trabalho avaliaremos o efeito dos dois aditivos no desempenho do dispositivo e descreveremos os seus prováveis mecanismos de atuação.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de células solares com nanopartículas de óxido de Titânio (TiO_2) sensibilizadas com corante para estudar os efeitos da aplicação de novos aditivos ao eletrólito na performance do dispositivo fotoeletroquímico, bem como a sua proposta de mecanismo de atuação.

2.1.1 Objetivos Específicos

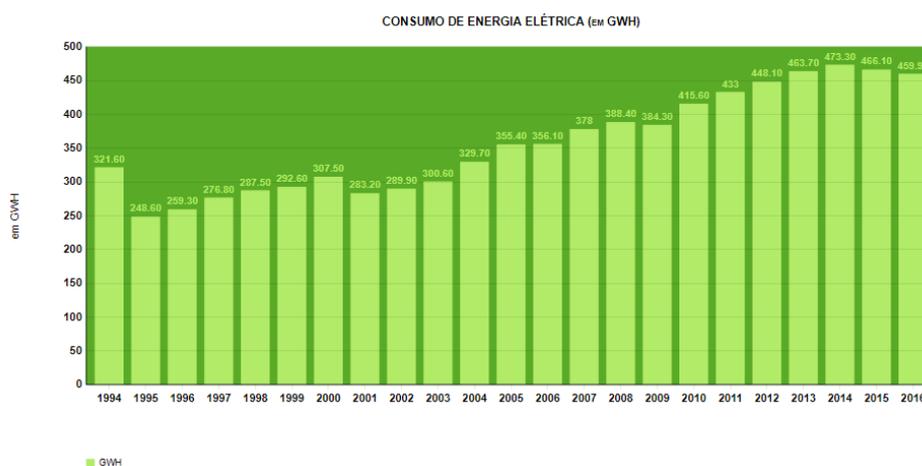
- Otimizar a técnica de confecção de células solares sensibilizadas por corante;
- Desenvolvimento de eletrólitos com composição adequada de aditivos para o sistema bifuncional (par redox e captador de buracos);
- Compreensão e realização de técnicas para caracterização do anodo-corante do dispositivo solar por MET, Perfilometria, DRX e Reflectância Difusa UV-Vis;
- Realização de espectroscopia de absorção e de fluorescência do aditivo;
- Compreensão e realização de técnicas eletroquímicas de curva JxV, EIE, IMPS/IMVS e Extração de Carga para caracterização do efeito dos aditivos presentes no eletrólito para avaliação de performance do dispositivo solar;
- Proposta de mecanismo de atuação dos aditivos $\text{C}_8\text{MIM-I}$ e BTDCVI .

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 DESENVOLVIMENTO ENERGÉTICO SUSTENTÁVEL

Atualmente a energia é um ingrediente importante que determina o desenvolvimento tecnológico da sociedade (GOLDEMBERG e LUCO, 2007). Segundo Goldemberg, o consumo de energia elétrica tem crescido 4,6% por ano desde 1970 até 1998, duplicando-se a cada 15 anos e acompanhando de perto o crescimento do produto interno bruto (GOLDEMBERG e LUCO, 2007). É assumido, ainda, que com o crescimento populacional e da demanda energética, em 2050 o consumo energético irá, ao menos, dobrar em relação aos anos 2000 (MCEVOY, MARKVART e CASTÑER, 2012). O gráfico da **Figura 1** mostra o crescimento do consumo de energia elétrica no Brasil de forma quase contínua (BRESSAN, 2019).

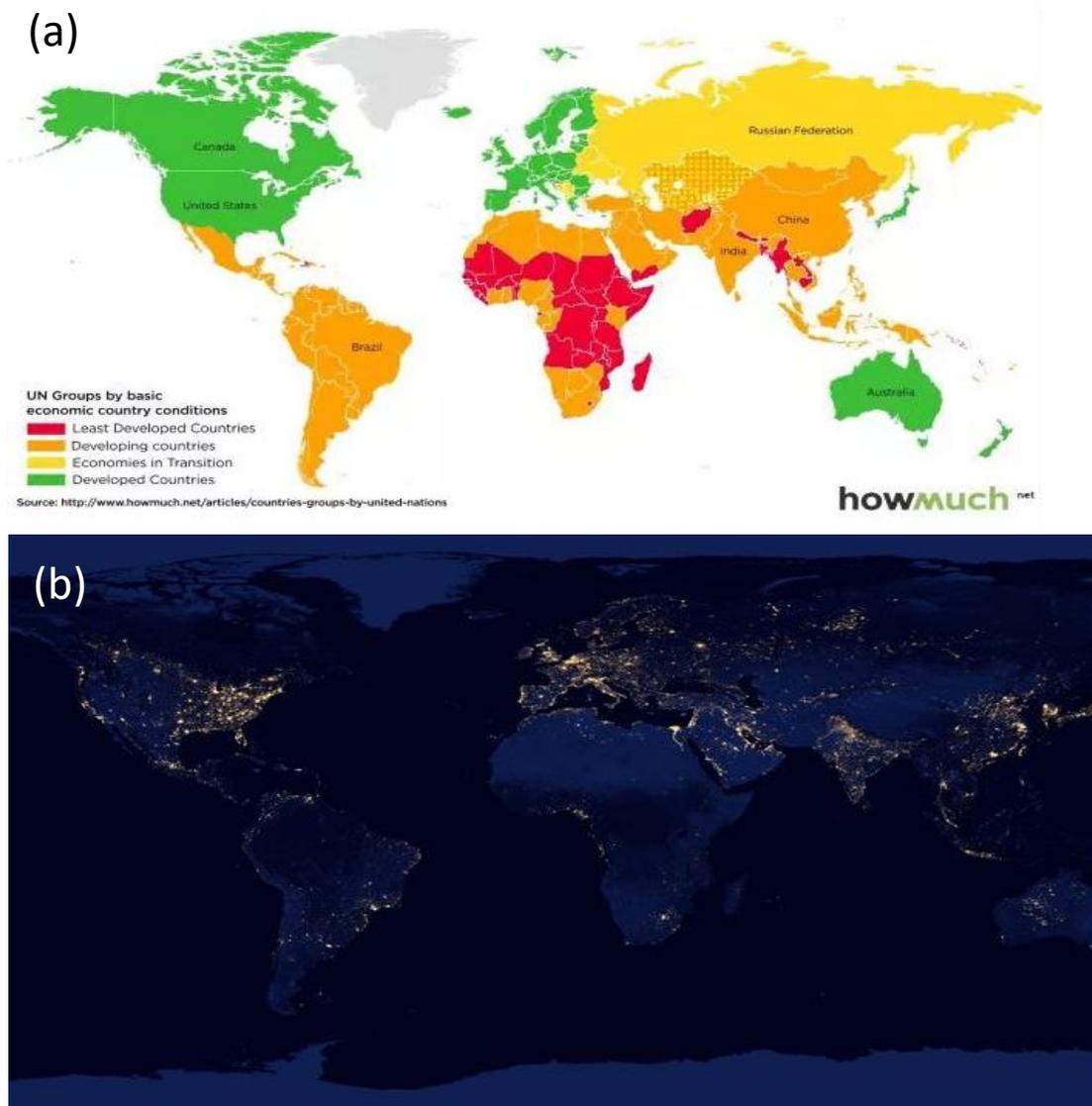
Figura 1 – Consumo de energia elétrica no Brasil.



Fonte: Bressan, 2019.

Além disso, outros autores também acreditam que a qualidade e a capacidade de produção de energia de um determinado local indicam o grau de desenvolvimento da região (ALVES, 2019). Assim, países com maiores rendas geralmente possuem maior poder de consumo energético. A **Figura 2** (a) mostra o mapa de desenvolvimento dos países (CALEIRO, 2016) e (b) o mapa *Múndi* à noite (IG, 2012), indicando, que de fato, as regiões mais desenvolvidas economicamente estão associadas às regiões de maior consumo energético.

Figura 2 – (a) Mapa de desenvolvimento econômico mundial e (b) mapa mundi à noite.



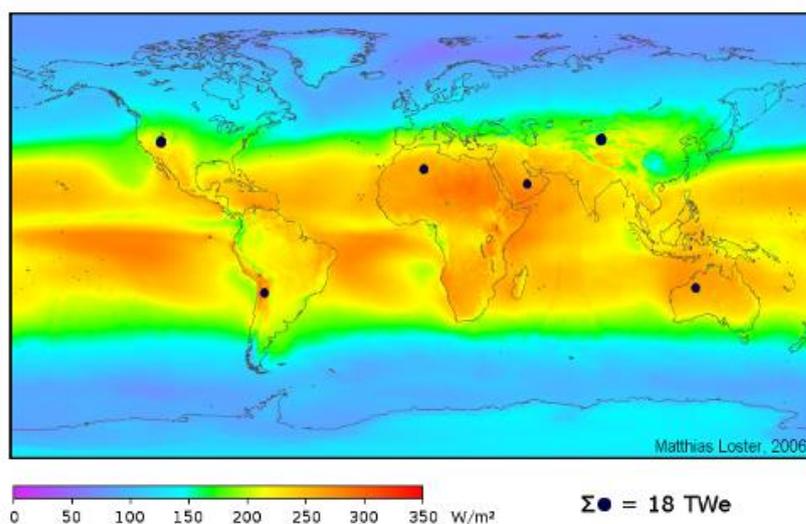
Fonte: IG, 2012 e Caleiro 2016.

No entanto, as fontes de energia elétrica podem advir de fontes não renováveis e recursos finitos, como os combustíveis fósseis (ALVES, 2019). Além desta limitação, eles trazem consigo um grande impacto ao meio ambiente. Assim, há uma crescente conscientização global acerca da necessidade de encontrar recursos energéticos alternativos para atender às necessidades sociais (SUGATHAN, JOHN e SUDHAKAR, 2015).

Dentre tais recursos energéticos, encontram-se em posição de destaque os dispositivos geradores de energia elétrica a partir de energia solar, ou células solares. Esta posição de destaque se deve, pois, a incidência de raios solares tanto no Brasil, quanto no mundo, é acentuadamente marcante e capaz de produzir toda

energia elétrica necessária e consumida no mundo (LOSTER, 2010). A captação de energia solar com células de apenas 8% de eficiência de conversão, instaladas nas regiões amarela e vermelha do mapa (**Figura 3**), seriam necessárias para produzir, em média, 18 TW de energia elétrica (LOSTER, 2010). Ainda, segundo *Loster 2010*, este valor é mais do que a energia total produzida por todas as fontes de energia primária, incluindo carvão, petróleo, gás, energia nuclear e hidrelétrica.

Figura 3 – Intensidade de luz solar sobre o mapa mundi.



Fonte: Loster, 2010.

No entanto, esta tecnologia atualmente possui alto custo de fabricação e esta é a razão apontada como principal dificuldade para a sua ampla aplicação. Sendo assim, as células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) têm surgido como alternativa econômica. As células DSSCs oferecem um baixo custo de fabricação aliado a uma eficiência de conversão energética relativamente alta, de aproximadamente 11% (ITO, MURAKAMI, *et al.*, 2008). Além do baixo custo, a grande vantagem é a sua versatilidade de montagem. Estes painéis solares podem ser projetados em chapas flexíveis e de baixo custo, possibilitando sua aplicação como revestimentos em janelas de vidro ou telhados para fornecer energia elétrica a residências e empresas (O'REGAN e GRÄTZEL, 1991). Portanto, tais células solares são de grande relevância para a solução do consumo energético mundial e sustentável.

3.2 EFEITO FOTOVOLTAICO E FOTOELETROQUÍMICO

O efeito fotovoltaico foi descoberto em 1839 em um experimento realizado por Edmond Becquerel (CHUA, 2016). Ele mostrou que quando luz incide sobre uma solução ácida de cloreto de prata, com contatos elétricos em eletrodo de platina, os sais de cloreto de prata mudam de cor dando origem a uma diferença de potencial entre os eletrodos.

O princípio do efeito fotovoltaico é baseado na incidência de radiação eletromagnética sobre uma junção do tipo PN (OKU, 2017). Esta radiação precisa apresentar energia igual ou maior que a energia dos componentes formadores da junção PN. Se isto ocorre, há uma formação de par elétron/buraco na junção, que por influência de campos elétricos formados são separados para lados opostos. Esta movimentação eletrônica permite a conversão de energia eletromagnética em energia elétrica (HONSBURG e BOWDEN).

O princípio fotovoltaico é o embasamento para as células solares da primeira geração, ou células de silício. No entanto, esta categoria de células solares apresenta um alto custo de fabricação devido à complexidade dos materiais que formam a junção PN. Surge, então, uma nova categoria de células solares de baixo custo baseadas em um efeito, que é similar, mas não idêntico, ao efeito fotovoltaico: o efeito fotoeletroquímico.

O princípio básico do efeito fotoeletroquímico consiste na absorção de radiação eletromagnética, que é transformada em energia química e, por fim, em energia elétrica. Sua base fundamental está associada aos níveis de energia dos elementos participantes do sistema. Este efeito, por exemplo, está presente na categoria de células sensibilizadas por corante (ou *Dye Sensitized Solar Cells* – DSSC).

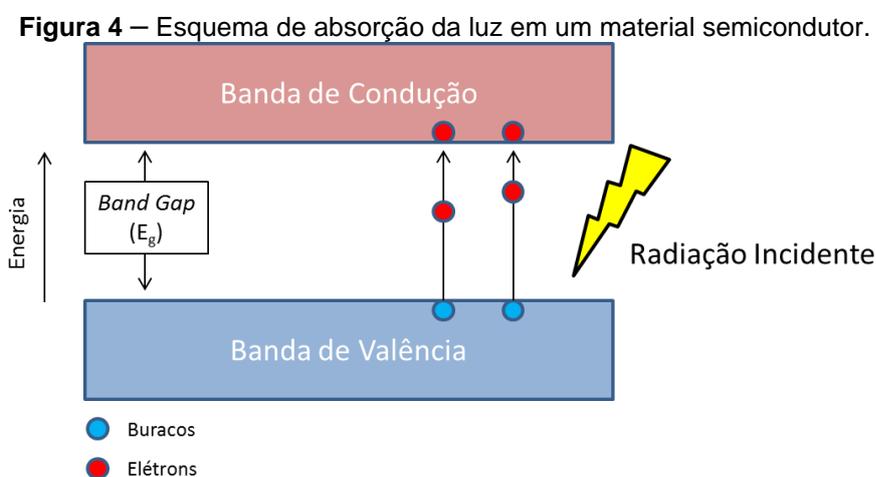
3.3 EXCITAÇÃO DOS SEMICONDUTORES E O PROCESSO DE SENSIBILIZAÇÃO

As células solares em geral, bem como as DSSCs, são formadas por materiais semicondutores. Estes materiais apresentam propriedades intermediárias entre os condutores e os isolantes, ou seja, a banda de condução e a banda de valência do semicondutor se apresentam em posições intermediárias às bandas destes materiais citados. Assim, os semicondutores utilizam desta propriedade para gerar

energia elétrica a partir da absorção de radiação eletromagnética e separação do par elétron-buraco (OKU, 2017).

Os principais parâmetros para os semicondutores são a energia de bandas (*bandgaps*, E_g) e o seu nível de Fermi. Os elétrons podem existir tanto para a banda de condução, quanto para a banda de valência, e a diferença de energia entre estes dois níveis é o que é conhecido por *bandgap* (MCEVOY, MARKVART e CASTÑER, 2012)

Quando há radiação incidente em um semicondutor, cujo valor de energia ultrapassa a energia do E_g , ocorre o processo de absorção de fótons. O campo elétrico da luz incidente conduz uma polarização no material que promove aos elétrons da banda de valência uma excitação para a banda de condução (ARCHER e NOZIK, 2003). Neste instante, buracos são gerados devido à excitação dos elétrons, assim corrente elétrica pode ser gerada pela movimentação dos elétrons e buracos pela estrutura. A **Figura 4** mostra o esquema do processo de absorção e excitação eletrônica em um material semicondutor.



Fonte: Adaptado OKU 2017.

O semicondutor utilizado nas DSSCs deve ter E_g capaz de absorver a maior parte da luz visível. Desta forma, os semicondutores com E_g na faixa de 1,1 e 1,7 eV são os mais adequados para se obter processos de conversão mais eficientes. No entanto, o baixo custo é um parâmetro fundamental para aplicação de um semicondutor, e por isso, o TiO_2 apresenta ampla utilização nas DSSCs, apesar de

apresentar o *bandgap* na faixa de 3,2 e 3,0 eV para a fase anatase e rutilo, respectivamente.

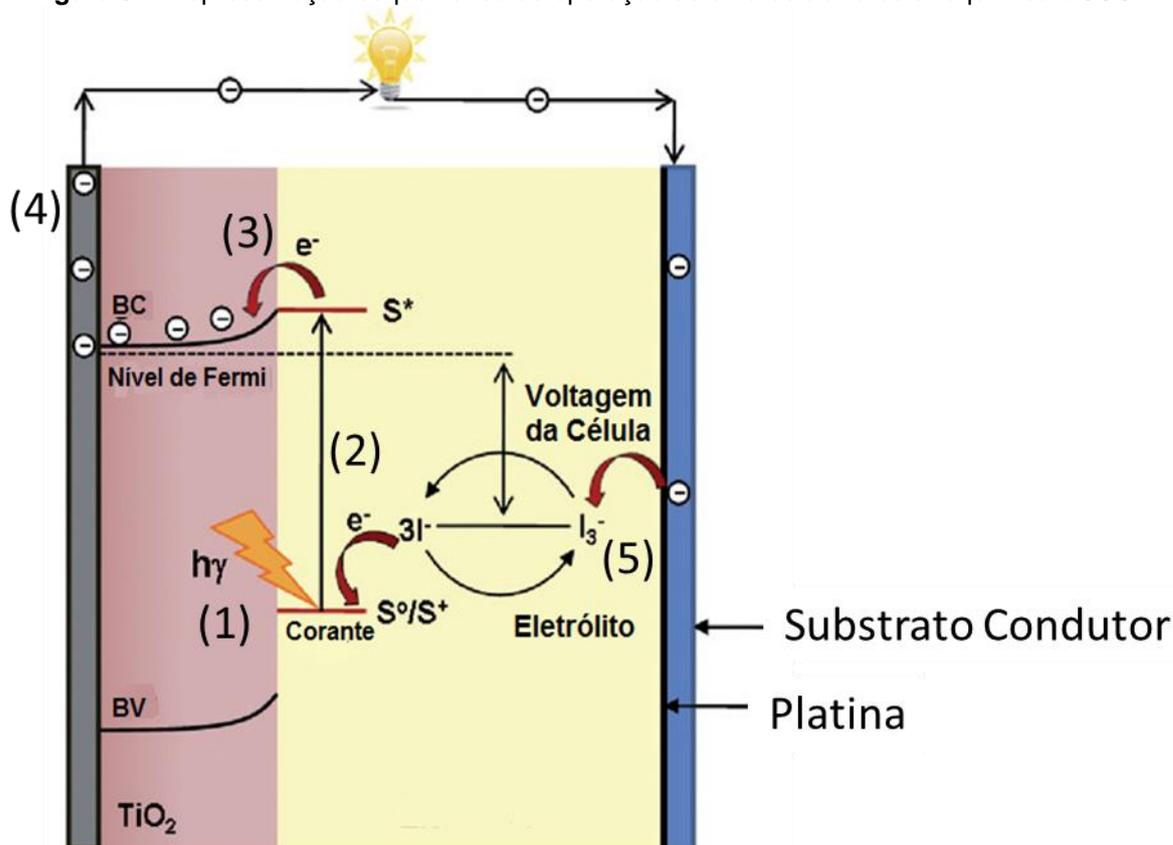
Assim, para aumentar a efetiva absorção do TiO₂, são utilizados corantes sensibilizadores, que são capazes de promover uma absorção eficiente de radiação visível e próxima de infravermelho (IR), bem como de transportar portadores de carga fotogerados para a banda de condução do semiconductor (KOZYTSKIY, STROYUK, *et al.*, 2017).

Os compostos sensibilizadores precisam estabelecer uma forte ligação (covalente) com a superfície do semiconductor para que os processos de injeção eletrônica sejam mais rápidos. Pois, a fotossensibilização, em geral, ocorre através da transferência eletrônica do estado fundamental do corante (HOMO) para o estado excitado (LUMO) e este, por injeção, passa para a banda de condução do semiconductor (KALYANASUNDARAM, 2010). Todo este processo promove ao corante um estado de oxidação.

3.4 CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE (*DYE SENSITIZED SOLAR CELLS - DSSCS*)

A representação esquemática do princípio de operação de uma célula solar sensibilizada por corante está ilustrada na **Figura 5**. O primeiro componente do sistema é composto por um filme de óxido semiconductor mesoporoso e nanocristalino (TiO₂, por exemplo) depositado sobre um substrato condutor. Ao filme nanoestruturado é adsorvido uma monocamada do segundo componente, o corante sensibilizador, cujo papel é de absorção de radiação incidente no IR e no Visível e transferência de elétrons para o semiconductor. Este processo promovido pelo corante ocorre pela (1) fotoexcitação de seus elétrons do nível HOMO para o nível LUMO (2) e transferência de carga para a banda de condução (BC) do semiconductor (3).

Figura 5 – Representação esquemática de operação de uma célula fotoeletroquímica DSSC.



Fonte: Adaptado ROY, KIM *et al.* 2010.

A fotoinjeção dos elétrons do corante na BC do semiconductor leva o corante do estado excitado (S^*) a um estado oxidado (S^+). Os elétrons da BC são atraídos para um circuito externo (4) devido à capacidade redutora do catodo (platina, por exemplo). Os elétrons presentes no catodo agem na (5) redução do mediador redox (I^-/I_3^- , por exemplo) do eletrólito. Assim, os íons do mediador redox do eletrólito reduzido são atraídos pelas forças eletrostáticas dos sítios de oxidação do corante, e o mediador redox leva o corante do estado oxidado (S^+) para o estado fundamental (S^0). Desta forma, um ciclo de geração de elétrons e regeneração dos componentes das células DSSCs é promovido, tornando-o um sistema cíclico e contínuo, enquanto houver radiação incidente.

Sendo assim, os principais desafios encontrados nas células DSSC ocorrem em evitar os processos de recombinação eletrônica. Ou seja, os casos em que os elétrons fotoexcitados pelo corante não completam o percurso de deslocamento para o catodo, pois são roubados por outros componentes da célula: o corante oxidado ou o triodeto presente no eletrólito, como ilustrado na **Figura 6**. Isto é, o

corante fotoexcitado eleva seus elétrons do seu nível HOMO (1) para o nível LUMO (2); os elétrons, por sua vez, são direcionados para banda de condução do semiconductor (3); na banda de condução do semiconductor, os elétrons ao contrário de se direcionarem para o substrato condutor (4) e alcançar o circuito externo, recombinam-se com o corante oxidado (5) ou com o íon transportador de buracos do eletrólito, o triiodeto (6). As reações eletroquímicas citadas neste texto de fotoexcitação, fotoinjeção, regeneração do corante, regeneração do eletrólito, além das reações de perda eletrônica (recombinação) estão detalhadas abaixo.

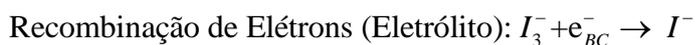
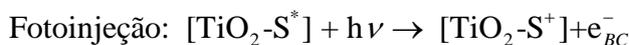
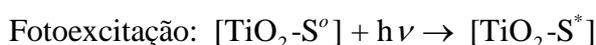
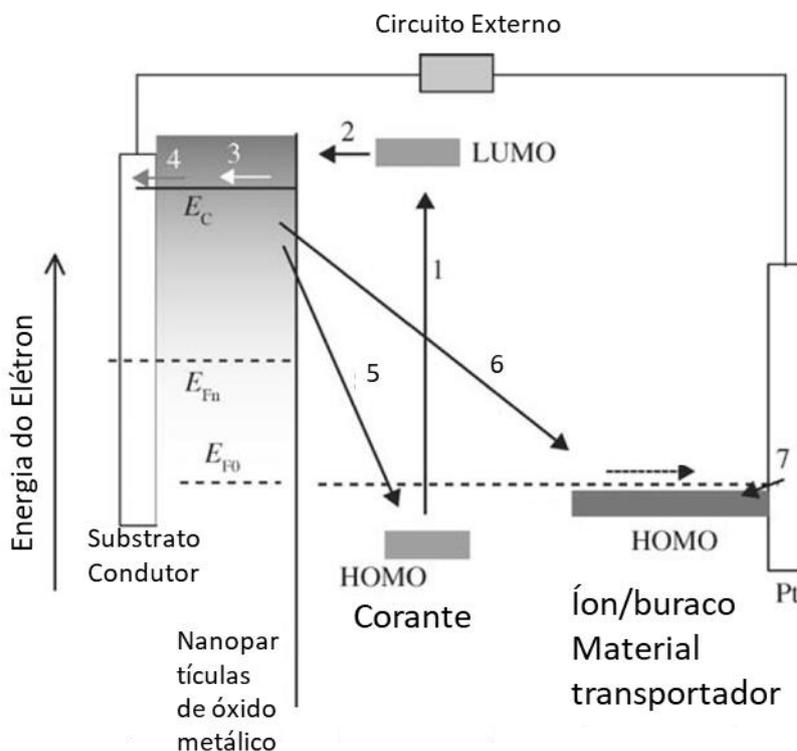


Figura 6 – Processos de recombinação eletrônica nas células DSSCs.



Fonte: Adaptado KALYANASUNDARAM 2010.

3.5 ELETRÓLITOS E OS MEDIADORES REDOX DA DSSC

Os eletrólitos utilizados nas DSSC são classificados segundo o seu estado físico em eletrólitos líquidos, quase sólidos (gel) ou sólidos (YEN, CHOU, *et al.*, 2012). Os eletrólitos líquidos foram os primeiros a serem utilizados, no entanto a utilização destes eletrólitos apresenta como desvantagens os problemas de vedação do dispositivo, volatilidade e toxicidade. Neste sentido, esforços no desenvolvimento de eletrólitos no estado sólido ou quase sólido (gel) vêm sendo intensamente realizados (LEE, CHEN e HO, 2011), como, por exemplo, a adição de amido e agar-agar para tornar o eletrólito gel. Além disso, estudos são realizados para promover o aumento da eficiência das células DSSCs a partir de modificações na composição destes eletrólitos. A introdução de aditivos são algumas das modificações realizadas aos eletrólitos para evitar efeitos de recombinação devido à proteção do semicondutor com compostos de cadeia estrutural grande; bem como para aumentar a condutividade iônica e os valores do potencial de circuito aberto (V_{oc}) ou da fotocorrente gerada (I_{sc}).

Os mediadores redox, por sua vez, desempenham um papel importante dentro dos eletrólitos, pois funciona como meio para transferência de elétrons do contra eletrodo para o corante oxidado. Este processo de transferência pode afetar diretamente o transporte interno de carga, bem como a regeneração do corante e a recombinação de elétrons. Desta maneira, a solubilidade e a mobilidade iônica do par redox no meio são consideradas cruciais para um efetivo eletrólito redox (YEN, CHOU, *et al.*, 2012). Porém, uma limitação significativa para as células DSSCs tem sido o baixo número de opções de par redox para atuarem dentro dos eletrólitos. Apesar dos avanços na área, o par redox I^-/I_3^- ainda é um dos que apresenta melhor desempenho na célula até o momento (WANG., ZAKEERUDDIN, *et al.*, 2004), mesmo apresentando desvantagens como a absorção de luz visível a 430 nm, corrosão do contraeletrodo de metal nobre (por exemplo, Pt, Au) e um limite de V_{oc} de 0,9 V (YEN, CHOU, *et al.*, 2012).

3.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS CÉLULAS DSSC

3.6.1 Curva $J \times V$

As curvas eletroquímicas $J \times V$ fornecem informações para a identificação de desempenho dos dispositivos fotoeletroquímicos DSSCs. A performance destas células solares é designada pelos parâmetros: potencial de circuito aberto (V_{oc}); corrente de curto circuito (I_{sc}) ou densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), cuja área do semicondutor é levada em consideração; fator de forma (FF); e eficiência da célula solar (η). A Equação 1 e a Equação 2 ilustram o cálculo de FF e η . Onde $I_{máx}$ e $V_{máx}$ são as máximas correntes e voltagens alcançadas pela célula, respectivamente, e P_{in} é a intensidade da radiação incidente.

$$\text{Equação 1} \quad FF = \frac{I_{máx} \times V_{máx}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

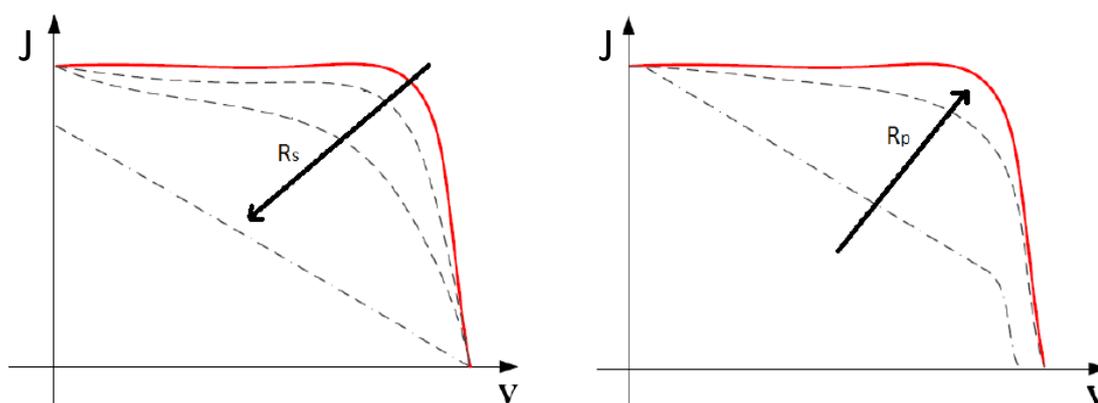
$$\text{Equação 2} \quad \eta = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{inc}}$$

O potencial de circuito aberto (V_{oc}), ou também denominado “diferença de potencial da célula”, corresponde à máxima voltagem alcançada pela célula solar quando a corrente é zero. Nesta condição todos os elétrons que são fotoinjetados pelo corante se direcionam para os centros de recombinação eletrônica. Genericamente o V_{oc} é associado à diferença entre o nível de Fermi do elétron no semicondutor e o potencial redox do eletrólito (THAVASI, RENUGOPALAKRISHNAN, *et al.*, 2008). Por outro lado, a corrente de curto circuito (I_{sc}) é a maior corrente possível fornecida pela célula quando o V_{oc} é zero, ou seja, a corrente de curto circuito está associada às condições de mínima resistência ao fluxo eletrônico.

A curva $J \times V$ também contribui com informações qualitativas sobre os processos de resistência ao transporte eletrônico, que podem ser obtidas a partir da observação do comportamento do gráfico gerado pela análise (SEQUEIRA, 2012). A **Figura 7** mostra o efeito de dois tipos de resistência associados ao transporte eletrônico em células solares: resistências em série e em paralelo. A resistência em série está associada aos contatos do substrato condutor FTO (*Fluorine Doped Tin*

Oxide) e Platina, que influencia no valor do FF e da $J_{\text{máx}}$ alcançado pelo dispositivo, portanto ela deve ser minimizada (SEQUEIRA, 2012). Já a resistência em paralelo, por sua vez, está associada às fugas de corrente através das interfaces acumuladoras de carga e ocorre devido aos diferentes mecanismos de recombinação eletrônica existentes no dispositivo solar (SEQUEIRA, 2012).

Figura 7 – Ilustração qualitativa da influência das resistências em série (esquerda) e em paralelo (direita) na curva $J \times V$ de uma célula solar.



Fonte: Serqueira, 2012.

3.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

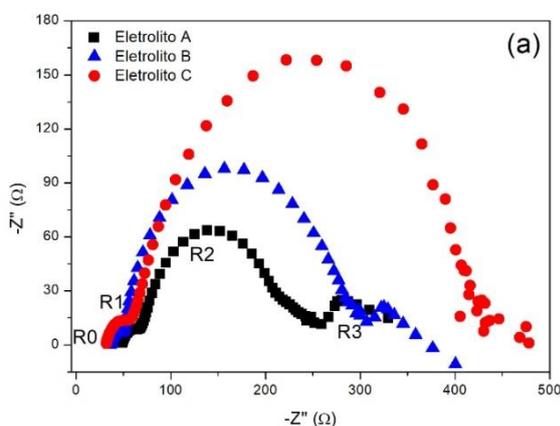
Informações sobre os eventos de transferência de carga em células fotoeletroquímicas sensibilizadas por corante podem ser obtidas a partir de análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Assim, todos os componentes eletroquímicos da célula (contraeletrodo, o conjunto TiO_2 -corante e o eletrólito) são considerados como barreiras que podem ser representadas em termos de impedância eletroquímica, ou seja, representado a partir da medida da capacidade de resposta de um circuito elétrico percorrido pela passagem de uma voltagem alternada em função da frequência (WANG, JACQUES-E, *et al.*, 2005).

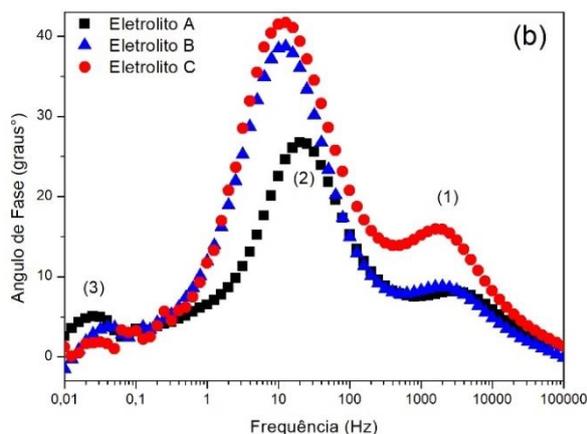
As transferências de carga em uma célula fotoeletroquímica sensibilizada por corante são eventualmente regidas pela difusão de reagentes ou produtos (RHEE e KWON, 2011). A atração de íons pelas cargas superficiais acumuladas no anodo ou catodo ocorre através de interações químicas ou forças de Coulomb. Desta forma, nas interfaces anodo/eletrólito e catodo/eletrólito é formada uma dupla camada elétrica (RHEE e KWON, 2011) e portadores de carga podem ser armazenados

nesta dupla camada, podendo o acúmulo de carga ser representado por um capacitor.

O gráfico de impedância (**Figura 8**) pode ser expresso como curva *Nyquist* (a) ou curva *Bode* (b). A curva *Nyquist* fornece uma combinação da capacitância (eixo das ordenadas) com a resistência à transferência dos elétrons (eixo das abscissas) para cada interface de transferência de carga do sistema (KALYANASUNDARAM, 2010). Assim, na curva *Nyquist* são gerados três semicírculos para o dispositivo DSSC, todos associados aos processos de transferência de carga: Pt|eletrólito (R1), TiO₂|eletrólito (R2), difusão de I⁻/I₃⁻ no eletrólito (R3). Além destas, a resistência para o início da formação dos semicírculos é associada ao transporte eletrônico pelo substrato condutor FTO (R0), que não acumula cargas, e, desta forma, não há o aparecimento de semicírculo. Assim, quando lidamos com células simétricas FTO_{Pt}|eletrólito|FTO_{Pt} observamos a existência de apenas dois semicírculos, uma vez que o TiO₂ não está presente.

Figura 8 – Gráfico (a) Nyquist e (b) Bode de impedância eletroquímica de células fotoeletroquímicas DSSCs.





Fonte: Autoria própria.

A curva *Bode* fornece informações do ângulo de fase (eixo das ordenadas) e da frequência de ocorrência dos eventos dentro do sistema (eixo das abscissas). A região correspondente às altas frequências (1000-10000 Hz) na curva *Bode*, representado por (1), está associada às reações de troca eletrônica que ocorrem no contraeletrodo, envolvendo o par redox I_3^-/I^- . A representação (2) está relacionada à gama de frequências intermediárias (10-100 Hz) que depende das propriedades de transporte de elétrons do filme de TiO_2 e às reações de recombinação na interface TiO_2 /eletrólito. O terceiro arco, representado por (3) a baixas frequências (0,01-1 Hz), está relacionado com as propriedades de difusão do I_3^- no eletrólito (RHEE e KWON, 2011), (WANG, JACQUES-E, *et al.*, 2005). Neste caso, a baixa concentração do I_3^- permite que o triiodeto se difunda mais rapidamente do que se forma. Consequentemente, o I^- contribui pouco para a difusão global do sistema (WANG, JACQUES-E, *et al.*, 2005).

3.6.3 Espectroscopia de Fotocorrente e Fotovoltagem Moduladas (IMPS/VS)

As técnicas de IMPS e IMVS (*Intensity-Modulated Photocurrent/Photovoltage Spectroscopy*) permitem a determinação de tempo constante para respostas de fotocorrente ou fotovoltagem geradas no dispositivo fotoeletroquímico em dependência da frequência. Em resposta à análise, o dispositivo fornece informações sobre os mecanismos de transportes eletrônicos em conjunto ao tempo de transporte de elétrons, bem como o tempo de vida dos elétrons na rede cristalina do semicondutor (ou tempo de recombinação) (HALME, 2011). Ambas as técnicas

são feitas a partir da variação na frequência de luz incidente sobre os dispositivos. Para o IMPS, o sistema responde à fotocorrente gerada, enquanto para o IMVS a resposta é a fotovoltagem.

A medida de IMPS é realizada em condições de curto circuito para as células sensibilizadas por corante, a tensão aplicada é nula e o dispositivo se encontra submetido a condições de mínima resistência ao fluxo eletrônico (THAVASI, RENUGOPALAKRISHNAN, *et al.*, 2008). Assim, a vida útil do elétron é assumida ser muito maior que o tempo de transporte de elétrons e a resposta da fotocorrente medida é quase igual ao tempo de transporte. Em contraposição, a medida de IMVS ocorre em condições de circuito aberto, ou seja, para valores de tensão atingidos quando não há geração de corrente no dispositivo (PASCOE, HUANG, *et al.*, 2014). Neste caso, todos os elétrons injetados pelo corante sensibilizado são transferidos para os centros de recombinação (BAILES, CAMERON, *et al.*, 2005).

A curva *Nyquist* do IMPS relaciona a componente imaginária da fotocorrente gerada no sistema com sua componente real. O comportamento do gráfico de percorrer todo o quadrante imaginário negativo e real positivo até chegar a zero, para altas frequências, pode ser entendido em termos do tempo de transporte que, por sua vez, é controlado pela difusão necessária para os transportadores de cargas alcançarem o substrato. O diâmetro dos semicírculos formados ilustra o processo que promove o desaparecimento dos elétrons da rede semicondutora, seja por extração para o circuito externo, ou por recombinação (DICARMINE e SEMENIKHIN, 2008). Assim, para o IMPS, a formação de um único semicírculo indica a existência de apenas um sistema de transporte de elétrons.

A análise de IMPS pode também ser fornecida em função da componente imaginária da fotocorrente gerada com a frequência (f_{trans}) de oscilação da luz incidente, permitindo o cálculo do tempo de transporte eletrônico (τ_{trans}) pela relação abaixo (GAO, WISE, *et al.*, 2016) (YANG e WANG, 2015):

Equação 3
$$\tau_{trans} = \frac{1}{2\pi f_{trans}}$$

De forma similar à curva de IMPS, os dados de IMVS são fornecidos como curva *Nyquist* ou em função da fotovoltagem imaginária com a frequência de oscilação da luz incidente. O gráfico IMVS fornece informações acerca dos

processos de recombinação eletrônica, permitindo calcular do tempo de recombinação (τ_{rec}) pela relação com a frequência de recombinação (f_{rec}) seguindo a relação abaixo (YANG e WANG, 2015):

$$\text{Equação 4} \quad \tau_{rec} = \frac{1}{2\pi f_{rec}}$$

A eficiência de captação de elétrons (η_{col}) pelo anodo no dispositivo solar pode ser calculada pela relação apresentada na Equação 5 entre os tempos de transporte e de recombinação eletrônica (YANG e WANG, 2015).

$$\text{Equação 5} \quad \eta_{col} = 1 - \frac{\tau_{trans}}{\tau_{rec}}$$

Outro importante parâmetro que pode ser definido é o coeficiente de difusão eletrônica (D_e). Para baixos potenciais, o transporte eletrônico é restringido pela difusão no anodo da célula com o filme de TiO_2 de espessura d . Neste caso, a recombinação eletrônica pode ser completamente ignorada e apenas o tempo de transporte importa (KALYANASUNDARAM, 2010). Assim, o coeficiente de difusão eletrônica é estimado seguindo a relação:

$$\text{Equação 6} \quad D_e = \frac{d^2}{2,35 \times \tau_{trans}}$$

Para altos potenciais, a recombinação eletrônica tem um papel mais importante. Ocorre competição entre o transporte eletrônico e os processos de recombinação. Conseqüentemente o efetivo comprimento de difusão eletrônico (L_d) se torna menor e pode ser calculado pela relação entre o coeficiente de difusão eletrônica e do tempo de recombinação (τ_{rec}) (KALYANASUNDARAM, 2010), (THAVASI, RENUGOPALAKRISHNAN, *et al.*, 2008):

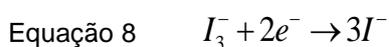
$$\text{Equação 7} \quad L_d = \sqrt{D_e \times \tau_{rec}}$$

3.6.4 Extração de Carga (CE)

O ensaio de extração de carga (*charge extraction*) fornece informações sobre a quantidade de carga armazenada na célula em condições operacionais e sobre a cinética das reações de recombinação (BARNES, MIETTUNEN, *et al.*, 2013). Para tanto, a obtenção das informações mencionadas é realizada a partir da aplicação de múltiplas etapas. Isto é, inicialmente a luz é desligada e o potencial ajustado para 0 V por dois segundos a fim de promover o descarregamento da célula; sob aplicação de 0 V, a distância entre o nível de Fermi do semiconductor e o potencial de redução do eletrólito na célula solar é o menor possível. Ou seja, os elétrons da banda de condução são recombinados com o eletrólito, garantindo o completo descarregamento da célula solar.

Em seguida a luz é ligada e a fotovoltagem da célula rapidamente alcança um valor estacionário de estado, que depende da intensidade da luz incidente (PETER, DUFFY e WANG, 2002). Assim, o potencial é trazido novamente para o V_{oc} , o que garante com que todos os elétrons fotogerados pelo corante se encontrem nos centros de recombinação eletrônica.

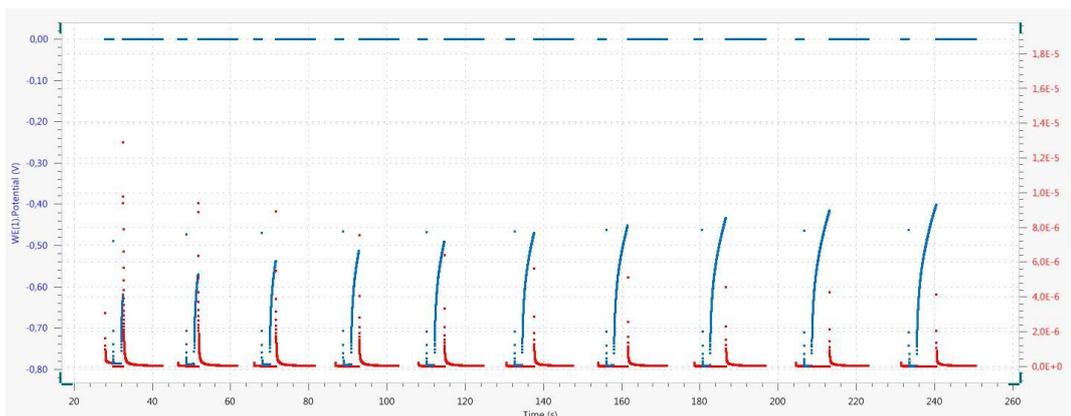
A luz, então, é desligada, o que faz com que nenhuma carga mais seja fotogerada e a fotovoltagem da célula decai em circuito aberto como consequência da reação dos elétrons fotogerados com o I_3^- do eletrólito (Equação 8) (DUFFY, PETER, *et al.*, 2000). Após um determinado tempo de decaimento, a célula é colocada em curto circuito (aplicação de potencial 0 V). Ou seja, se encontra em condições em que a máxima corrente é observada na célula sem a presença de luz.



Quando a célula é trocada do modo de circuito aberto (V_{oc}) para curto circuito (0 V), durante um ciclo de decaimento de voltagem, uma corrente transiente é observada (DUFFY, PETER, *et al.*, 2000). A

Figura 9 ilustra a aplicação dos potenciais citados e o decaimento de fotovoltagem (azul), bem como a corrente transiente (vermelho), observados na célula solar em dependência do tempo.

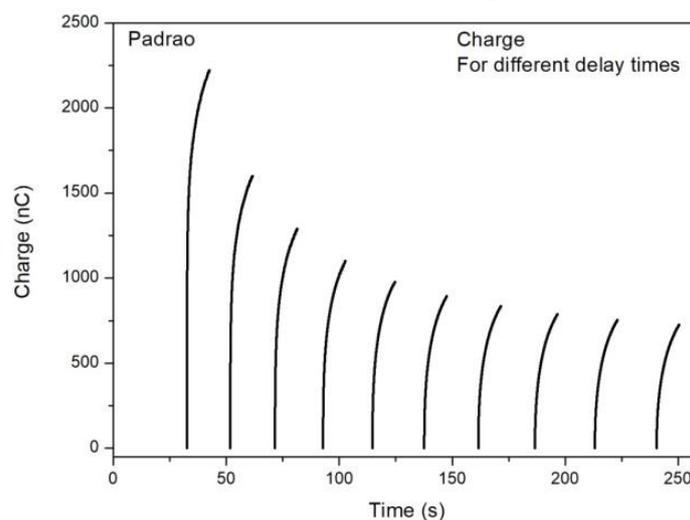
Figura 9 – Curva de Extração de Carga obtida.



Fonte: Autoria própria.

A **Figura 10** ilustra a família de cargas transientes para diferentes tempos de decaimento. Como a quantidade de interesse é a quantidade de carga extraída do dispositivo, o valor é obtido pela integral da corrente transiente. Assim, o valor da carga extraída, ou seja, não recombinada, no início do passo é extrapolado via regressão linear da curva carga transiente vs. tempo e é ilustrada na **Figura 10**.

Figura 10 – Família de cargas transientes para diferentes tempos de decaimento obtidos pela curva de Extração de Carga.



Fonte: Autoria própria.

Como as etapas citadas são repetidas para maiores tempos de decaimento, ou seja, diversos ciclos; a cada repetição, uma regressão linear é efetuada e um ponto de carga extraída em relação ao tempo de decaimento desenhado, plotando-se o gráfico de carga extraída vs. tempo de decaimento (**Figura 27**) (PETER, DUFFY e WANG, 2002).

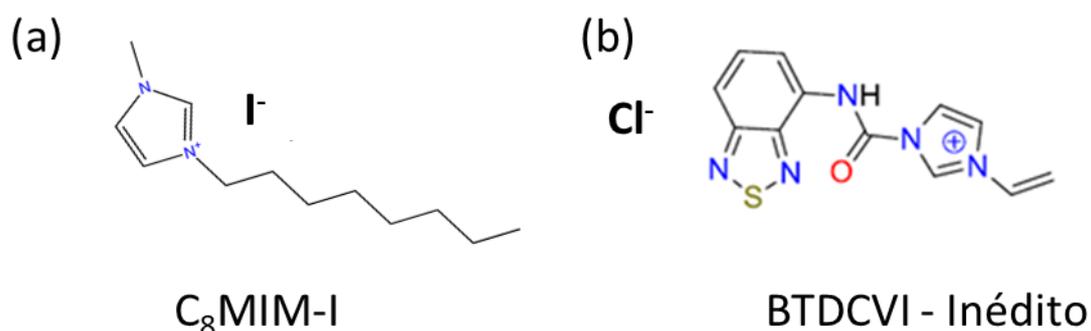
4 METODOLOGIA

Nesta seção explicitaremos as características estruturais dos aditivos aplicados ao eletrólito dos dispositivos solares. Além disso, descreveremos a metodologia de confecção dos dispositivos solares sensibilizados por corante. Em seguida, abordaremos as informações utilizadas na caracterização das nanopartículas de TiO_2 e do filme depositado no anodo. Os eletrólitos e aditivo foram caracterizados por espectroscopia de absorção e emissão de luz, respectivamente, cujos parâmetros de análise são descritos nesta seção. Por fim, apresentaremos as informações das caracterizações eletroquímicas aplicadas ao dispositivo solar.

4.1 ADITIVOS AVALIADOS

A **Figura 11** mostra a estrutura molecular dos dois líquidos iônicos utilizados como aditivos na composição dos eletrólitos aplicados às células DSSCs avaliadas neste trabalho. A **Figura 11** (a) é um composto comercial modificado denominado 1-Metil-3-Octano-imidazol ($\text{C}_8\text{MIM-I}$) com o iodeto como contra íon.

Figura 11 – Estrutura molecular do aditivo presente no (a) $\text{C}_8\text{MIM-I}$ e no (b) BTDCVI.



O composto da **Figura 11** (b) apresenta o Cl^- como contraíon e é denominado cloreto de 3-[2-(2,1,3-benzotiazolamino)-2-oxoetil]-1-etenil-imidazólio (BTDCVI). O aditivo foi obtido pela colaboração entre a Pesquisadora Giovanna Machado (CETENE) e a Universidade de Brasília (UnB). A sua síntese é descrita em (ARAÚJO, 2017).

4.2 MONTAGEM DAS CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE

A preparação das células solares foi realizada por meio de 5 etapas que serão brevemente discutidas nesta sessão (4.2).

4.2.1 Preparação da Pasta de TiO₂

Inicialmente foi preparada a pasta, que confeccionou o filme nanoestruturado sensibilizado de TiO₂, seguindo a metodologia já presente na literatura (KALYANASUNDARAM, 2010). Foram pesados 0,42g de Etil-Celulose (5-15 mPas) e 0,32g de Etil-Celulose (30-50 mPas) e 1,5g das nanopartículas de TiO₂ (P25 *Degussa*). A mistura foi dissolvida em 13,1 mL de etanol anidro e 7,5mL de Terpineol (*sigma-aldrich*), aquecida a 60°C e submetida à agitação por cerca de 2 horas até obter uma textura similar a “pasta”.

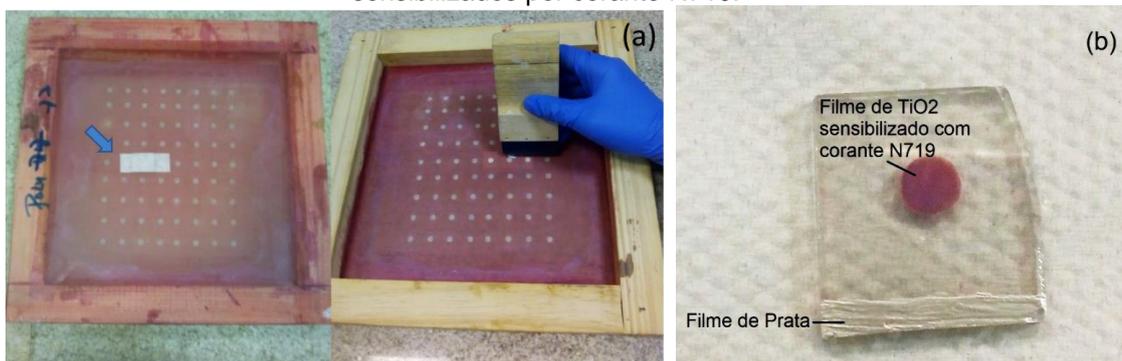
4.2.2 Anodo Nanoestruturado de TiO₂ Sensibilizado por Corante

Os anodos foram confeccionados utilizando substrato condutor *fluorine doped tin oxide* (FTO), para tanto 4 fases foram cuidadosamente realizadas. A primeira fase de confecção consistiu na limpeza do substrato com solução de limpeza *extran* 10%vol. por 15 min em ultrassom, sendo seguido de sucessivos enxágues em água destilada. A limpeza foi finalizada com banho de etanol anidro e de acetona, ambos em ultrassom por 10 min e tratados termicamente à 400°C por 15 min, a fim de degradar compostos orgânicos ainda presentes.

A segunda fase consistiu na imersão das amostras em solução aquosa 40 mM de tetracloreto de titânio (TiCl₄) por 30 minutos à 85°C. As amostras foram lavadas com etanol anidro e levadas para a sinterização em 400°C por 30 minutos.

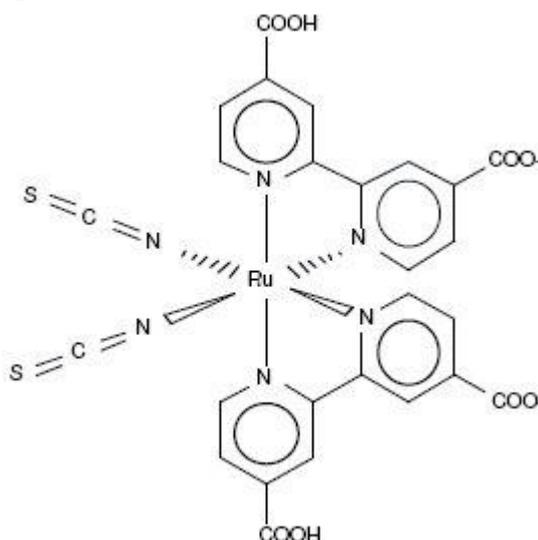
A terceira fase foi a deposição do filme nanoestruturado pela técnica *screen printing*, **Figura 12** (a). Por fim os substratos foram levados ao forno a 550°C por 30 minutos para sinterização das nanopartículas e remoção de compostos orgânicos. Novamente, os substratos foram imersos em solução aquosa de TiCl₄ por 30 minutos à 85°C a fim de aumentar a porosidade e adesão do corante. Os anodos foram lavados com etanol anidro e sinterizados à 400°C por 30 minutos.

Figura 12 – (a) Técnica de deposição printing screen. (b) Anodos nanoestruturados de TiO₂ sensibilizados por corante N719.



A quarta fase consistiu na sensibilização do anodo pela sua imersão em solução 5mM de corante comercial à base de rutênio N719 em acetonitrila/álcool terc-butílico (1:1) por 24 horas. A estrutura molecular do corante N719 é mostrada na **Figura 13**. Após o tempo necessário para a adsorção do corante, os anodos foram lavados com etanol anidro e secos com N₂, seguido de deposição de uma fina camada de prata na extremidade oposta ao filme nanoestruturado a fim de se obter melhor contato elétrico. O anodo é ilustrado na **Figura 12** (b), a sua área efetiva foi de 0,196 cm².

Figura 13. Estrutura molecular do corante N719.



Fonte: Kalyanasundaram, 2010.

4.2.3 Preparação do Contra Eletrodo (Catodo)

Para segunda etapa os contraeletrodos foram obtidos utilizando o substrato condutor *fluorine doped tin oxide* (FTO). Inicialmente foi realizado um furo no

substrato. Como mencionado anteriormente, a confecção do contraeletrodo consistiu na preparação e limpeza do substrato. A seguir, sobre a superfície condutora do substrato foram depositadas duas camadas de 10 μ L da solução 5mM H₂PtCl₆ (*sigma-aldrich*) por gotejamento. A redução da platina ocorreu após o aquecimento do substrato à 400°C durante 30 minutos. Por fim, uma fina camada de tinta de prata foi depositada na extremidade oposta orifício a fim de melhorar o contato elétrico para as medidas.

4.2.4 Preparação dos Eletrólitos

Para o funcionamento da célula DSSC, é necessário a presença de um par redox na composição do eletrólito, o qual foi utilizado o par I⁻/I₃⁻. Assim, a presença do par redox em todos os eletrólitos avaliados neste trabalho foi obtida a partir da adição dos reagentes: 0,05M LiI e 0,03M I₂ dissolvidos em solução 15v/85v valeronitrila/acetona. Esta solução caracteriza o chamado eletrólito Padrão, ou seja, sem a presença de nenhum outro aditivo. Todos os outros eletrólitos se diferenciaram devido à presença de diferentes aditivos adicionados diretamente à solução do eletrólito Padrão. A **Tabela 1** mostra a composição e concentração dos eletrólitos avaliados.

Tabela 1 – Composição química de eletrólitos avaliados.

Eletrólito	tBP (4-tert-butil- piridina)	GuSCN (Tiocianato de Guanidina)	C ₈ MIM-I	BTDCVI
Padrão	-	-	-	-
Padrão+GuSCN	-	0,05 M	-	-
Padrão+tBP	0,25 M	-	-	-
Padrão + C ₈ MIM-I (0,005 mol/L)	-	-	0,005 M	-
Padrão + C ₈ MIM-I (0,010 mol/L)	-	-	0,010 M	-
Padrão + C ₈ MIM-I (0,015 mol/L)	-	-	0,015 M	-
Padrão + C ₈ MIM-I (0,020 mol/L)	-	-	0,020 M	-
Padrão + BTDCVI	-	-	-	0,005 M

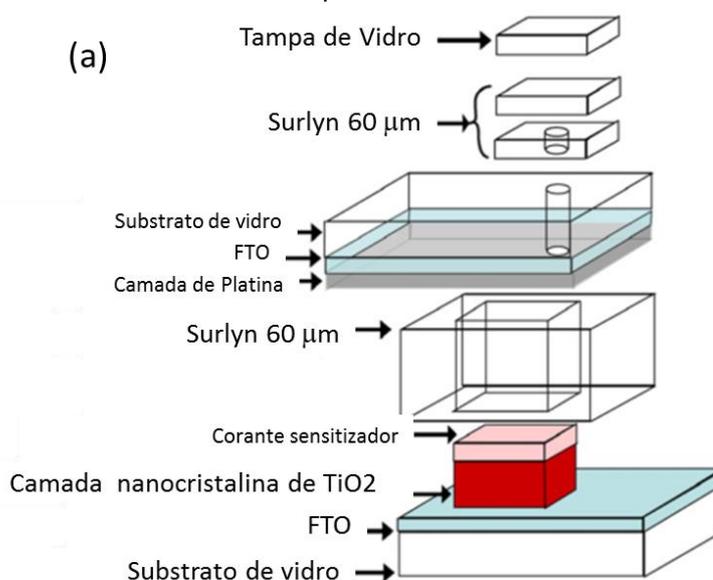
(0,005 mol/L)				
Padrão + BTDCVI (0,010 mol/L)	-	-	-	0,010 M
Padrão + BTDCVI (0,015 mol/L)	-	-	-	0,015 M
Padrão + BTDCVI (0,020 mol/L)	-	-	-	0,020 M

4.2.5 Montagem dos Dispositivos

As células DSSCs consistiram no conjunto: (a) anodo nanoestruturado de TiO_2 , (b) corante comercial (N719), (c) eletrólito e (d) catodo de platina. A montagem da célula tipo sanduíche foi realizada a partir da junção dos seus componentes, como ilustrado na **Figura 14** (a) e (b).

O filme termoplástico *Surlyn* com $60 \mu\text{m}$ de espessura foi utilizado na selagem. Os eletrólitos avaliados neste trabalho foram inseridos dentro do orifício presente no catodo, que foi vedado com a tampa de vidro.

Figura 14 – (a) Configuração de montagem da célula DSSC. (b) Anodo e catodo isolados e a células DSSC depois de montada.





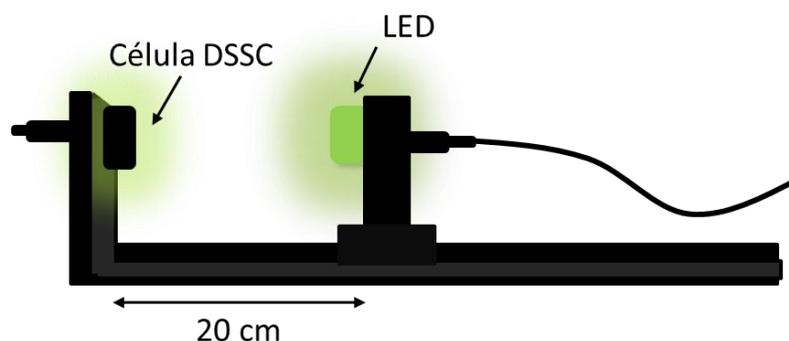
Fonte: Figura 14 (a) Adaptada de ITO, MURAKAMI et al. 2008.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS SOLARES

Inicialmente, as nanopartículas de TiO_2 que compõem o anodo da célula DSSC foram caracterizadas a partir de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração Raios X (DRX). A espessura do filme de TiO_2 sobre o substrato condutor, que compõe o anodo, foi obtida por Perfilometria. Os eletrólitos estudados foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção no UV-Vis e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Os dispositivos solares, após montagem, foram caracterizados a partir das técnicas eletroquímicas de JxV , $IMPS/VS$ e CE , utilizando o potenciostato/galvanostato AUTOLAB 128N. A radiação incidente dos ensaios foi obtida pelo *photokit* AUTOLAB (**Figura 15**) acoplado ao potenciostato com LED (10mW) de comprimento de onda de 530 nm; ou utilizando um simulador solar da *Newport* (69907) com lâmpada de Xe e uma potência máxima de 150 W para irradiação ultravioleta, intensidade de luz incidente de $100\text{mW}/\text{cm}^2$ e filtro 1.5AM-G para simular a radiação incidida na Terra pelo Sol. A distância das amostras ao LED foi de 20 cm.

Figura 15 – Representação esquemática dos ensaios eletroquímicos JxV , $IMPS/VS$ e CE utilizando o *photokit* AUTOLAB.



4.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão foi realizada no microscópio *Morgagni* (268D da FEI) com 100 kV. Esta análise possibilitou tanto a identificação da morfologia, quanto a contagem do tamanho das nanopartículas de TiO_2 que compõem o anodo. O software *Imaje J* foi utilizado para medir o diâmetro médio das nanopartículas.

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi utilizada na identificação das fases cristalinas presentes nas nanopartículas de TiO_2 utilizadas para confecção do anodo. Para caracterização das fases foi utilizado o difratômetro *Bruker* (*D8 Advance*), com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å), ângulo de varredura de 20° a 80° e passo angular de $0,02^\circ$ com 1s por ponto.

4.3.3 Perfilometria

A técnica de perfilometria foi utilizada para determinação da espessura dos filmes de TiO_2 depositados sobre a superfície do substrato condutor de FTO. Foi utilizado um perfilômetro da *Bruker* (*Dektak XT*).

4.3.4 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) permitiu identificar as regiões de absorção (na faixa de 200-800 nm) obtidas pelo anodo e pelo eletrólito da célula DSSC. O anodo foi analisado com auxílio do espectrofotômetro da *Agilent (Cary300)*, no modo de reflectância difusa (DRS) para análise de sólidos e o método de *Kubelka-Munk* para conversão dos resultados obtidos, com a relação de *Tauc* para cálculo aproximado do *band-gap* (PATEL, CHAVDA, *et al.*, 2016). Os eletrólitos, o BTDCVI e o corante (N719) foram caracterizados com o espectrofotômetro da *Shimadzu (UV-2450)*.

4.3.5 Espectroscopia de Fluorescência

A espectroscopia de Emissão de Luz ou Fluorescência foi realizada para o BTDCVI com auxílio do espectrofotômetro da *Shimadzu (RF-5301PC)*. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 360 nm.

4.3.6 Curva JxV

A curva *JxV* foi realizada com auxílio do equipamento potenciostato, onde foi realizado a varredura linear através da aplicação de uma tensão de 0 V (curto circuito) até a tensão de circuito aberto das células (V_{oc}). A curva *JxV* foi obtida para as radiações com filtro 1.5AM-G e LED de 530 nm. A célula apresentou configuração de dois eletrodos (contraeletrodo acoplado ao eletrodo de referência e eletrodo de trabalho).

4.3.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas com auxílio do equipamento potenciostato e em célula simétrica $FTO_{Pt}|eletrólito|FTO_{Pt}$ para caracterizar a condutividade iônica, σ ($S \cdot cm^{-1}$), do eletrólito, utilizando a Equação 9. Onde L (cm) é a espessura do eletrólito, que corresponde à espessura do separador entre os eletrodos (*Surllyn* de 35 μm); A (cm^2) é a área de contato dos eletrodos (0,35 cm^2) com o eletrólito e R_b é a resistência do eletrólito, que corresponde ao valor absoluto total da resistência

observada na curva *Nyquist* (eixo das ordenadas), ou seja, a soma de todas as resistências R_s , R_{CE} e R_D .

Equação 9
$$\sigma = \frac{1}{R_b A}$$

A configuração das medidas de EIE consistiu em um intervalo de frequência de 100 kHz até 10 Hz e amplitude de 10 mV.

4.3.8 Espectroscopia de Intensidade de Fotocorrente/Fotovoltagem Modulada (IMPS/VS)

A Espectroscopia de Intensidade de Fotocorrente ou Fotovoltagem modulada (IMPS ou IMVS) é uma medida similar à impedância. No entanto, se diferencia devido à oscilação sinusoidal (100 kHz até 0,1 Hz) ser promovida na intensidade da luz aplicada. O IMPS e IMVS se diferenciam entre si devido ao potencial aplicado na célula, o IMPS funciona para 0 V de potencial, enquanto o IMVS para o potencial de circuito aberto. A resposta resultante é a fotocorrente ou fotovoltagem em função da frequência de modulação usando detecção sensível à fase. As medidas foram obtidas com auxílio do *photokit* acoplado ao potenciostato e sob iluminação de LED com comprimento de onda de 530 nm.

4.3.9 Extração de Carga

As medidas de Extração de Carga (ou *Charge Extraction* – CE) foram descobertas e reportadas por *Duffy et al.* (DUFFY, PETER, *et al.*, 2000). Este trabalho seguiu sua metodologia, cujas análises de CE foram realizadas a partir da aplicação da luz (530nm). A medida seguiu a seguinte sequência nas DSSCs:

- Aplicação de 0 V no escuro (curto circuito);
- A luz do LED é ligada por 550 ms, o que ocorre aumento da voltagem até valores estacionários;
- O valor de voltagem atingido é gravado no *software*;
- O LED é desligado e o decaimento da voltagem, por um intervalo de tempo definido, é lido pelo sistema;

- A célula é trazida novamente para 0 V no escuro e os passos anteriores são repetidos para diferentes tempos de decaimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

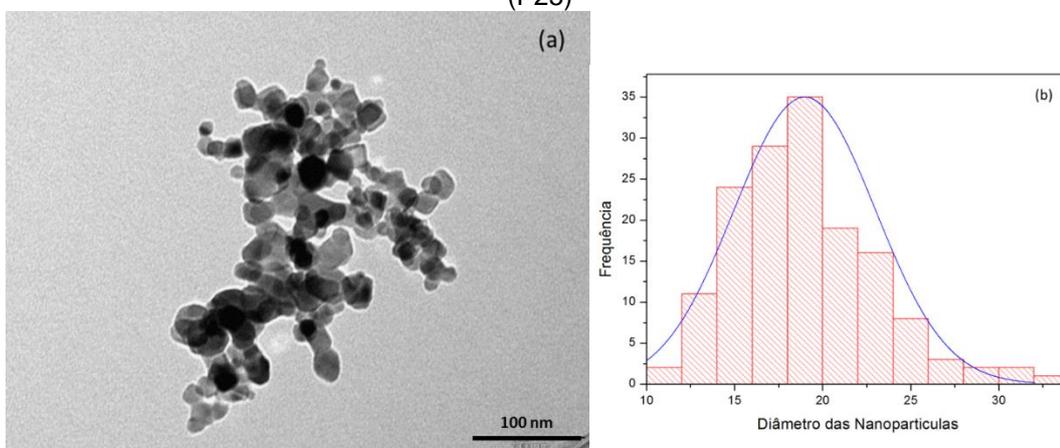
Neste capítulo iremos abordar os resultados obtidos que contemplam a caracterização do anodo, do aditivo BTDCVI, do eletrólito e do dispositivo solar, em conjunto à discussão que fundamenta os resultados observados. O anodo foi caracterizado a partir de microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-x, espectroscopia de reflectância difusa e perfilometria. O aditivo BTDCVI e o eletrólito foram caracterizados por espectroscopia de absorção no UV-Vis. Na caracterização do aditivo também foi abordada a espectroscopia de emissão de fluorescência. O dispositivo solar, por sua vez, foi avaliado a partir de ensaios eletroquímicos de curva JxV, espectroscopia de impedância eletroquímica, IMPS/VS e extração de carga.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ANODO NANOESTRUTURADO

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As nanopartículas de TiO_2 (P25), utilizadas como anodo da célula DSSC, foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A imagem de MET da **Figura 16** (a) indica a morfologia esférica das nanopartículas com diâmetro médio de 19nm, representado no (b) histograma.

Figura 16 – (a) Imagens de MET e (b) histograma do diâmetro médio das nanopartículas de TiO_2 (P25)

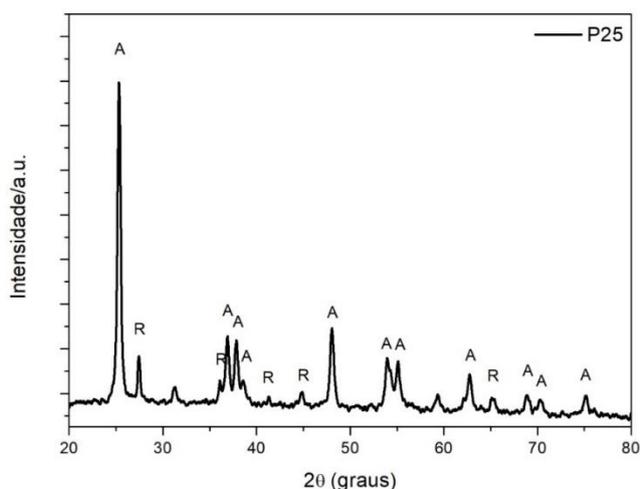


É bem sabido que o desempenho de uma célula DSSC está diretamente relacionado ao tamanho das nanopartículas que compõem o anodo (JENG, YI-LUNWUNG, *et al.*, 2013). Nanopartículas grandes produzem um forte espalhamento de luz, o que pode aumentar o caminho de absorção óptica e conseqüentemente a corrente de curto circuito da célula (JENG, YI-LUNWUNG, *et al.*, 2013). Por outro lado, as nanopartículas menores aumentam a área superficial e conseqüentemente a adsorção de corante sensibilizador (TAHAY, BABAPOUR, *et al.*, 2013). Além disso, as nanopartículas menores apresentam uma baixa resistência de contato, o que aumenta o potencial de circuito aberto da célula. Portanto, para um bom desempenho das células DSSCs é importante encontrar as melhores condições, combinando diferentes tamanhos de nanopartículas na confecção da pasta de TiO₂.

5.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X (DRX) das nanopartículas é apresentada na **Figura 17**. As fases anatase e rutilo foram identificadas, como esperado para o P25 da *Degussa*. No difratograma é possível identificar as reflexões de Bragg para fase anatase correspondente a 2θ : 25,356°, 37,014°, 37,847°, 38,644°, 48,145°, 53,974°, 55,186°, 62,242°, 68,866°, 70,153° e 75,119°; que correspondem aos planos cristalográficos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (116), (220) e (215), respectivamente. As reflexões de Bragg para a fase rutilo, por sua vez, correspondente a (2θ) são: 27,441°, 36,078°, 41,240°, 44,051°, 54,325°, 56,637° e 65,517°; que correspondem aos planos cristalográficos (110), (101), (111), (210), (211), (220), (221), respectivamente.

Figura 17 – Difratograma das nanopartículas de TiO₂. Fase cristalina anatase e rutilo.



A interpretação qualitativa do difratograma foi realizada pela comparação com a ficha cristalográfica do titânio nº 89-4921 e 89-4202 contidas no banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) e disponível no ANEXO A e B, respectivamente.

É conhecido na literatura que as nanopartículas comerciais de TiO₂ P25 *Degussa* apresentam uma mistura de fases de anatase e rutilo, em uma razão próxima de 3:1, respectivamente (HWANG, PARK e LIM3, 2013). As fases cristalinas encontradas nas nanopartículas de TiO₂ desempenham um papel importante na performance das células solares DSSC (HWANG, PARK e LIM3, 2013). É bem estabelecido que haja um efeito sinérgico da fase anatase e rutilo do P25, que dá origem a excelentes características fotônicas (LI, RICHTER, *et al.*, 2009). Esse efeito ocorre devido à transferência eletrônica das nanopartículas com fase rutilo para as nanopartículas com fase anatase (LI, RICHTER, *et al.*, 2009).

5.1.3 Perfilometria

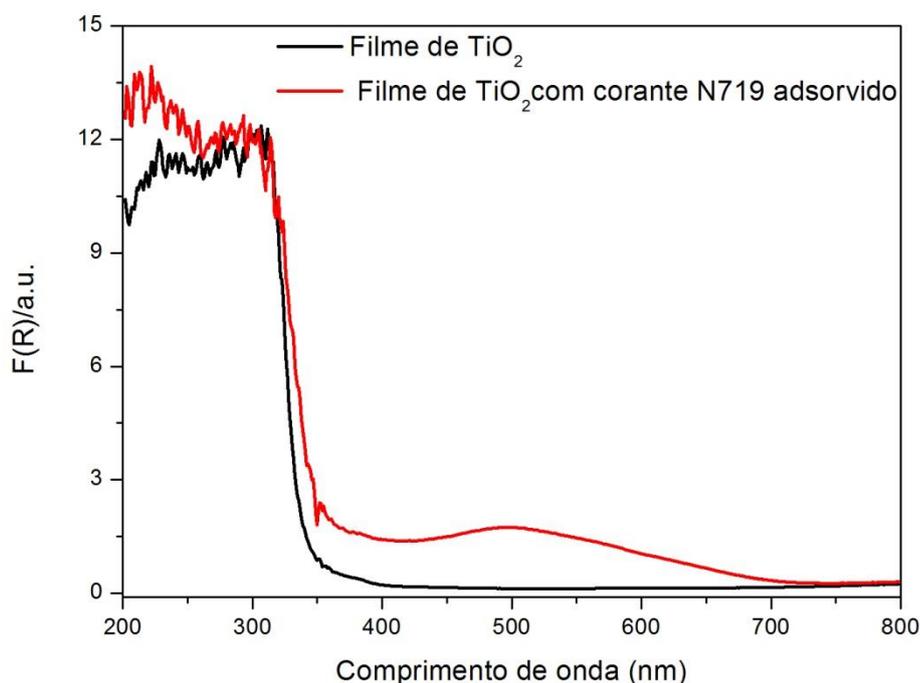
A espessura do filme de TiO₂ do anodo é um outro parâmetro que também influencia na eficiência de conversão da célula solar, que por sua vez, está relacionada com o tamanho das nanopartículas (JENG, YI-LUNWUNG, *et al.*, 2013). O estudo realizado por *Jeng et al* identificou que para tamanhos médios de nanopartículas de 21 nm, a ótima eficiência de conversão se encontra para espessuras próximas de 12-14 μm (JENG, YI-LUNWUNG, *et al.*, 2013). Neste sentido, um controle com a espessura do filme de TiO₂ foi estudado a partir de análise de perfilometria após a deposição do filme do semiconductor no anodo. Neste

trabalho, verificamos que as análises de perfilometria dos anodos produzidos apresentaram espessura média de $11,90 \pm 0,46 \mu\text{m}$ para diâmetro de nanopartículas de 19 nm. Este resultado indica que os filmes produzidos se encontram próximos à faixa de espessura ótima para um bom desempenho das células solares.

5.1.4 Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis

O espectro de reflectância difusa com correção *Kubelka-Munk* é mostrado na **Figura 18** para os filmes de TiO_2 com e sem adsorção de corante N719. O comportamento das curvas satisfaz as informações da literatura, em que pelo método de *Tauc* (PATEL, CHAVDA, *et al.*, 2016), é possível estimar o bandgap do TiO_2 em regiões próximas de 3,2 eV.

Figura 18 – Kubelka-Munk curva do espectro de reflectância difusa do filme de TiO_2 sem e com adsorção do corante N719.



O gráfico de reflectância (**Figura 18**) também permite a análise qualitativa dos efeitos de adsorção do corante no TiO_2 . Assim, é possível identificar a sobreposição de regiões de absorção do corante (em torno de 505 nm e na região próxima do ultravioleta) sobre a do semiconductor (região do ultravioleta). Este resultado indica

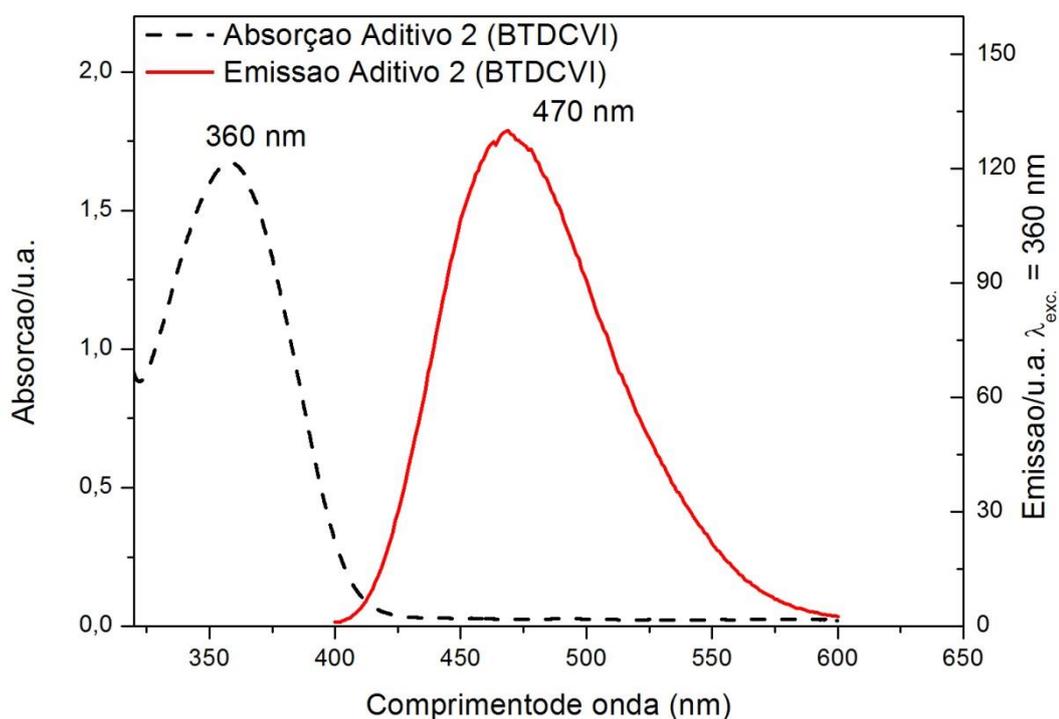
que os processos de adsorção de corante promovem um aumento de absorção do fotoanodo na região do visível, o que vem a melhorar a eficiência das células DSSCs (WEN, HAN e ZHAO, 2012).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRÓLITO

5.2.1 Espectro de Absorção e Emissão de Fluorescência do BTDCVI

O composto BTDCVI foi caracterizado por espectroscopia de absorção no UV-Vis e de emissão de fluorescência (**Figura 19**) quando dissolvido na solução base do eletrólito, Acetonitrila/Valeronitrila (85/15v.).

Figura 19 - Espectro de absorção e fluorescência do BTDCVI dissolvido em acetonitrila/valeronitrila 85/15v.



O resultado do BTDCVI mostra uma banda de absorção em 360 nm e emissão em 470 nm com amplo deslocamento de Stokes (110 nm). Este resultado mostra a atuação eficaz do solvente na estabilização do estado excitado da molécula BTDCVI.

5.2.2 Espectros de Absorção dos Eletrólitos

A literatura indica que um dos requisitos necessários para um bom desempenho de eletrólitos aplicados à DSSCs é que ele não apresente absorção na região do visível (WU, LAN, *et al.*, 2015). Este cuidado deve ser observado, pois a competição de absorção na região do visível entre o eletrólito e o corante promove uma diminuição na fotocorrente gerada pela célula.

Os espectros de absorção na região do Ultravioleta-Visível para as células sem e com adições do C₈MIM-I e BTDCVI são mostradas na **Figura 20** e **Figura 21**, respectivamente. Todos os eletrólitos apresentaram os mesmos picos de absorção, diferenciando-se apenas pelas intensidades.

No caso do par redox iodeto/triiodeto, as bandas de absorção são identificadas em 208 nm e 246 nm para o I⁻ (GARDNER, ABRAHAMSSON, *et al.*, 2009) e em 290 nm e 360 nm para o I₃⁻ (YING YANG, 2017).

Figura 20 – Espectros de absorção UV-Vis das células brancas com adições do Aditivo1 (C₈MIM-I).

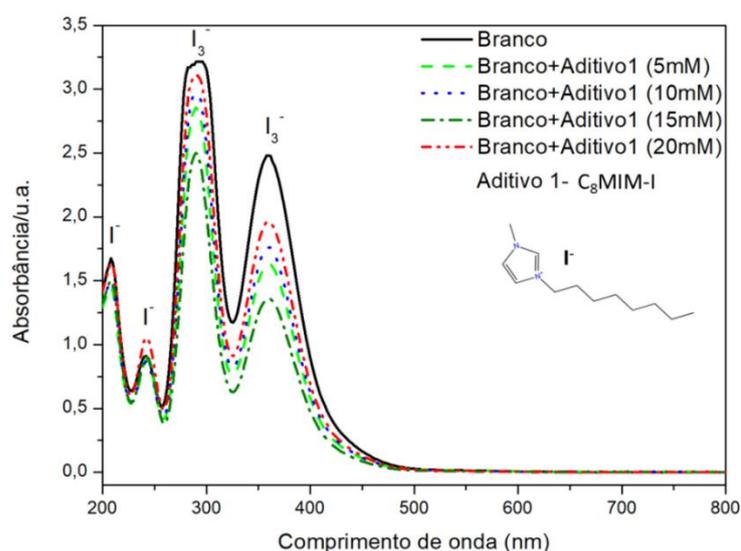
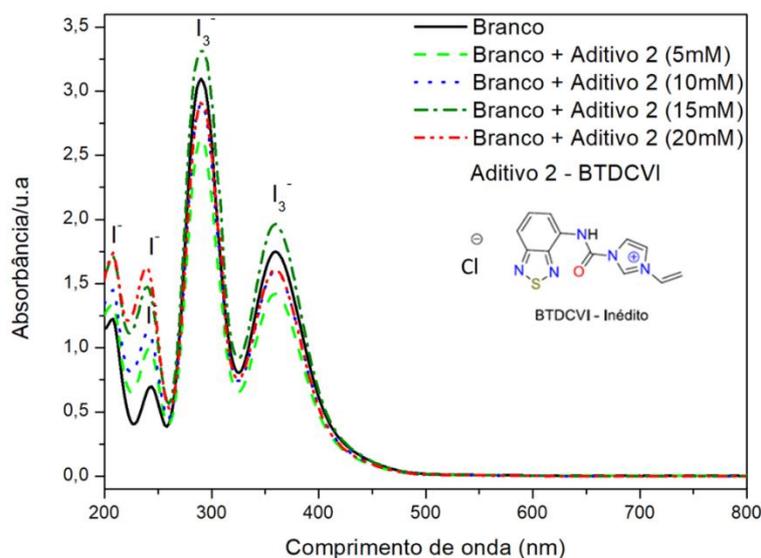


Figura 21 – Espectros de absorção UV-Vis das células brancas com adições do Aditivo2 (BTDCVI).



Como pode ser observada nas **Figura 20** e **Figura 21**, a adição dos aditivos promoveu uma alteração na intensidade dos picos de absorção. A literatura atribui estas diminuições aos processos de ligação entre os aditivos e os ânions I^- e/ou I_3^- , o que conseqüentemente diminui sua concentração livre e promove a diminuição da intensidade dos picos de absorção (YING YANG, 2017). Na **Figura 20** foi verificada na composição eletrolítica (0,05M LiI + 0,03M I_2 em acetonitrila/valeronitrila) uma diminuição nas bandas de absorção referentes ao triiodeto quando há a presença do C_8MIM-I . Este comportamento sugere uma interação eletroestática entre o cátion C_8MIM^+ e o ânion I_3^- com a formação de um complexo molecular que diminui a disponibilidade livre de I_3^- , conforme mostrado na Equação 10.



Na **Figura 21** foi observado que quando o BTDCVI é adicionado à composição eletrolítica (0,05M LiI + 0,03M I_2 em acetonitrila/valeronitrila) ocorre uma diminuição dos picos do triiodeto e aumento dos picos do iodeto. Esse fenômeno indica a diminuição de íons livres I_3^- e aumento de I^- na solução. Neste caso, o comportamento sugere a forte interação do BTDCVI com o I_2 , que foi produzido na reação de decomposição do I_3^- , conforme mostrado na Equação 11. Assim, sugerimos que a interação ocorra a partir de ligação de halogênio entre os pares de elétrons do enxofre presente no grupo benzotiazol da BTDCVI e o I_2 (Equação

12), como demonstram pesquisas anteriores para grupos tiofeno (BAUMANN, CHEEMA, *et al.*, 2013).



5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS SOLARES

5.3.1 Curva JxV

O desempenho de diferentes eletrólitos em dispositivos solares sensibilizados por corante foi inicialmente caracterizado a partir de curva JxV para radiação incidente com filtro 1.5 AM-G e luz LED de 530 nm. A região de 530 nm foi escolhida por ser uma região de boa atividade do corante, como ilustrado nos resultados descritos de reflectância difusa (**Figura 18**).

Para melhorar o desempenho dos dispositivos solares, aditivos são adicionados à solução eletrolítica contendo o par redox I⁻/I₃⁻, visando o ajuste do potencial de superfície do TiO₂, o aumento da velocidade e da eficiência de transferência dos elétrons e evitar as perdas eletrônicas por reações de recombinação. Portanto, parâmetros que caracterizam as células solares, como o J_{sc} e V_{oc}, são influenciados pela natureza dos cátions que estão nos sais de iodeto e dos aditivos presentes na solução eletrolítica. Assim, os primeiros testes foram realizados com três sistemas diferentes, são eles: (1) eletrólito contendo apenas o par redox I⁻/I₃⁻ (Padrão); (2) o par redox e adições do 4-tert-butilpiridina (Padrão + tBP); (3) o par redox e adições de tiocianato de guanidina (Padrão + GuSCN), como já descritos na seção 4.2.4, **Tabela 1**. O tBP e o tiocianato de guanidina são aditivos já bem discutidos na literatura (JENA, MOHANTY, *et al.*, 2012) e a avaliação destes aditivos pode ser verificada na **Tabela 2**, por meio dos valores de J_{sc}, V_{oc}, FF e η, considerados parâmetros importantes para definir a boa qualidade dos dispositivos solares.

Tabela 2 – Corrente de curto circuito (J_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) dos dispositivos fotoeletroquímicos: Padrão, Padrão+tBP e Padrão+GuSCN.

Eletrólito	Radiação	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)
------------	----------	--	---------------------	--------	-------

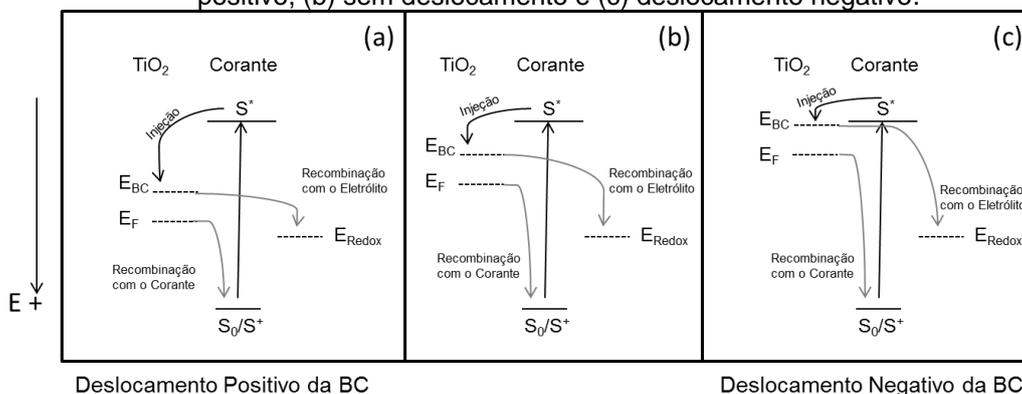
Padrão	1.5 AM-G	4,00±0,15	0,52±0,03	56±5	1,1±0,7
	530 nm	1,80±0,46	0,49±0,03	53±10	4,6±0,34
Padrão+GuSCN	1.5 AM-G	4,46±1,07	0,57±0,3	47±11	1,2±0,58
	530 nm	1,34±0,08	0,51±0,01	57±6	3,9±0,23
Padrão+tBP	1.5 AM-G	4,54±0,74	0,69±0,04	49±20	1,5±0,44
	530 nm	1,31±0,20	0,63±0,01	51±10	4,8±0,89

Intervalo de confiança de 90% para 4 medidas

Na **Tabela 2** são mostrados os maiores e menores valores de J_{sc} e de V_{oc} , respectivamente, para o sistema (1) eletrólito Padrão (apenas par redox). A alta corrente fotogerada é explicada na literatura em termos da interação dos íons de lítio, utilizado para obtenção do par redox, com a superfície semicondutora de TiO_2 . Quando os elétrons do corante fotoexcitado são injetados na banda de condução do TiO_2 , ocorre um excesso de carga negativa, que por sua vez atrai grupos catiônicos, como os íons de lítio (MATHEWA, ANANDA, *et al.*, 2013). O excesso de Li^+ no eletrólito causa a penetração dos íons Li^+ no filme mesoporoso de TiO_2 , como consequência do seu pequeno raio iônico. Desta forma, o Li^+ forma uma interação ambipolar com os elétrons da banda de condução do TiO_2 [Li^+e^-] que aumenta a velocidade de transporte dos elétrons na rede cristalina nanoestruturada, bem como os valores da corrente de curto circuito (OLSON, 2006).

No entanto, a adsorção de cátions à superfície do TiO_2 promove um deslocamento positivo da banda de condução do semicondutor, ou seja, aproxima o nível de Fermi do potencial redox do eletrólito, conforme ilustrado na **Figura 22** (a). Assim, a adsorção dos íons de Li^+ por um lado promove o aumento na corrente de curto circuito e por outro diminui o potencial de circuito aberto da célula, o que facilita os processos de recombinação eletrônica (MATHEWA, ANANDA, *et al.*, 2013).

Figura 22 – Tipos de deslocamentos da banda de condução do semicondutor: (a) deslocamento positivo, (b) sem deslocamento e (c) deslocamento negativo.



Fonte: Adaptado KALYANASUNDARAM 2010.

A adição de tBP ao eletrólito, representado pelo sistema (2) Padrão+tBP, conferiu elevados valores para o V_{oc} (**Tabela 2**). Segundo a literatura, o aumento no V_{oc} ocorre porque a tBP atua no processo de solvatação dos íons de lítio, inibindo sua adsorção na superfície do TiO_2 (ROY, KIM, *et al.*, 2010). Desta forma, a fraca ligação da tBP à superfície do TiO_2 atua como “esponja de cátions” removendo cátions da superfície da titânia e carregando negativamente a superfície do TiO_2 , contribuindo, assim, para o aumento do V_{oc} (KALYANASUNDARAM, 2010). O sistema (2) também apresentou uma considerável queda nos valores de corrente de curto circuito na região de absorção do corante (530 nm). Esta queda é induzida porque o aumento do V_{oc} dificulta a injeção de elétrons do corante na banda de condução do semiconductor devido ao mais alto valor de energia (**Figura 22 – c**). No entanto, esta queda de corrente não foi verificada quando a célula foi submetida à radiação solar (Filtro 1.5 AM-G). Este fenômeno ocorreu porque a adsorção da tBP promoveu uma proteção do semiconductor, evitando as perdas eletrônicas por reações de recombinação em outras regiões do espectro eletromagnético, o que aumentou a fotocorrente gerada pela célula solar.

Representado pelo sistema (3) (Padrão +Tiocianato-de-Guanidina), temos o tiocianato de guanidina como o outro aditivo adicionado ao eletrólito. Assim, os resultados obtidos e apresentados na **Tabela 2** mostraram que o tiocianato de guanidina atua no aumento do V_{oc} e na queda de fotocorrente na região de absorção do corante (530 nm) de forma similar a tBP. Além disso, também atua positivamente na corrente fotogerada quando a célula é submetida ao espectro solar (Filtro 1.5 AM-G) por diminuir as reações de recombinação. Assim, fica claro o papel do tiocianato de guanidina no deslocamento negativo da banda de condução e não em facilitar o processo de injeção eletrônica como sugerido em estudos anteriores (KOPIDAKIS, NEALE e FRANK, 2006). Apesar disso, a literatura usualmente mostra a aplicação do tiocianato de guanidina em conjunto com a tBP com o objetivo aumentar a eficiência de injeção eletrônica (KOPIDAKIS, NEALE e FRANK, 2006), (ZHANG, HUANG, *et al.*, 2009). No entanto, o que ocorre é que a adsorção dos cátions guanidínicos na superfície do semiconductor promove menor “deslocamento negativo” (**Figura 22 – c**) da banda de condução em relação à tBP, o que parece facilitar a injeção eletrônica.

Outros aditivos foram avaliados neste trabalho em diferentes concentrações: C₈MIM-I e BTDCVI. O gráfico $J \times V$ (**Figura 23**) para o C₈MIM-I gerou os valores apresentados na **Tabela 3**. Segundo os gráficos, é possível identificar um comportamento de aumento das resistências em série, o que conseqüentemente diminui o valor FF. A resistência em série está associada aos contatos FTO e Platina. Assim, é sugerido que a redução do eletrólito promovida pela platina para maiores concentrações do C₈MIM-I seja dificultada. Além disso, em comparação ao eletrólito Padrão, o C₈MIM-I mostrou aumento dos valores de V_{oc} , o que indica interação do aditivo com a superfície de TiO₂.

Figura 23 – Curva $J \times V$ para os ensaios das células Padrão+C₈MIM-I para luz incidente de (a) 530nm e (b) submetidas a radiação com filtro 1.5AM-G

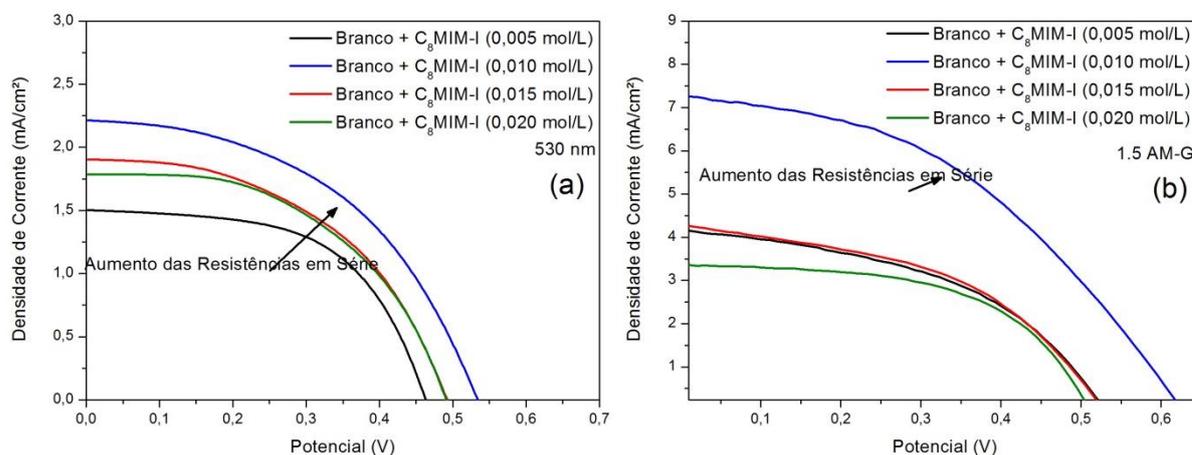


Tabela 3 – Corrente de curto circuito (J_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) dos dispositivos fotoeletroquímicos com eletrólito Padrão + C₈MIM-I 1 em diferentes concentrações.

Eletrólito	Radiação	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Padrão	1.5 AM-G	4,00±0,15	0,52±0,03	56±5	1,1±0,7
	530 nm	1,80±0,46	0,49±0,03	53±10	4,6±0,34
Padrão + C ₈ MIM-I (0,005 mol/L)	1.5 AM-G	4,49±1,20	0,62±0,07	48±4	1,32±0,46
	530 nm	1,59±0,40	0,48±0,04	54±4	4,17±1,20
Padrão + C ₈ MIM-I (0,01 mol/L)	1.5 AM-G	6,11±2,02	0,62±0,06	46±8	1,72±0,43
	530 nm	1,96±0,40	0,52±0,03	50±6	5,17±0,96
Padrão + C ₈ MIM-I (0,015 mol/L)	1.5 AM-G	5,00±1,27	0,52±0,02	49±7	1,28±0,48
	530 nm	1,86±0,09	0,48±0,01	55±10	4,96±0,64
Padrão + C ₈ MIM-I (0,02 mol/L)	1.5 AM-G	3,35±0,79	0,53±0,04	45±9	0,82±0,29
	530 nm	1,73±0,52	0,48±0,01	42±15	3,64±2,02

Intervalo de confiança de 90% para 4 medidas

Foi verificado que o melhor desempenho foi apresentado para a concentração 0,01 mol/L do C₈MIM-I, com altos valores de V_{oc} e J_{sc} . Vale salientar, que o C₈MIM-I possui uma estrutura molecular composta de um anel imidazol e uma cadeia carbônica saturada com 8 carbonos (**Figura 11 b**). Estudos anteriores (KAMBE, NAKADE, *et al.*, 2002) indicaram a ocorrência de adsorção competitiva entre os íons Li^+ e imidazóis. Assim, sugere-se que a adsorção da molécula do C₈MIM-I no semiconductor ocorra pelo anel imidazol. Esta adsorção dificulta a chegada dos íons do par redox I^-/I_3^- ao filme sensibilizado devido ao tamanho da sua cadeia molecular. Esta hipótese possui aspectos tanto positivos, quanto negativos, uma vez que dificulta tanto as reações de recombinação, quanto os processos de regeneração do corante.

Desta forma, considera-se que o mais alto valor de corrente ocorra devido à dificuldade de alcance do triiodeto ao semiconductor por conta da longa cadeia do C₈MIM-I. Por outro lado, o acúmulo do C₈MIM-I na superfície do TiO₂ seria o principal responsável pela diminuição da corrente de curto circuito à medida que as concentrações ultrapassam o valor de 0,01 mol/L, pois concentrações maiores poderiam impedir o processo de regeneração do corante. Este comportamento tem como embasamento o fato do decaimento intramolecular radiativo e não-radioativo do corante ser muito mais lento do que a injeção de elétrons, pois é sabido que a eficiência da injeção é determinada pela competição entre regeneração do corante por transferência de elétrons de I^- para os sítios do corante oxidado (Cor^+) e recombinação de elétrons excitados com Cor^+ . Ou seja, a dificuldade de chegada do I^- para os sítios oxidados do corante faz com que os elétrons excitados recombinem com o próprio corante oxidado.

Na **Tabela 4** iremos analisar os valores do BTDCVI, o qual foi acrescentado diretamente ao eletrólito em diferentes concentrações. Os gráficos de curva $J \times V$ para estas condições é mostrado na **Figura 24**.

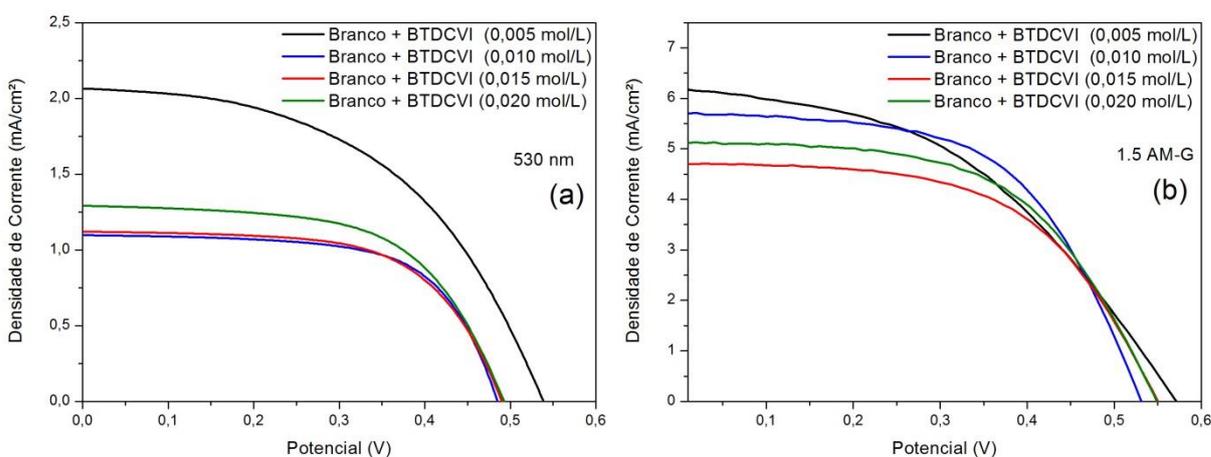
Tabela 4 – Corrente de curto circuito (J_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) dos dispositivos fotoeletroquímicos com eletrólito Padrão+BTDCVI com cloreto como contra-íon em diferentes concentrações.

Eletrólito	Radiação	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Padrão	1.5 AM-G	4,00±0,15	0,52±0,03	56±5	1,1±0,7
	530 nm	1,80±0,46	0,49±0,03	53±10	4,6±0,34
Padrão + BTDCVI	1.5 AM-G	5,71±0,82	0,57±0,04	48±8	1,54±0,27

(0,005 mol/L)	530 nm	1,82±0,40	0,52±0,02	53±9	5,10±0,62
Padrão + BTDCVI (0,010 mol/L)	1.5 AM-G	5,15±0,75	0,54±0,02	58±2	1,60±0,21
	530 nm	1,01±0,25	0,49±0,01	64±2	3,20±0,75
Padrão + BTDCVI (0,015 mol/L)	1.5 AM-G	4,57±1,72	0,55±0,002	55±6	1,37±0,42
	530 nm	1,14±0,25	0,49±0,09	60±3	3,43±0,59
Padrão + BTDCVI (0,02 mol/L)	1.5 AM-G	4,8±0,77	0,58±0,04	52±13	1,45±0,54
	530 nm	1,30±0,50	0,50±0,01	56±12	3,57±0,85

Intervalo de confiança de 90% para 4 medidas

Figura 24 – Curva JxV para os ensaios das células Padrão+BTDCVI para luz incidente de (a) 530nm e (b) submetidas a radiação com filtro 1.5AM-G.



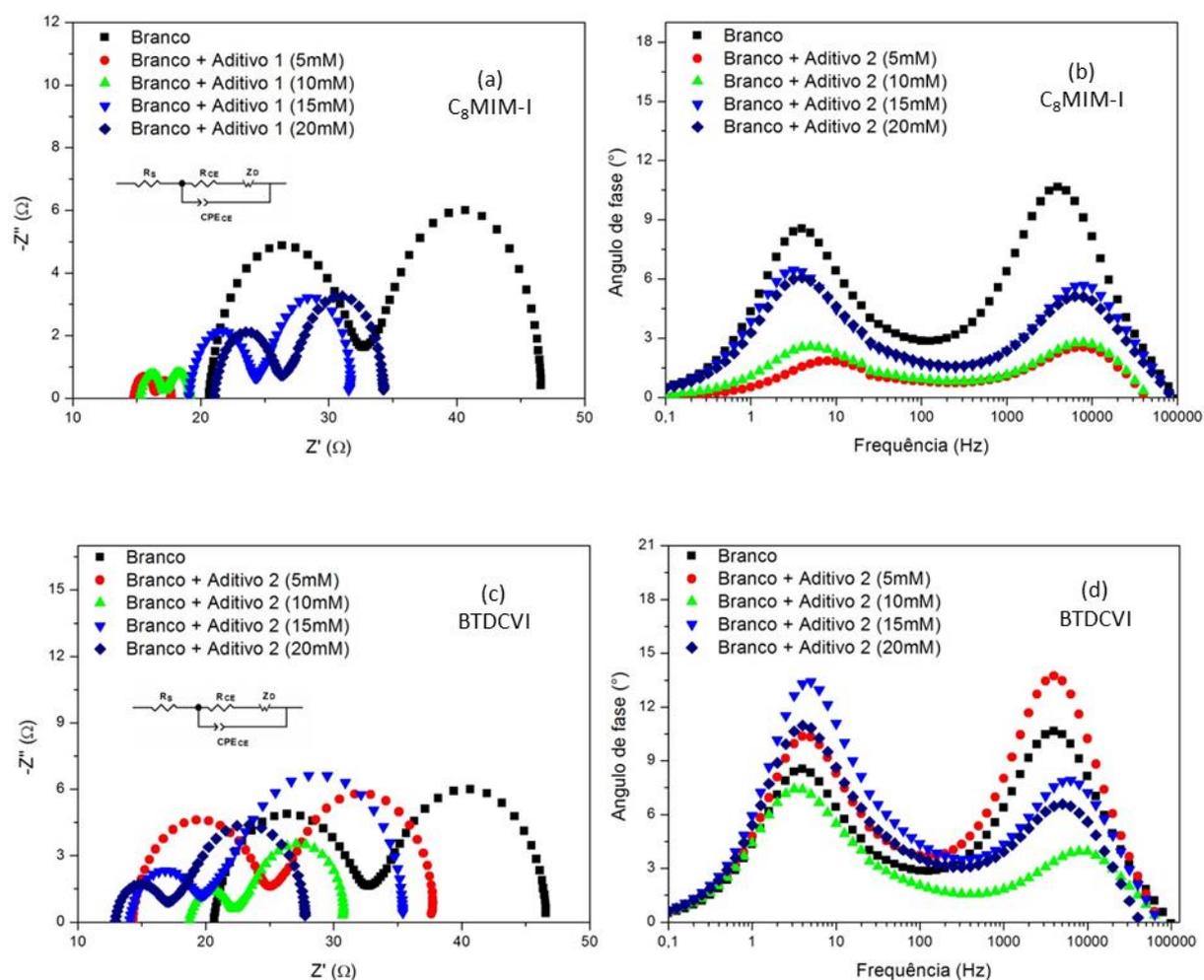
A presença do BTDCVI no eletrólito revelou um aumento nos valores de V_{oc} e corrente de curto circuito. A alteração no valor de V_{oc} sugere a ocorrência de interação entre o BTDCVI com a superfície do semicondutor. Uma vez que o potencial de circuito aberto da célula é aumentado, é esperado uma queda na densidade de corrente, como mostrado no caso da tBP. No entanto, a queda na corrente não foi observada com a adição da BTDCVI.

Ao adicionarmos aditivos ao eletrólito, as alterações de V_{oc} e J_{sc} devem ser minuciosamente analisadas, uma vez que são valores inversamente proporcionais. Estas alterações são refletidas na eficiência de conversão da célula (η). Para todos os aditivos avaliados neste trabalho, tBP, tiocianato de guanidina, C₈MIM-I e BTDCVI; a melhor eficiência de conversão foi associada ao C₈MIM-I e BTDCVI com concentração de 10mM e 5 mM, respectivamente, demonstrando o grande potencial destes para aplicação em células DSSCs.

5.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para melhor compreender os processos de transferência de carga na interface $\text{FTO}_{\text{Pt}}|\text{eletrólito}$ foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Para tanto, as análises foram obtidas a partir de célula simétrica ($\text{FTO}_{\text{Pt}}|\text{eletrólito}|\text{FTO}_{\text{Pt}}$) contendo os eletrólitos Padrão, Padrão+ $\text{C}_8\text{MIM-I}$ e Padrão+BTDCVI à temperatura de 25°C . A **Figura 24** ilustra o diagrama *Nyquist* e *Bode* obtidos experimentalmente por EIE para os eletrólitos avaliados.

Figura 25 – (a) Diagrama Nyquist e (b) Bode para as células simétricas contendo os eletrólitos Padrão e Padrão+ $\text{C}_8\text{MIM-I}$ em diferentes concentrações. (c) O diagrama Nyquist e (d) Bode contendo os eletrólitos Padrão e Padrão+BTDCVI para 25°C .



A **Figura 24** mostra a formação de dois semicírculos, um na região de altas frequências (1000-100000 Hz), o qual está relacionado aos processos de transferência de carga na interface $\text{FTO}_{\text{Pt}}|\text{eletrólito}$ (R_{CE}), e outro na região de baixas frequência (0,1-10 Hz), o qual está relacionado com a resistência a difusão dos íons

no eletrólito (R_D) (WANG, JACQUES-E, *et al.*, 2005). Com a utilização do circuito equivalente presente na **Figura 24** (a) e (c) foi possível estimar os valores de R_s , R_{CE} e R_D que estão demonstrados na **Tabela 5**. Estes valores permitiram o cálculo da condutividade iônica que possibilita determinar a facilidade no qual os transportadores de carga podem se mover dentro do eletrólito.

Tabela 5 – Parâmetros obtidos utilizando o circuito equivalente para a célula simétrica FTOPt|eletrólito|FTOPt para os eletrólitos Padrão, Padrão+C₈MIM-I e Padrão+BTDCVI para 25 °C.

Eletrólito	R_s (Ω)	R_{CE} (Ω)	R_D (Ω)	Condutividade ($mS.cm^{-1}$)
Padrão	21±4	8±3	14±1	21±5
Padrão+C ₈ MIM-I (0,005 mol/L)	16±2	5±4	8±5	34±2
Padrão+C ₈ MIM-I (0,01 mol/L)	16±4	8±2	11±5	27±4
Padrão+C ₈ MIM-I (0,015 mol/L)	20±1	4±2	8±2	30±4
Padrão+C ₈ MIM-I (0,02 mol/L)	21±1	10±4	7±1	27±3
Padrão+BTDCVI (0,005 mol/L)	18±2	12±2	12±1	24±2
Padrão+BTDCVI (0,01 mol/L)	21±7	4±1	5±5	31±2
Padrão+BTDCVI (0,015 mol/L)	14±1	10±5	16±1	25±4
Padrão+BTDCVI (0,02 mol/L)	13±1	4,5±1	8,5±7	26±17

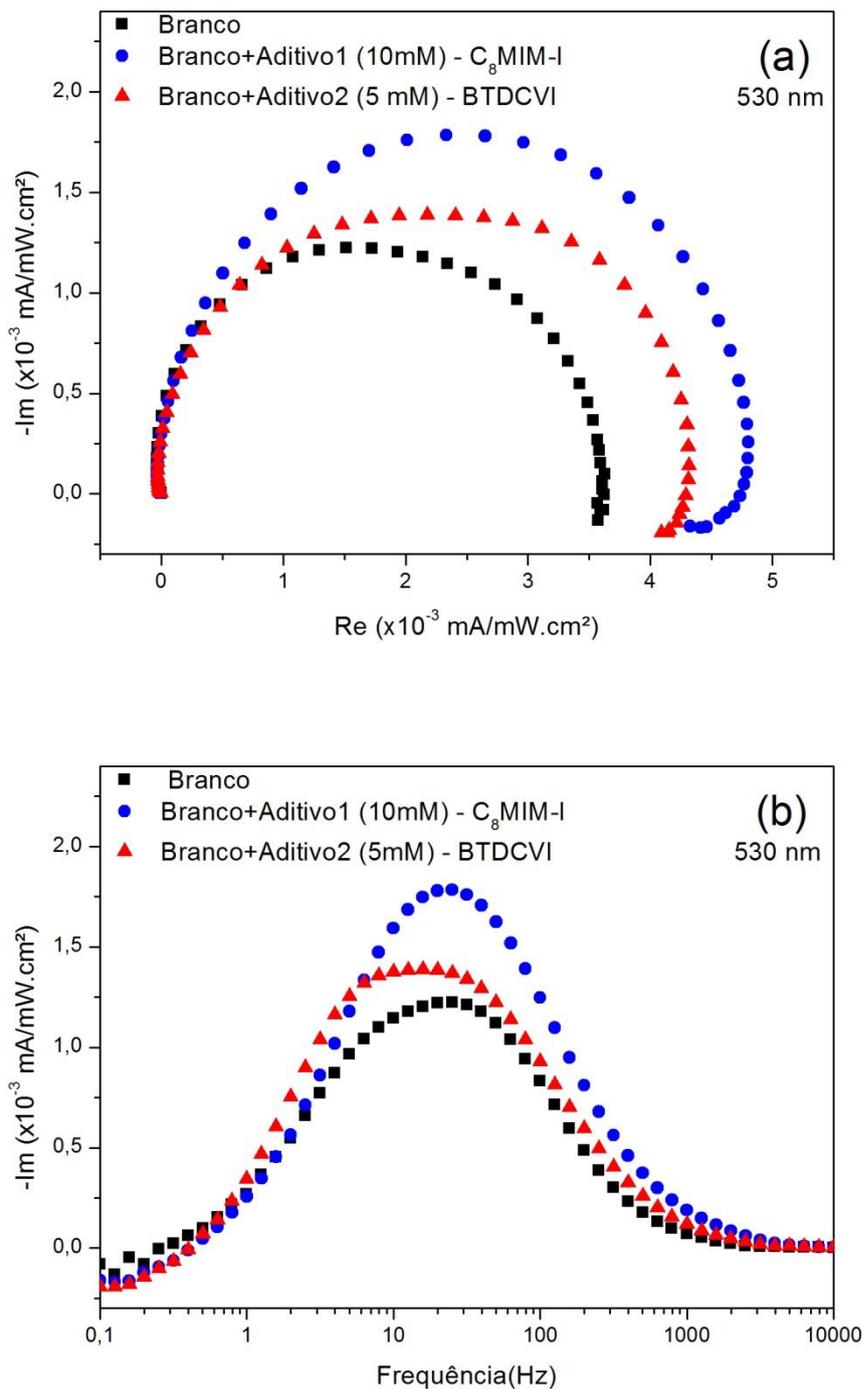
Intervalo de confiança de 90% para 4 medidas

Os resultados obtidos por meio da EIE permitiram concluir que os aditivos 1 e 2 (C₈MIM-I e BTDCVI) agiram na diminuição da resistência do eletrólito, determinado pela resistência total do sistema ($R_s+R_{CE}+R_D$) e conseqüentemente, no aumento da condutividade iônica à 25°C do eletrólito. Este comportamento é atribuído ao aumento de portadores de carga na solução eletrolítica em presença dos líquidos iônicos C₈MIM-I e BTDCVI que atuam no transporte do par redox.

5.3.3 Espectroscopia de Intensidade de Fotocorrente ou Fotovoltagem modulada (IMPS ou IMVS)

Nesta seção será avaliado o tempo de transporte eletrônico (τ_{trans}) e o tempo de recombinação (τ_{rec}) dos elétrons. Estes resultados podem ser verificados a partir de curvas de IMPS e IMVS, respectivamente, e são utilizados para o cálculo da eficiência de captação de elétrons pelo dispositivo solar (η_{col}), do coeficiente (D_e) e do comprimento (L_e) de difusão eletrônica. A **Figura 26** (a) e (b) ilustra os gráficos gerados pelas curvas de IMPS para os dispositivos fotoeletroquímicos com melhor eficiência de conversão (Padrão+C8MIM-I 10mM e Padrão+BTDCVI 5mM), quando submetidos à luz incidente de comprimento de onda de 530 nm.

Figura 26 – Gráficos Nyquist (a) e Corrente Imaginária em função da frequência (b) de IMPS para os dispositivos com os eletrólitos Padrão, Padrão+C8MIM-I (10mM) e Padrão+BTDCVI (5mM) para 530 nm.



Na **Figura 26** (a) são observados qualitativamente os mecanismos de transportes existentes no dispositivo. Isto é feito pela observação da formação de um semicírculo no quadrante imaginário negativo e quadrante real positivo, que é associado à presença de um único mecanismo de transporte no dispositivo. Segundo resultados da literatura (DLOCZIK, ILEPERUMA, *et al.*, 1997), as células

DSSCs mostram tipicamente a presença de um único mecanismo de transporte eletrônico, que é associado a frequências de iluminação mais altas (**Figura 26** (b)), indicando a presença de transportadores de carga mais rápidos. Diversos autores atribuem este mecanismo aos transportadores de cargas presentes no TiO₂ (HALME, 2011), (SET, HEINEMANN, *et al.*, 2013), (POUDYAL, MALONEY, *et al.*, 2017). A partir da **Figura 26** (b) é possível estimar o tempo de transporte do elétron, cujos valores estão apresentados na **Tabela 6**. Todos os dispositivos apresentaram valores similares de tempo de transporte, indicando que os aditivos não estão atuando na melhoria do transporte eletrônico dentro do filme mesoporoso.

Tabela 6 – Tempo de transporte, tempo de recombinação e eficiência de coleta do dispositivo fotoeletroquímico composto pelos eletrólitos Padrão, Padrão +C₈MIM-I (10mM) e Padrão+BTDCVI (5mM).

Eletrólito	Tempo de Transporte τ_{trans} (ms)	Tempo de Recombinação τ_{rec} (ms)	Eficiência de Coleta η_{col} (%)
Padrão	6±1	20±4	71±6
Padrão+C ₈ MIM-I (10mM)	6±1	36±1	86±2
Padrão+BTDCVI (5mM)	6±1	54±12	90±2

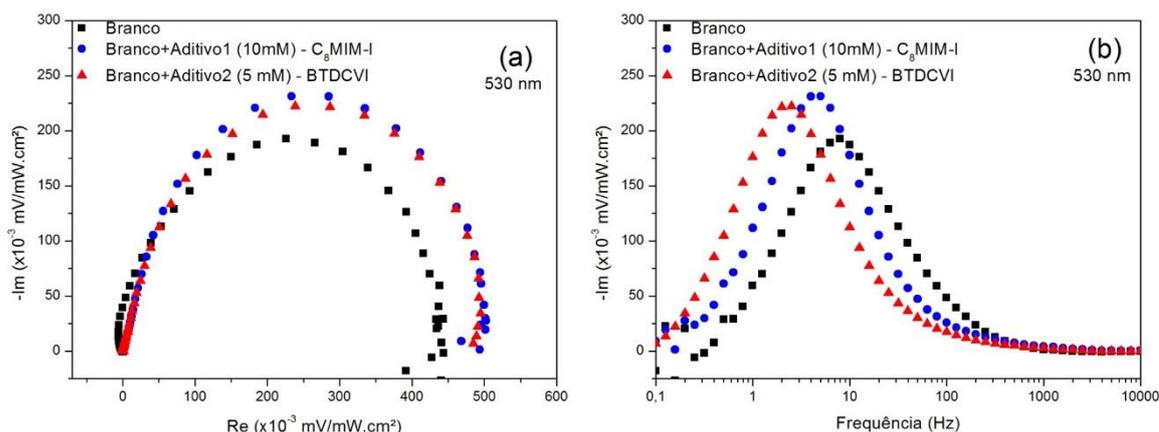
Intervalo de confiança de 90% para 4 medidas

A **Figura 27** (a) e (b) mostra os gráficos gerados pelas curvas de IMVS, o que permite calcular o tempo de recombinação (τ_{rec}). Estes valores foram avaliados para o comprimento de onda de 530 nm e são apresentados na **Tabela 6**. O aumento no tempo de recombinação é verificado para os eletrólitos com os aditivos (Padrão +C₈MIM-I 10mM e Padrão+BTDCVI 5mM). Este resultado indica que o C₈MIM-I e o BTDCVI atuam no aumento da corrente de curto circuito por evitar as reações de recombinação entre os elétrons fotogerados e o eletrólito, aumentando a corrente observada. Pois, se a vida útil dos elétrons for suficientemente longa, todos os elétrons fotoinjectados serão coletados (PASCOE, HUANG, *et al.*, 2014).

O BTDCVI apresentou o melhor desempenho, triplicando o tempo de vida do elétron na rede semicondutora. Este fenômeno é explicado em termos do impedimento estérico promovido pelo aditivo quando adsorvido no TiO₂. A literatura mostra que os líquidos iônicos (LIs) são atraídos pelas nanopartículas a partir de forças eletrostáticas (MIGOWSKI, TEIXEIRA, *et al.*, 2007), criando um tipo de proteção superficial que chega a se estender a 2,8 – 4,0 nm em comprimento, a depender da cadeia do LI e do contra-íon aplicado (MACHADO, SCHOLTEN, *et al.*,

2007). Neste sentido, é sugerido que o melhor desempenho do BTDCVI em evitar as recombinações ocorra devido a dois fatores estruturais: (1) rigidez da cadeia do líquido iônico, que impede a formação de longas extensões de agregados supramoleculares; e (2) a natureza do contra-ânion da BTDCVI (Cl^-), que possui menor raio iônico em relação ao I^- do $\text{C}_8\text{MIM-I}$ (FONSECA, MACHADO, *et al.*, 2006), promovendo, desta forma, menor repulsão do LI na superfície da nanopartícula carregada de elétrons. Isto justifica por que o $\text{C}_8\text{MIM-I}$ demonstrou menor tempo de vida do elétron, pois apesar de apresentar uma cadeia mais flexível, a formação de aglomerados em regiões próximas às nanopartículas dificultam as reações de regeneração do corante.

Figura 27 – Gráficos Nyquist (a) e Voltagem imaginária em função da frequência (b) de IMVS para os eletrólitos Padrão, Padrão + $\text{C}_8\text{MIM-I}$ (10mM) e Padrão+BTDCVI (5mM) para 530 nm.



A eficiência de elétrons que são captados (η_{col}) pelo anodo é possível de ser calculada segundo a Equação 5 apresentada na seção 3.3.6, estes valores são mostrados na **Tabela 6**. Assim, o melhor desempenho de captação de elétrons nos dispositivos solares é associado ao eletrólito Padrão+BTDCVI 5mM. Para altas eficiências de coleta eletrônica, a célula pode render um melhor transporte de carga e menores perdas por recombinação (THAVASI, RENUGOPALAKRISHNAN, *et al.*, 2008).

Ao corroborar os dados de perfilometria do filme de TiO_2 , apresentados na seção 5.1.3, com os resultados de IMPS e IMVS, é possível calcular o coeficiente de difusão eletrônica (D_e) e o comprimento de difusão (L_d) eletrônica, seguindo a Equação 6 e a Equação 7, respectivamente (seção 3.3.6). Os parâmetros D_e e L_d são apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 7 – Coeficiente (D_e) e comprimento (L_d) de difusão eletrônica para os eletrólitos Padrão, Padrão + C₈MIM-I (10mM) e Padrão+BTDCVI (5mM) para 530 nm.

Eletrólitos	D_e (cm ² /s) x10 ⁻⁴	L_d (cm) x10 ⁻⁴
Padrão	1,1±1,5	15±2
Padrão+C₈MIM-I (10mM)	1,1±1,5	20±3
Padrão+BTDCVI (5mM)	1,1±1,5	24±3

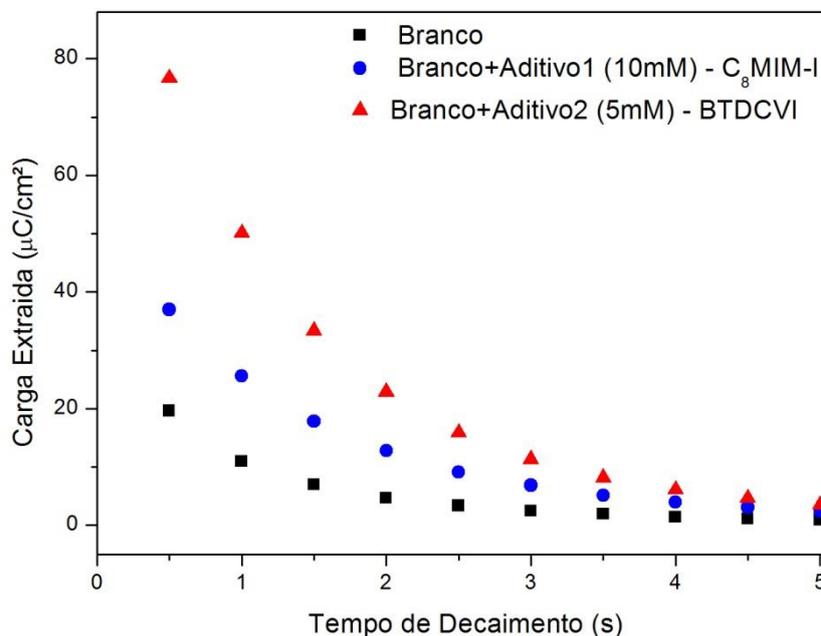
Intervalo de confiança de 90% para 4 medidas

O coeficiente de difusão eletrônica fornece informações sobre o processo de transporte eletrônico no semicondutor (MORI et al., 2008). Desta forma, como dito anteriormente, a atuação dos aditivos não é observada no que tange o transporte eletrônico, visto na **Tabela 7** valores similares de D_e para todos os eletrólitos. Além disso, é possível também verificar o aumento dos valores do comprimento de difusão eletrônica em presença dos aditivos C₈MIM-I e BTDCVI. No que lhe concerne, os valores de L_e indicam a capacidade eletrônica de se transportar na rede semicondutora sem sofrer recombinação. Portanto, maiores comprimentos de difusão implicam no aumento da captação de carga pelo circuito externo (PASCOE et al., 2014).

5.3.4 Charge Extraction (CE)

Os ensaios de extração de carga (ou *Charge Extraction*) fornecem dados sobre a cinética de recombinação eletrônica dentro do dispositivo solar. A **Figura 28** ilustra um gráfico de primeira ordem que relaciona a carga extraída para diferentes tempos de decaimento sob luz incidente de 530 nm para os eletrólitos Padrão, Padrão+ C₈MIM-I 10mM e Padrão+BTDCVI 5mM.

Figura 28 – Carga extraída para diferentes tempos de decaimento para os eletrólitos Padrão, Padrão+C₈MIM-I (10mM) e Padrão+BTDCVI (5mM) sob iluminação de 530nm.

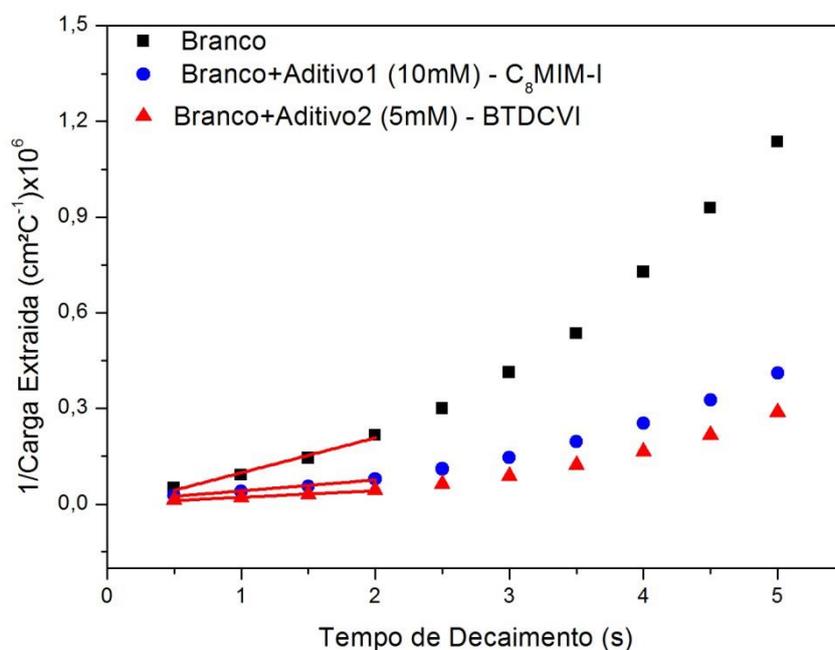


Para os três eletrólitos avaliados foi observado o mesmo comportamento de decaimento exponencial da quantidade de carga extraída com o aumento do tempo de decaimento. Assim, quanto maior o tempo de decaimento, mais cargas podem se recombinar e menor o valor da carga extraída do filme. O comportamento exponencial de decaimento é genericamente atribuído à distribuição exponencial de estados de aprisionamentos delocalizados na banda de condução, no qual é capaz de aceitar elétrons (BARNES, MIETTUNEN, *et al.*, 2013). Ainda, segundo Barnes *et al.* (2012) e outros autores (LAGEMAAT e FRANK, 2000), a natureza precisa destes estados parece ser característica de sistemas nanocristalinos e desordenados. Portanto, o ensaio de extração de carga permite a confirmação experimental do modelo de múltiplas armadilhas tanto para o transporte, quanto para a recombinação eletrônica.

Dentre os eletrólitos avaliados, o eletrólito Padrão+BTDCVI 5mM (BTDCVI) apresentou uma maior quantidade de carga coletada, ou extraída do dispositivo, seguido pelo eletrólito Padrão+C₈MIM-I 10mM e Padrão. Tal resultado confirma que o eletrólito que contém os líquidos iônicos BTDCVI e C₈MIM-I possuem menos sítios de recombinação que o eletrólito Padrão sem aditivos.

A **Figura 29** mostra o comportamento de gráfico 1/Carga Extraída vs. tempo de decaimento para os eletrólitos Padrão, Padrão+C₈MIM-I 10mM e Padrão+BTDCVI 5mM e iluminação com comprimento de 530 nm. É possível observar que os gráficos apresentam um comportamento linear para os quatro primeiros pontos, sugerindo que a taxa de decaimento do elétron varia com o quadrado da concentração total de elétrons (PETER, DUFFY, *et al.*, 2010). Assim, para a obtenção de informações sobre a cinética de reação, a taxa constante de recombinação do elétron é calculada a partir do *fitting* linear destes quatro primeiros pontos (DUFFY, PETER, *et al.*, 2000). A inclinação do *fitting* fornece a taxa constante de decaimento do elétron em unidade de C⁻¹.cm².s⁻¹, que pode ser convertida em unidade convencional de cm³.s⁻¹ a partir da transformação do Coulomb em carga elementar ($e = 1,60218 \times 10^{-19}$) e pela multiplicação da espessura do filme semiconductor (12 μm). Como o gráfico é plotado pelo inverso da carga extraída, quanto maior o valor da constante de decaimento do elétron (inclinação da curva), mais elétrons são perdidos do semiconductor e recombinados com o eletrólito.

Figura 29 – Cálculo da Taxa Constante de Decaimento do Elétron para os eletrólitos Padrão, Padrão+C₈MIM-I (10mM) e Padrão+BTDCVI (5mM) sob iluminação de 530nm.



Em tempos de decaimento mais longos, o gráfico de segunda ordem mostra um desvio positivo de linearidade, que sugere que o decaimento de elétrons é mais rápido do que o esperado. Portanto, uma limitação do método ocorre na estimativa da cinética de recombinação para longos tempos de decaimento. Isto ocorre porque o comprimento de difusão do elétron decai com a queda de densidade eletrônica (BARNES, MIETTUNEN, *et al.*, 2013). Quando o comprimento de difusão se torna menor que a espessura do filme, alguma fração de elétrons irá reagir de volta com o corante ou eletrólito antes de alcançar o substrato.

A **Tabela 8** ilustra os valores da taxa constante de decaimento do elétron obtida pelo *fitting* linear dos quatro primeiros pontos da **Figura 29** em valores convencionais ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). As menores taxas de decaimento do elétron são observadas para os eletrólitos contendo os líquidos iônicos como aditivos (BTDCVI e $\text{C}_8\text{MIM-I}$). Estes resultados comprovam que as maiores correntes observadas para os eletrólitos contendo o $\text{C}_8\text{MIM-I}$ e o BTDCVI (**Tabela 3** e **Tabela 4**) ocorrem devido à diminuição de reações de recombinação. Ainda, o BTDCVI se apresenta mais eficaz na diminuição das reações de recombinação.

Tabela 8 – Taxa Constante de Decaimento de Elétrons para os eletrólitos Padrão, Padrão + $\text{C}_8\text{MIM-I}$ (10mM) e Padrão +BTDCVI (5mM) sob iluminação de 530nm.

Eletrólito	Taxa Constante de Decaimento do Elétron ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) $\times 10^{-17}$
Padrão	2,28 \pm 0,37
Padrão+ $\text{C}_8\text{MIM-I}$ (10mM)	0,55 \pm 0,28
Padrão+BTDCVI (5mM)	0,45 \pm 0,07

Intervalo de confiança de 90% para 4 medidas

5.4 PROPOSTA DE MECANISMO

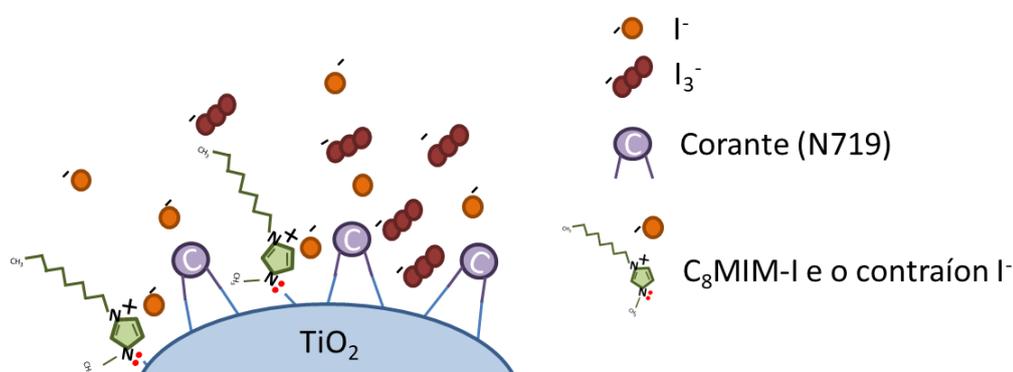
Nesta seção discutiremos a proposta de mecanismo de atuação dos aditivos. Utilizaremos como base de fundamentação todos os resultados obtidos a partir da caracterização dos eletrólitos e dos dispositivos solares. Assim, buscamos elucidar o papel dos compostos no desempenho da célula solar sensibilizada por corante.

5.4.1 Aditivo $\text{C}_8\text{MIM-I}$

O mecanismo de atuação sugerido apresenta duas importantes etapas (atração eletrostática e adsorção). Inicialmente, sugere-se a atração a partir de

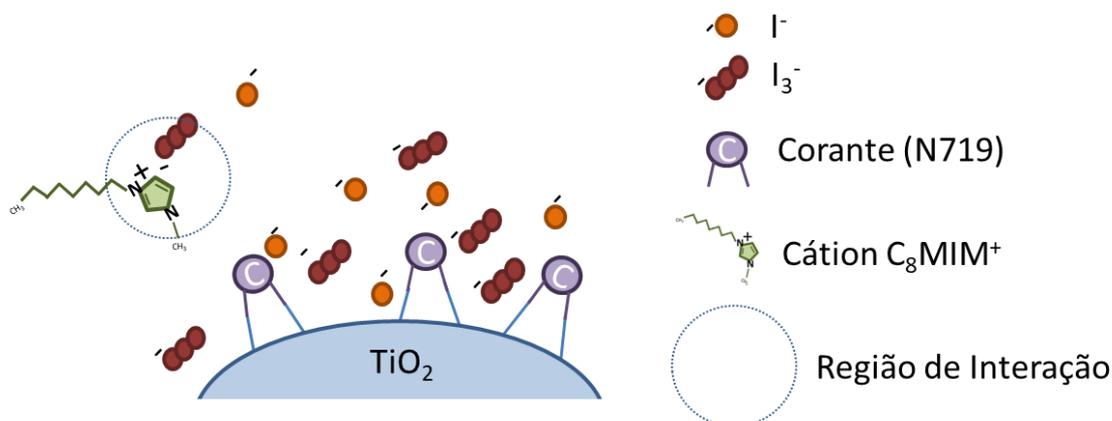
forças eletrostáticas através do anel imidazol (positivo) no C₈MIM-I pela superfície semicondutora do TiO₂, a qual está carregada de elétrons (negativo). A próxima etapa do mecanismo sugerido ocorrerá pela adsorção do C₈MIM-I nas nanopartículas de TiO₂ a partir das ligações coordenadas do par de elétrons do átomo de Nitrogênio do cátion imidazol com o TiO₂. Este comportamento foi também observado por Xiong, et al (XIONG, ZHENG, *et al.*, 2019). A **Figura 30** ilustra a proposta do mecanismo abordado.

Figura 30 – Mecanismo adsorção do C₈MIM-I.



Além disso, os resultados de espectro de absorção indicaram uma interação entre o C₈MIM-I e o triiodeto (**Figura 20**). Assim, quando não adsorvido na molécula do TiO₂, o C₈MIM-I se encontra ligado ao triiodeto em solução, como mostrado na **Figura 31** (região de interação). É importante destacar que a atuação do C₈MIM-I não ocorre a partir de um mecanismo de atuação isolado, mas de um efeito sinérgico entre as propostas da **Figura 30** e **Figura 31**.

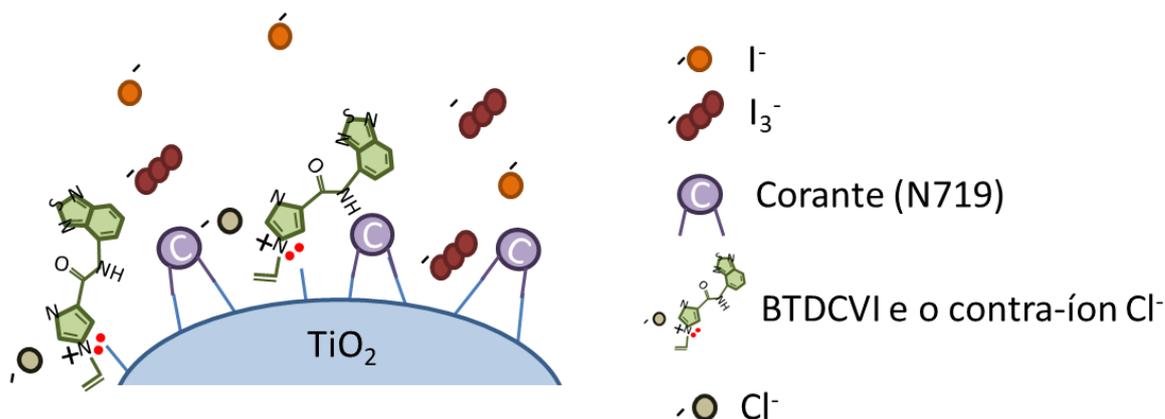
Figura 31 – Ligação do C₈MIM⁺ e o I₃⁻ em solução eletrolítica.



5.4.2 Aditivo BTDCVI

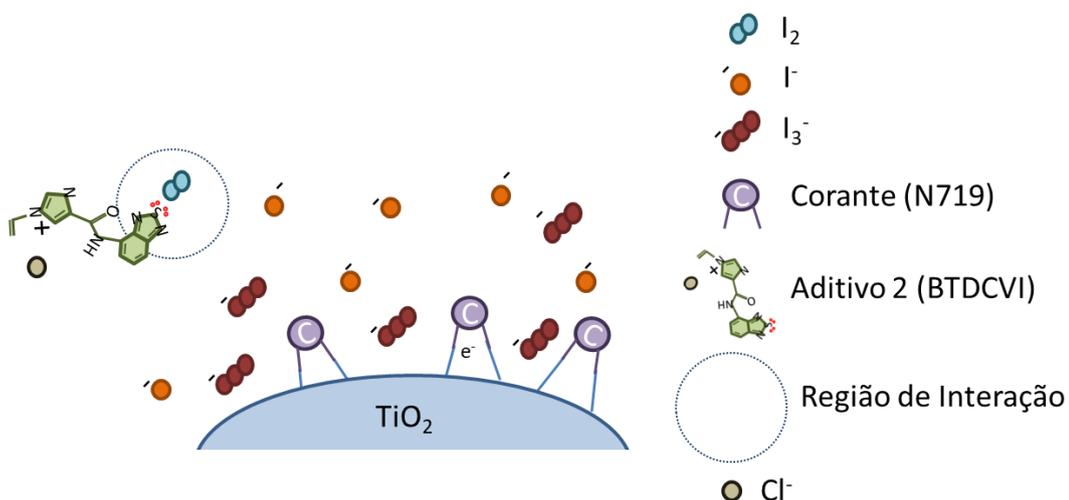
Similar ao C₈MIM-I o mecanismo de atuação proposto para o BTDCVI ocorre também em duas etapas: atração eletrostática e adsorção. Detalhes do mecanismo é apresentado na **Figura 32**.

Figura 32 – Mecanismo de atuação do BTDCVI por interação com a superfície de TiO₂.



Os resultados de absorção discutidos anteriormente, seção 5.2.2, (**Figura 21**), demonstraram uma forte interação do BTDCVI com o I₂. Assim, este comportamento é o que define o segundo mecanismo de atuação proposto. Neste sentido, tal interação é representada na **Figura 33** onde a ligação de halogênio citada auxilia na formação de mais I⁻ e na extinção do I₃⁻ em regiões próximas do corante, contribuindo para diminuição das reações de recombinação.

Figura 33 – Mecanismo de atuação do BTDCVI com os Iodeto (I₂).



O melhor desempenho do BTDCVI em evitar as perdas por recombinação foi explicado em termos do menor tamanho do raio iônico do seu contraíon e devido ao impedimento estérico promovido pela sua cadeia estrutural mais rígida, como descrito na seção 5.3.3. Este comportamento dificulta a formação de agregados supramoleculares próximo ao corante, facilitando a reação de regeneração pelo iodeto. Neste caso, o efeito sinérgico entre os mecanismos propostos é fundamental na redução das reações de recombinação.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado o efeito da adição de dois aditivos denominados C₈MIM-I e BTDCVI à composição eletrolítica de uma célula solar sensibilizada por corante. O comportamento óptico dos eletrólitos e aditivos foi avaliado por Espectroscopia de Absorção UV-Vis e Emissão de Fluorescência. O comportamento eletroquímico dos dispositivos solares foi identificado a partir das técnicas JxV, EIS, IMPS/VS e Extração de carga.

Os resultados de Espectroscopia de Absorção UV-Vis dos eletrólitos sugeriram uma interação entre C₈MIM-I e o triodeto, diminuindo a disponibilidade livre do íon na solução. O eletrólito com BTDCVI, por sua vez, indicou a interação com o I₂ formado da decomposição do I₃⁻, o que aumenta a disponibilidade de I⁻ e diminui a de I₃⁻.

A curva JxV foi aplicada para identificação da concentração adequada do C₈MIM-I e do BTDCVI ao Eletrólito Padrão, sendo estabelecida em 10 mM e 5mM, respectivamente. Além disso, o valor de eficiência de conversão do dispositivo com o C₈MIM-I e BTDCVI em condições ótimas de concentração foi maior que os valores alcançados pelos aditivos comerciais tBP e tiocianato de guanidina devido ao mais eficaz balanceamento de valores de V_{oc} e J_{sc}.

Os resultados fornecidos pela técnica EIE em célula simétrica FTO_{Pt}|eletrólito|FTO_{Pt} indicaram um aumento da condutividade iônica dos eletrólitos em presença dos líquidos iônicos devido ao aumento de portadores de carga na solução, que auxiliaram no transporte do par redox.

Os resultados de IMPS/VS forneceram o tempo de transporte eletrônico e o tempo de vida do elétron no filme mesoporoso de TiO₂, que foram utilizados para cálculo do coeficiente de difusão eletrônica e comprimento de difusão do elétron, respectivamente. O tempo de transporte não foi alterado em presença dos aditivos. O tempo de vida do elétron, por sua vez, foi aumentado. O BTDCVI apresentou melhor resultado. Este fenômeno foi explicado em termos do menor tamanho do contraíon (Cl⁻) do BTDCVI e da maior rigidez da sua cadeia, que impede a formação de agregados supramoleculares em regiões próximas ao corante.

Os resultados de Extração de Carga forneceram os valores da taxa de decaimento do elétron, comprovando a diminuição das reações de recombinação no dispositivo solar quando em presença dos Aditivos 1 e 2.

O mecanismo de ação proposto para ambos os aditivos, C₈MIM-I e BTDCVI, foi fundamentado com base na atração eletroestática entre o núcleo positivo imidazol dos aditivos e a superfície semicondutora carregada de elétrons. A adsorção foi promovida por ligações coordenadas do par de elétrons do nitrogênio e o semicondutor, o que promoveu a proteção do TiO₂ e evitou as perdas eletrônicas por recombinação. Ainda, foi sugerida a atuação do C₈MIM-I na diminuição de triiodetos disponíveis da solução eletrolítica. Enquanto o BTDCVI agiu na diminuição de disponibilidade do triiodeto e aumenta do iodeto. Portanto, há uma sinergia entre os mecanismos propostos no aumento da eficiência de conversão das células solares e não atuações isoladas.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Durante o processo de desenvolvimento do presente trabalho foi verificada a baixa dissolução do composto BTDCVI na solução acetonitrila/valeronitrila (85/15 v.). Assim, identificamos a necessidade de futuras avaliações sobre solventes adequados que promovam melhor dissolução do composto em solução e conseqüentemente melhorem a sua atuação no dispositivo fotoeletroquímico.

Identificamos a necessidade de realização da técnica de tempo de vida de excitação para identificação de um possível mecanismo de atuação adicional do BTDCVI por transferência de energia de ressonância (FRET) entre o aditivo e o corante N719.

Além disso, um dos desafios atuais para os eletrólitos de células solares sensibilizadas por corante é tornar estes eletrólitos sólidos ou quase sólidos com uma relativa alta conversão de fótons. Para tanto, trabalhos futuros consistem na obtenção de eletrólitos gel dopados com o BTDCVI.

Ainda, alguns trabalhos mostram a adição de compostos fluorescentes diretamente sobre o filme anódico, atuando como mais um cromóforo dentro do sistema. Assim, sugerimos a avaliação do BTDCVI no papel de sensibilização do anodo devido à sua boa adsorção ao semicondutor.

REFERÊNCIAS

- ALVES, R. F. Fontes de Energia do Brasil. **Mundo Educação**, 30 jan. 2019. Disponível em: <<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/geografia/fontes-energia-brasil.htm>>. Acesso em: 30 jan. 2019.
- ARAÚJO, I. R. M. D. **Bioimageamento com derivados dos núcleos 2,1,3 Benzotiadiazola e 2,1,3-Benzoselenodiazola**. Dissertação (Mestrado em Química - Universidade de Brasília (UNB)). Brasília. 2017.
- ARCHER, M. D.; NOZIK, A. J. **Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion**. London: Imperial College Press, v. 3, 2003.
- BAILES, M. et al. Determination of the Density and Energetic Distribution of Electron Traps in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 32, p. 15429–15435, 2005.
- BARNES, P. et al. Interpretation of optoelectronic transient and charge extraction measurements in dye-sensitized solar cells. **Advanced Materials**, v. 25, n. 13, p. 1881-1922, Fevereiro 2013.
- BARNES, R. et al. Interpretation of Optoelectronic Transient and Charge Extraction Measurements in Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 25, n. 13, p. 1881-1922, 2013.
- BAUMANN, A. et al. Iodine Binding with Thiophene and Furan Based Dyes for DSCs. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 00, p. 1-12, Junho 2013.
- BRESSAN, R. **Evolução dos dados econômicos no Brasil**, 2019. Disponível em: <<http://evolucaodosdadoeconomicos.com.br/consumo-de-energia-eletrica/>>. Acesso em: 30 Janeiro 2019.
- CALEIRO, J. P. O nível de desenvolvimento de todos os países em um mapa. **Exame**, 23 out. 2016. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/economia/o-nivel-de-desenvolvimento-de-todos-os-paises-em-um-mapa/>>. Acesso em: 30 jan. 2019.
- CHUA, N. Edmond Becquerel: The Man Behind Solar Panels. **Solenergy**, 2016. Disponível em: <<http://solenergy.com.ph/solar-panel-philippines-edmond-becquerel/>>. Acesso em: 17 Março 2019.
- ČOLOVIĆ, M. et al. Amphiphilic POSS-based ionic liquid electrolyte additives as a boost for dyesensitized solar cell performance. **Solar Energy**, v. 183, p. 619-631, Março 2019.

- DICARMINE, P. M.; SEMENIKHIN, O. A. Intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS) of solid-state polybithiophene-based solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 11, p. 3744-3754, Abril 2008.
- DLOCZIK, L. et al. Dynamic Response of Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: Characterization by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy. **J. Phys. Chem B**, v. 101, n. 49, p. 10281–10289, Dezembro 1997.
- DUFFY, N. et al. Investigation of the Kinetics of the Back Reaction of Electrons with Tri-iodide in Dye-Sensitized Nanocrystalline Photovoltaic Cells. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, n. 38, p. 8916–8919, Agosto 2000.
- FONSECA, G. S. et al. Synthesis and characterization of catalytic iridium nanoparticles in imidazolium ionic liquids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, p. 193–204, Junho 2006.
- GAO, Y. et al. Spectroscopic and Intensity Modulated Photocurrent Imaging of Polymer/Fullerene Solar Cells. **ACS Appl. Mater. Interface**, v. 8, n. 1, p. 285–293, Dezembro 2016.
- GARDNER, J. M. et al. Visible Light Generation of Iodine Atoms and I-I Bonds: Sensitized I- Oxidation and I₃ - Photodissociation. **J. AM. CHEM. SOC.**, v. 131, p. 16206–16214, Outubro 2009.
- GOLDEMBERG, J.; LUCO, O. Energia e desenvolvimento. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 21, n. 49, 2007.
- GONDANE, V.; BHARGAVA, P. Tuning flat band potential of TiO₂ using an electrolyte additive to enhance open circuit voltage and minimize current loss in dye sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 209, p. 293-298, Agosto 2016.
- GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 2, p. 145–153, Outubro 2003.
- HALME, J. Linking optical and electrical small amplitude perturbation techniques for dynamic performance characterization of dye solar cells. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 12435-12446, Abril 2011.
- HARA, K. et al. Effect of Additives on the Photovoltaic Performance of Coumarin-Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. **Langmuir**, v. 20, p. 4205-4210, Fevereiro 2004.
- HONSBURG, C.; BOWDEN, S. O efeito fotovoltaico. **PV Education**. Disponível em: <<https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/the-photovoltaic-effect>>. Acesso em: 2017 Março 2019.

- HWANG, Y.-K.; PARK, S. S.; LIM, J.-H. Preparation of Anatase/Rutile Mixed-Phase Titania Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, n. 3, p. 2255–2261, Março 2013.
- IG. Satélite da Nasa mostra fotos noturnas inéditas da Terra. **IG**, 06 dez. 2012. Disponível em: <<https://ultimosegundo.ig.com.br/ciencia/2012-12-05/satelite-da-nasa-mostra-fotos-noturnas-ineditas-da-terra.html>>. Acesso em: 30 jan. 2019.
- ITO, S. et al. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 14, p. 4613–4619, Maio 2008.
- JENA, A. et al. Dye Sensitized Solar Cells: A Review. **Trans. Ind. Ceram. Soc.**, v. 71, n. 1, p. 1-16, 2012.
- JENG, M.-J. et al. Particle Size Effects of TiO₂ Layers on the Solar Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, n. 1-9, Março 2013.
- KALYANASUNDARAM, K. **Dye-Sensitized Solar Cells**. Lausanne (Switzerland): EPFL Press, 2010.
- KAMBE, S. et al. Influence of the Electrolytes on Electron Transport in Mesoporous TiO₂-Electrolyte Systems. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, n. 11, p. 2967–2972, Fevereiro 2002.
- KARTHIKA, P. et al. Influence of synthesized thiourea derivatives as a prolific additive with tris(1,10-phenanthroline)cobalt(II/III)bis/tris(hexafluorophosphate)/hydroxypropyl cellulose gel polymer electrolytes on dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 298, p. 237-247, Março 2019.
- KOPIAKIS, N.; NEALE, N. R.; FRANK, A. J. Effect of an Adsorbent on Recombination and Band-Edge Movement in Dye-Sensitized TiO₂. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, n. 25, p. 12485–12489, Junho 2006.
- KOZYTSKIY, A. V. et al. Photoelectrochemical Solar Cells with Semiconductor Nanoparticles and Liquid Electrolytes: A Review. **Theoretical and Experimental Chemistry**, v. 53, n. 3, p. 145–17, Julho 2017.
- LAGEMAAT, J. V.; FRANK, A. J. Effect of the Surface-State Distribution on Electron Transport in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Nonlinear Electron-Transport Kinetics. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, n. 18, p. 4292–4294, Abril 2000.
- LEE, C.-P.; CHEN, P.-Y.; HO, K.-C. **Solar Cells, Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches**, Prof. Alexander Kokorin (Ed.). Shanghai: Intech, 2011.

- LEE, J. K.; YANG, M. Progress in light harvesting and charge injection of dye-sensitized solar cells. **Materials Science and Engineering: B**, v. 176, n. 15, p. 1142–1160., Setembro 2011.
- LI, G. et al. Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 0, p. 10078–10085, Setembro 2009.
- LOSTER, M. **Total Primary Energy Supply**, 2010. Disponível em: <http://www.ez2c.de/ml/solar_land_area/>. Acesso em: 30 jan. 2019.
- MACHADO, G. et al. Structural aspects of transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids. **Int. J. Nanotechnol.**, v. 4, n. 5, p. 541-563, 2007.
- MATHEWA, A. et al. Effect of iodine concentration on the photovoltaic properties of dye sensitized solar cells for various I² / LiI ratios. **Electrochimica Acta**, v. 87, n. 1, p. 92-96, Janeiro 2013.
- MCEVOY, A.; MARKVART, T.; CASTÑER, L. **Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications**. Oxford: Elsevier, v. II, 2012.
- MIGOWSKI, P. et al. Structural and magnetic characterization of Ni nanoparticles synthesized in ionic liquids. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156–158, p. 195–199, Novembro 2007.
- O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737-740, Outubro 1991.
- OKU, T. **Solar Cells and Energy Materials**. Berlin: FSC, 2017.
- OLSON, C. L. Influence of Cation on Charge Recombination in Dye-Sensitized TiO₂ Electrodes. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, n. 19, p. 9619–9626, Abril 2006.
- O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M.. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, p. 737 – 740, 1991.
- PASCOE, A. R. et al. Charge Transport and Recombination in Dye- Sensitized Solar Cells on Plastic Substrates. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, n. 28, p. 15154–15161, Junho 2014.
- PATEL, M. et al. Nanostructured SnS with inherent anisotropic optical properties for high photoactivity. **Nanoscale**, v. 8, p. 2293–2303, Dezembro 2016.
- PETER, L. et al. Transport and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized solar. **J. Phys. Chem.**, v. 114, n. 33, 2010.

- PETER, L.; DUFFY, N.; WANG, R. Transport and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized solar cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 114, n. 33, 2002.
- POUDYAL, U. et al. Carrier Transport Dynamics in Mn-doped CdSe Quantum Dot Sensitized Solar Cells. **Nanotechnology**, v. 28, n. 41, p. 415401, Julho 2017.
- RAMAR, A. et al. Photoelectrochemical Effect of Poly(N-vinylcarbazole) as Electrolyte Additive in a N719 Dye Sensitized TiO₂ Solar Cell. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 13, p. 9721 – 9730, Setembro 2018.
- RHEE, S.-W.; KWON, W. Key technological elements in dye-sensitized solar cells (DSC), v. 28, 2011.
- RICHHARIYA, G. et al. Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 705–718, 2017.
- ROY, P. et al. TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells. **Nanoscale**, v. 2, p. 45-59 , Dezembro 2010.
- SEQUEIRA, S. I. H. **Células Solares Sensibilizadas por novos Corantes Derivados de Cumarinas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente) - Faculdade de Lisboa. Lisboa. 2012.
- SET, Y. T. et al. On the Origin of the Quadrant I Semicircle in Intensity-Modulated Photocurrent Spectra of P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells: Evidence of Degradation-Related Trap-Assisted Recombination. **J. Phys. Chem. C**, v. 117, n. 16, p. 7993–8000, Abril 2013.
- SONG, D. et al. Size effects of imidazolium cations bearing cyanoethyl group on performance of dye-sensitized solar cells. **Materials Letters** , v. 246, p. 137–140, Março 2019.
- SUGATHAN, V.; JOHN, E.; SUDHAKAR, K. Recent improvements in dye sensitized solar cells: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52 , p. 54–64, 2015.
- TAHAY, P. et al. Inter-relation Between TiO₂ Nanoparticles Size and Kind/Size of Dyes on the Mechanism and Conversion Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, n. 1-3, p. 11187-11196, Março 2013.
- THAVASI, V. et al. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 63, n. 3, p. 81-99, Janeiro 2008.

- WANG, Q. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 31, p. 14945–14953, Julho 2005.
- WANG., P. et al. A solvent-free, SeCN⁻/(SeCN)₃⁻ based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye dyesensitized. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, n. 3, p. 7164-7165, Maio 2004.
- WEN, P.; HAN, Y.; ZHAO, W. Influence of TiO₂ Nanocrystals Fabricating Dye-Sensitized SolarCell on the Absorption Spectra of N719 Sensitizer. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1-7, Maio 2012.
- WU, J. et al. Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. **Chem. Rev.**, v. 115, p. 2136–2173, Janeiro 2015.
- XIONG, B. et al. Simulation studies of the characteristics of nitrogen-containing additive molecules for solar cells. **Chemical Papers** , p. 1-11, Abril 2019.
- YANG, Y.; WANG, W. Effects of incorporating PbS quantum dots in perovskite solar cells based on CH₃NH₃PbI₃. **Journal of Power Sources**, v. 293, p. 577-584, Outubro 2015.
- YEN, Y. S. et al. Recent developments in molecule-based organic materials for dye-sensitized solar cells. **J. Mater. Chem.**, v. 22, p. 8734-8747, Maio 2012.
- YING YANG, Z. Z. J. G. D. P. B. Y. X. G. G. H. Metal-organic materials as efficient additives in polymer electrolytes for quasi-solid- state dye-sensitized solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 726, p. 1286-1294, Dezembro 2017.
- ZHANG, C. et al. Photoelectrochemical Effects of Guanidinium Thiocyanate on Dye-Sensitized Solar Cell. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 52, p. 21779–21783, Dezembro 2009.

ANEXO - A TiO₂ ANATASE EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2θ

PCPDFWIN																
PDF # 894921, Wavelength = 1.54060 (Å)																
89-4921	Quality: C	TiO ₂														
CAS Number:		Titanium Oxide														
Molecular Weight: 79.90		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++														
Volume[CD]: 135.54		Ref: Legrand, C., Delville, J., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 236, 944 (1953)														
Dx: 3.915 Dm:																
Sys: Tetragonal																
Lattice: Body-centered																
S.G.: I4 ₁ /amd (141)																
Cell Parameters:																
a	3.777	b		c	9.501											
α		β		γ												
I/lor: 5.04																
Rad: CuKα1																
Lambda: 1.54060																
Filter:																
d-sp: calculated																
ICSD #: 076173																
Mineral Name:																
Anatase syn																
		2θ	Int-I	h	k	l	2θ	Int-I	h	k	l	2θ	Int-I	h	k	l
		25.356	999*	1	0	1	38.644	69	1	1	2	55.186	135	2	1	1
		37.014	49	1	0	3	48.145	221	2	0	0	62.242	19	2	1	3
		37.847	159	0	0	4	53.974	138	1	0	5	62.812	88	2	0	4

ANEXO B - A TiO₂ RUTILO EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2 θ

PCPDFWIN																
PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help																
PDF # 894202, Wavelength = 1.54060 (Å)																
89-4202	Quality: C	TiO ₂														
CAS Number:		Titanium Oxide														
Molecular Weight: 79.90		Ref. Calculated from ICSD using POWD-12++														
Volume[CC]: 62.42	Dm:	Ref. Cromer, T.D., Herrington, K., J. Am. Chem. Soc., 77, 4708 (1955)														
Dx: 4.251																
Sys: Tetragonal																
Lattice: Primitive																
S.G.: P4 ₂ /mm (136)																
Cell Parameters:																
a 4.592	b	c 2.959														
α	β	γ														
I/I _{cor} : 3.63																
Rad: CuK α 1																
Lambda: 1.54060																
Filter:																
d sp. calculated																
ICSD #: 044981																
Mineral Name:																
Rutile syn.																
		2 θ	Int-I	h	k	l	2 θ	Int-I	h	k	l	2 θ	Int-I	h	k	l
		27.441	999	1	1	0	62.749	62	0	0	2	76.535	17	2	0	2
		36.078	433	1	0	1	64.060	65	3	1	0	79.828	8	2	1	2
		39.197	68	2	0	0	65.517	5	2	1		82.350	32	3	2	1
		41.240	162	1	1	1	69.013	149	3	0	1	84.268	20	4	0	0
		44.051	58	2	1	0	69.796	75	1	1	2	87.499	6	4	1	0
		54.325	466	2	1	1	72.428	7	3	1	1	89.551	45	2	2	2
		56.637	135	2	2	0	74.416	1	3	2	0					