



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

ESTUDO DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO DE BASE NATURAL PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES DO TIPO DSSC E QDSSC

FAGNALDO BRAGA PONTES
DOUTORADO

Manaus/AM
Maio/2024

FAGNALDO BRAGA PONTES

ESTUDO DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO DE BASE NATURAL PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES DO TIPO DSSC E QDSSC

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, no Instituto de Ciências Exatas exigida para o título de doutorado em Química com ênfase em Química de Materiais e Interfaces.

Prof. Dr. RAIMUNDO RIBEIRO PASSOS

Orientador

Prof^a. Dr^a ELLEN RAPHAEL

Coorientadora

Manaus/AM

Maior/2024

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P814e Pontes, Fagnaldo Braga

Estudo de eletrólito polimérico de base natural para aplicação em células solares do tipo CSSC e QDSSC / Fagnaldo Braga Pontes. - 2024.

127 f. : il., color. ; 31 cm.

Orientador(a): Raimundo Ribeiro Passos.

Coorientador(a): Ellen Raphael.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Amazonas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Manaus, 2024.

1. Polímero natural. 2. Corante natural. 3. Pontos quânticos. 4. Eletrólito polimérico. 5. Células solares. I. Passos, Raimundo Ribeiro. II. Raphael, Ellen. III. Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título



Ministério da Educação
Universidade Federal do Amazonas
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

FOLHA DE APROVAÇÃO


Estudo de eletrólito polimérico de base natural para aplicação em células solares do tipo CSSC e QDSSC

FAGNALDO BRAGA PONTES


Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor(a) em:

Aprovado(a) em 28 de maio de 2024.


BANCA EXAMINADORA:

Documento assinado digitalmente
 **ELLEN RAPHAEL**
Data: 01/12/2025 15:04:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


ELLEN RAPHAEL (UEA)
PRESIDENTE (COORIENTADORA)

Documento assinado digitalmente
 **NEILA DE ALMEIDA BRAGA**
Data: 02/12/2025 17:18:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

NEILA DE ALMEIDA BRAGA (PPGQ/UFAM)
MEMBRO INTERNO

Documento assinado digitalmente
 **LEANDRO APARECIDO POCRIFKA**
Data: 02/12/2025 15:55:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

LEANDRO APARECIDO POCRIFKA (PPGQ/UFAM)
MEMBRO INTERNO

Documento assinado digitalmente
 **ANDRÉ FELIPE VALE DA FONSECA**
Data: 02/12/2025 12:07:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

ANDRÉ FELIPE VALE FONSECA (IQ/UNICAMP)
MEMBRO EXTERNO

CESAR ANTÔNIO OROPESA AVELLANEDA (UFPEL)
MEMBRO EXTERNO

Manaus, 28 de maio de 2024.

Av. General Rodrigo Octávio, 6200 - Bairro Coroado 1 Campus Universitário Senador Arthur Virgílio
Filho, Setor Norte - Telefone: (92) (92) 3305-1181 / Ramal 2403
CEP 69080-900 Manaus/AM - ppgq@ufam.edu.br

Referência: Processo nº 23105.022535/2024-44

SEI nº 2917003

*Com gratidão e amor, DEDICO este
trabalho aos meus pais, Francisco
e Lindomar.*

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço a Deus, fonte de força e perseverança ao longo desta jornada. À minha família, pelo apoio constante. Aos meus pais, Francisco e Lindomar, por serem exemplo de dedicação e incentivo incondicional. Aos meus irmãos, Francisco, Fagner, Fabíola, Fabrícia e Kelly, pela parceria ao longo da vida, e aos meus sobrinhos, com quem compartilhei momentos significativos.

Agradeço aos meus orientadores, Professor Dr. Raimundo Passos e Professora Dra. Ellen Raphael. Ao Professor Raimundo, pela orientação, apoio e dedicação ao longo do percurso acadêmico. À Professora Ellen, pelo comprometimento, pela orientação técnica essencial e pelo suporte contínuo ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas (PPGQ/UFAM), pelo suporte institucional, incluindo o auxílio para realização de atividades externas em Minas Gerais.

Aos membros da banca examinadora, Dra. Neila de Almeida Braga, Dr. Leandro Aparecido Pocrifka, Dr. André Felipe Vale Fonseca, Dr. Cesar Antônio Oropesa Avellaneda (UFPel), e aos suplentes, Dr. Flavio Augusto de Freitas e Dr. Luiz Kleber Carvalho de Souza, pelo tempo e contribuições valiosas.

Às agências de fomento CAPES e FAPEAM pelo financiamento desta pesquisa, por meio dos processos 062.01163/2019 – PAMEQ/2019; 01.02.016301.03391/2021-90 – Edital nº 010/2021 – CT&I Áreas Prioritárias; e Edital nº 002/2021 – Programa Amazônia.

Ao Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN), pela infraestrutura e ambiente colaborativo. Agradeço aos colegas Magno e Rudyere, pelo apoio técnico e convivência diária, bem como aos alunos João, Marinaldo, Brenner, Raquel, Ernane e Felipe, que contribuíram diretamente com a rotina do laboratório.

Ao Grupo de Pesquisa em Química de Materiais da Universidade Federal de São João del-Rei – MG, na pessoa do Professor Dr. Marco Schiavon, pela receptividade durante o estágio, e aos colegas José, Maria, Flávia, Letícia, entre outros, pelo ambiente colaborativo e aprendizado proporcionado.

Agradeço também ao Governo do Estado do Amazonas, ao HUB de Tecnologia e Inovação, ao ILUM/HUB/UEA, e aos colegas Ronildo, Kahllyl, Siomara, Paula e Rangel, pela colaboração técnica e apoio durante a realização dos experimentos.

Ao Instituto SENAI de Inovação em Microeletrônica (SENAI DR-AM), na pessoa de seu diretor, Élvio Dutra, pelo suporte técnico e disponibilização de infraestrutura laboratorial. Agradeço também aos colaboradores Leonice, Hércules, Dávid, Lucian, Fávero, Silvio Coelho, Alexandre e Melissa. De forma especial, agradeço a Marcelo Serra, Carlos e Isaias Abner pelo suporte na configuração da câmara ambiental.

Ao INPA e ao Laboratório Temático de Microscopia e Nanotecnologia (LTMN), em especial ao pesquisador Robson, pelas análises de MEV realizadas.

Ao Laboratório de Bioeletrônica e Analítica (LABEL) e à Central Analítica da UFAM, pelo apoio técnico.

Por fim, agradeço aos amigos que acompanharam de forma próxima esta trajetória: Joel Pedro, Leonardo Yojo, Rubber, Orivaldo, Edilane, Fênix e Lucas. E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

``*Que ninguém se engane, só se consegue a simplicidade através de muito trabalho*``.
(Clarice Lispector, A Hora da Estrela)

RESUMO

As células solares sensibilizadas, dentre as chamadas células emergentes, possibilitam a utilização de materiais de baixo custo. Os corantes e polímeros naturais são exemplos de materiais de baixo custo e com boas perspectivas para aplicação em células solares. Este trabalho tem a intenção de estudar polímeros naturais para a utilização em células solares sensibilizadas por pontos quânticos de CdS e CdSe/CdS, e propõe uma cossensibilização, combinando um corante natural extraído do jenipapo amazônico e pontos quânticos de CdS. Foi realizado um estudo da melhor composição para o preparo dos eletrólitos poliméricos, a partir de goma de mandioca, xantana e amido de milho, sendo obtidos melhores resultados para utilização de glicerina, como agente plastificante, e formaldeído, como agente reticulante. A goma de mandioca obteve melhor desempenho em testes preliminares de caracterizações fotoeletroquímicas em dispositivos sensibilizados por CdS e foi selecionada para continuidade deste estudo. Foram realizadas algumas tentativas de dopagens do eletrólito polimérico com ácido cítrico, ácido acético e perclorato de lítio. Este último obteve melhor compatibilidade e sua concentração foi otimizada através de estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica em diferentes temperaturas para obter a condutividade de filmes preparados. A propriedade dielétrica e da condutividade elétrica dos eletrólitos poliméricos foi estudada na faixa de frequência de 2 MHz a 20 mHz. A concentração ótima de dopagem foi de 2%, que atingiu condutividade elétrica de $1,48 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Empregando o eletrólito polimérico em células sensibilizadas por CdSe/CdS foi medido uma eficiência de 5,51%, superior ao eletrólito líquido que foi de 4,97%. A estabilidade das células foi monitorada por análises de seus parâmetros fotoeletroquímicos durante sete dias, após este período a eficiência do dispositivo contendo o eletrólito polimérico decaiu 22,63% e com o eletrólito líquido 52,9%. Em relação ao estudo de corante natural, os resultados observados pelas análises de absorção no UV-Vis e caracterizações fotoeletroquímicas permitiram garantir o potencial de cossensibilização por pigmento natural e ponto quântico de fotoanodos. Esses fotoanodos foram testados em células usando $\text{S}^{2-}/\text{Sn}^{2-}$ ou $\text{I}^{-}/\text{I}_3^{-}$ como eletrólitos redox. Embora os resultados das células cossensibilizadas tenham sido inferiores às células solares sensibilizadas apenas com CdS ou N3, as células solares cossensibilizadas utilizando o corante natural de jenipapo apresentam melhor eficiência de conversão fotovoltaica (corante de jenipapo/CdS = 0,70%) e estabilidade quando comparadas às células cossensibilizadas com o corante sintético convencional utilizado N3 (N3/CdS = 0,25%). Foram estudados novos contra eletrodos utilizando grafeno com metais de cobalto e níquel. A eletrodeposição simultânea de grafeno e metais indicaram que o cobalto apresenta melhor resposta cinética de transferência de elétrons quando utilizados eletrólito de polissulfeto. Este trabalho o potencial de polímeros naturais e corantes naturais oriundos da região amazônica para aplicações em novas tecnologias de células solares.

Palavras-chave: polímero natural; corante natural; pontos quânticos; eletrólito polimérico; células solares.

ABSTRACT

Sensitized solar cells, among the so-called emerging cells, enable the use of low cost materials. Natural dyes and polymers are examples of such materials with promising prospects for solar cell applications. This work aims to study natural polymers for use in solar cells sensitized by CdS and CdSe/CdS quantum dots and proposes co-sensitization, combining a natural dye extracted from the Amazonian jenipapo fruit and CdS. A study was conducted to find the best composition for preparing polymeric electrolytes, using cassava gum, xanthan gum, and corn starch, with better results obtained using glycerin as a plasticizing agent and formaldehyde as a cross-linking agent. Cassava gum performed better in preliminary photoelectrochemical characterizations in CdS sensitized devices and was selected for further study. Several attempts were made to dope the polymeric electrolyte with citric acid, acetic acid, and lithium perchlorate. The latter showed better compatibility, and its concentration was optimized through electrochemical impedance spectroscopy studies at different temperatures to obtain the conductivity of prepared films. The dielectric property and electrical conductivity of the polymeric electrolytes were studied in the frequency range of 2 MHz to 20 mHz. The optimal doping concentration was 2%, achieving an electrical conductivity of $1.48 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. When employing the polymeric electrolyte in CdSe/CdS sensitized cells, an efficiency of 5.51% was measured, higher than the liquid electrolyte, which was 4.97%. The stability of the cells was monitored by analyzing their photoelectrochemical parameters for seven days, during which the efficiency of the device containing the polymer electrolyte decreased by 22.63%, and the liquid electrolyte by 52.9%. Regarding the study of natural dye, results from UV-vis absorption analyses and photoelectrochemical characterizations ensured the potential for co-sensitization by natural pigment and quantum dot photoanodes. These photoanodes were tested in cells using $\text{S}_2^-/\text{S}_n^{2-}$ or I^-/I_3^- as redox electrolytes. Although the results of co-sensitized cells were inferior to cells sensitized only with CdS or N3, co-sensitized solar cells using the natural jenipapo dye showed better photovoltaic conversion efficiency (jenipapo dye/CdS = 0.70%) and stability compared to cells co-sensitized with the conventionally used synthetic dye N3 (N3/CdS = 0.25%). Additionally, new counter electrodes using graphene with cobalt and nickel metals were studied. The simultaneous electrodeposition of graphene and metals indicated that cobalt exhibits a better kinetic response for electron transfer when a polysulfide electrolyte is used. This work demonstrates the potential of natural polymers and dyes from the Amazon region for applications in new solar cell technologies.

Keywords: natural polymer; natural dye; quantum dots; polymeric electrolyte; solar cells.

LISTA DE ABREVIATURA, SIGLAS E SÍMBOLOS

BC	Banda de Condução
C	Capacitor
CA	Corrente alternada
CC	Corrente contínua
Cdl	Capacitância de camada dupla elétrica
CE	Contra eletrodo
CPE	Constant Phase Element
CN-HPC	Hidroxipropilcelulose cianoetilada
Dn	Difusão de elétrons
DSSCs	Dye-sensitized solar cells
e ⁻	Elétron
EL	Eletrólito líquido
EP	Eletrólito polimérico
erGO	Óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente
F	Constante de Faraday
FTO	Fluorine-doped tin oxide
GL	Glicerina
GM	Goma de mandioca
GX	Goma de xantana
h ⁺	Lacuna/buraco
HOMO	Highest occupied molecular orbital
j ^o	Corrente de troca
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
IPCE	Eficiência de Conversão de Fótons Incidentes em Corrente
I _{ph}	Densidade de corrente fotogerada
ITO	Indium tin oxide
J _{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito
k _B	Constante de boltzmann
k _d	Constante de remoção
k _t	Constante de taxa
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
m	Fator de idealidade

MHII	Iodeto de 1-metil-3-hexilimidazólio
FF	Fator de preenchimento, em inglês, fill factor
N3	Cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(ii)
N719	Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(ii)
NPs	Nanopartículas
OG	Óxido de grafeno
OGr	Óxido de grafite
OPV	Organic photovoltaic
PEG	Polietilenoglicol
Pi	Intensidade da luz incidente
PQ	Pontos quânticos
PSC	Perovskite solar cell
q	Carga elementar
QDSSC	Quantum dot-sensitized solar cells
RCT	Resistência à transferência de carga
Rdc	Resistência da Corrente Contínua
rOG	Óxido de grafeno reduzido
Rp	Resistência em paralelo
Rs	Resistência em série
SD2	Corante de trifenilamina
SILAR	Successive ionic layer adsorption and reaction
SQ	Shockley–queisser
T	Temperatura absoluta
tBP	4-terc-butilpiridina
TCO	Transparent conductive oxide
TPAI	Iodeto de tetrapropilamônio
V	Potencial
Voc	Potencial de circuito aberto
Y	Admitância
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginaria
Z(ω)	Impedância

Z_d	Impedância de difusão
β	Fator de transferência
ϵ	Permissividade dielétrica
η	Eficiência de conversão de energia
θ	Fase
T_n	Tempo de vida de recombinação
τ_n	Tempo de vida do elétron

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Custo e eficiência para primeira (I), segunda (II) e terceira (III) gerações de células solares.....	21
Figura 2 - Principais tipos de células solares de terceira geração.....	23
Figura 3 - Princípio básico de funcionamento de DSSC.....	24
Figura 4 - Posição da banda de diferentes materiais semicondutores	26
Figura 5 - As estruturas tetragonais das formas cristalinas de nanopartículas (NPs) de TiO ₂ - rutilo, anatase e brookita.....	27
Figura 6 - Esquema do processo de <i>doctor blade</i>	28
Figura 7 - Diagrama esquemático do corante orgânico D- π -A.....	30
Figura 8 - Representação de um Projeto QDSSC com Ênfase na Comparação da Cinética da Reação Redox em dois diferentes contra eletrodos	33
Figura 9 - (a) Fruto verde do jenipapo (<i>Genipa americana</i>); (b) estrutura química da genipina, principal componente extraído do pigmento do jenipapo.....	35
Figura 10 -Representação esquemática de como o tamanho do nanocristal modifica o <i>band gap</i> do ponto quântico	36
Figura 11 - Esquema de funcionamento de CSSC e processos de transferências que ocorrem nas interfaces TiO ₂ /PQ (CdSe)/eletrolito.....	38
Figura 12 - Ilustração esquemática de métodos para depositar uma suspensão PQ na superfície do eletrodo. Estes métodos incluem: (a) adsorção direta, (b) deposição por banho químico, (c) SILAR, (d) deposição eletroforética, e (e) uso de ligante molecular bifuncional.....	40
Figura 13 - Características ópticas e da superfície de filmes de CdSe iniciados por Cd e iniciados por Se depositados em TiO ₂ via SILAR. (A) absorção visível nos espectros UV-vis de filmes de CdSe-TiO ₂ com crescentes ciclos SILAR, (B) fotografias de filmes de CdSe-TiO ₂	42
Figura 14 - Curva típica I-V de caracterização de células solares.....	42
Figura 15 - Um diagrama esquemático do circuito equivalente de diodo único.....	45
Figura 16 - Gráficos de (i) Nyquist e (ii) Bode de células solares sensibilizadas de estado líquido	51
Figura 17 - Estrutura química da xantana.	56
Figura 18 - Polímero de amido	57
Figura 19 - Fluxograma da preparação dos filmes poliméricos	61

Figura 20 - Registro fotográfico do experimento para realização dos testes de impedância eletroquímica em estado sólido	62
Figura 21 - (a) cortador utilizado para padronizar os substratos e (b) fluxograma com os passos utilizados na limpeza 2.	63
Figura 22 - Template utilizado para preparação das camadas ativas e reflexivas. ...	64
Figura 23 - (a) Registros fotográficos da preparação de pontos quânticos sob atmosfera de N ₂ e (b) Etapas de deposição até a preparação de camadas de CdSe.	65
Figura 24 - Fluxograma dos registros fotográficos das etapas da síntese do óxido de grafite.	68
Figura 25 – (a) dispositivo fechado utilizando Oring® de viton (b) esquema de uma célula solar desenvolvida neste trabalho, com destaque para os pontos quânticos de CdSe/CdS e o eletrólito de polissulfeto.	70
Figura 26 - Configurações dos dispositivos sendo cossensibilizados por (a) pontos	71
Figura 27 - Registros fotográficos das medições fotoeletroquímicas dos dispositivos.	73
Figura 28 - (a) Curvas de J-V e (b) fotocronoamperimetria on-off dos dispositivos fotovoltaicos aplicando diferentes polímeros naturais como eletrólitos poliméricos ..	77
Figura 29 - Comportamento fotovoltaico de células sensibilizadas por CdS utilizando eletrólito polimérico de goma de mandioca (GM) com diferentes concentrações de polissulfeto em (a) curvas J-V) e (b) cronoamperimetria on-off. Em que M = mol L ⁻¹	79
Figura 30 - Comportamento fotovoltaico de células sensibilizadas por CdS utilizando eletrólito polimérico de goma de mandioca (GM) com diferentes concentrações de polissulfeto após 24 h de armazenamento, em (a) curvas I-V) e (b) cronoamperimetria on-off. Em que M = mol L ⁻¹	81
Figura 31 - Espectros de FTIR de polímero de goma de mandioca com e sem adição de polissulfeto.	82
Figura 32 - Voltamogramas do eletrólito de goma de mandioca com diferentes composições de ácidos com velocidade de varredura de 25 mV s ⁻¹	83
Figura 33 - Espectros de impedância complexa dos polímeros GM, GM1, GM2 e GM4.	84

Figura 34 - Gráfico do logaritmo da condutividade ($\ln \sigma$) do polímero GM dopado com LiClO_4 em função da temperatura	86
Figura 35 - Gráfico dielétrico para variação de ϵ' em função da frequência para as amostras GM, GM1, GM2 e GM4.....	88
Figura 36 - Gráfico de fator de dissipação em função da frequência para as amostras GM, GM1, GM2 e GM4.	89
Figura 37 - Curvas J-V de células solares de pontos quânticos em diferentes configurações de PQs (CdS/CdSe e CdSe/CdS).	90
Figura 38 - Otimização das camadas de CdSe	91
Figura 39 - Refletância difusa das camadas de CdSe	92
Figura 40 - Imagem transversal de MEV de (a) $\text{TiO}_2/\text{CdSe/CdS/ZnS}$, (b) TiO_2 , (c) Imagem de superfície de EDS de $\text{TiO}_2/\text{CdSe/CdS/ZnS}$ (d) Composição atômica do fotoanodo e (e) espectro de EDS do fotoanodo.	93
Figura 41 - Padrão de DRX do fotoanodo $\text{TiO}_2/\text{CdSe/CdS/ZnS}$	95
Figura 42 - Caracterizações elétricas dos dispositivos utilizando o biopolímero (EP) e o eletrólito líquido (EL): (a) curvas I-V; (b) fotocronoamperometria; (c) curva de potencial de circuito aberto (OCP); (d) gráfico de Nyquist; e (e) gráfico de Bode.	96
Figura 43 - Caracterizações elétricas de dispositivos usando biopolímero dopado.	98
Figura 44 - Variação do parâmetro fotovoltaico de QDSSCs sensibilizados com CdSe/CdS com eletrólito líquido e polimérico otimizado em função do tempo para (a) n , (b) J_{sc} , (c) FF (d) V_{oc}	99
Figura 45 - Imagens fotográficas representativa dos diferentes fotoanodos de vidro/FTO/ TiO_2 sensibilizados.	100
Figura 46 - Gráfico de absorbância por comprimento de ondas dos fotoanodos à base de TiO_2 com diferentes sensibilizadores.	101
Figura 47 - Curvas de fotocorrente em função do potencial dos dispositivos fotovoltaicos: (a) comparação entre as diferentes configurações de cossensibilização envolvendo corantes natural e sintético; (b) comparação quando o cossensibilizador foi o CdS	103
Figura 48 - Curvas cronoamperiométricas on-off dos dispositivos fotovoltaicos: (a) Comparação entre as configurações contendo CdS , N3 e corante de jenipapo; (b) Comparação entre CdS /corante jenipapo e corante de jenipapo.	104
Figura 49 - Difractogramas de raios x de grafite, óxido de grafite e óxido de grafeno.	105

Figura 50 - FTIR do óxido de grafeno obtido	106
Figura 51 – Voltamogramas cíclicos de compósitos de OG-metais na velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} (a) compósito OG-Ni e (b) compósito OG-Co (preto) e em seu estado reduzido rOG-Co (vermelho).	107
Figura 52 – Eletrodeposição de metais em aço inoxidável 304 (a) OG/Co, (b) OG/Ni e (c) OG/Co-Ni.	109
Figura 53 - (a) Curvas de Nyquist e (b) Curvas de Tafel dos contra eletros utilizando uma célula sanduíche simétrica.	110
Figura 54 - Difrátogramas obtidos para os contra eletrodos de OG/Co, OG/Ni e OG/Co-Ni.....	111
Figura 55 Curvas de fotocorrente em função do potencial dos dispositivos fotovoltaicos utilizando diferentes CEs.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Resultados de estudos com polímeros naturais aplicados em DSSCs e QDSSCs reportados na literatura.....	54
Tabela 2 - Descrição das condições de preparações dos fotoanodos e das configurações de diferentes tipos de dispositivos estudados, compreendo as fases de execução deste estudo. Sensibilizador 1 foi o primeiro ancorado no TiO ₂ .	72
Tabela 3 - Melhores formulações da preparação dos polímeros.....	76
Tabela 4 - Os parâmetros fotovoltaicos das células solares de pontos quânticos de CdS utilizando eletrólitos poliméricos com diferentes fontes de polímeros naturais.	77
Tabela 5 - Parâmetros fotovoltaicos de dispositivos sensibilizados com CdS utilizando eletrólito polimérico a base de goma de mandioca com diferentes concentrações de polissulfeto.	79
Tabela 6 - Parâmetros fotovoltaicos das células solares sensibilizadas por CdS utilizando eletrólito polimérico a base de goma de mandioca com diferentes concentrações de polissulfeto após 24 horas de armazenamento.....	80
Tabela 7 - Parâmetros elétricos dos eletrólitos poliméricos à base de goma de mandioca a 303 K e suas energia de ativação.....	85
Tabela 8 - Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos estudados.	104
Tabela 9 - Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos com diferentes contra eletrodos.	112

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Células Solares Sensibilizadas por Corantes - DSSC	24
1.2.1 Fotoanodos	25
1.2.2 Fotosensibilizadores de corantes.....	28
1.2.4 Contraeletrodos	32
1.3 Corantes naturais.....	33
1.4 Pontos Quânticos.....	36
1.4.1 Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos.....	37
1.5 Preparação de Fotoânodos de Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos.....	40
1.6 Caracterização de células solares	42
1.6.1 Potencial de circuito-aberto (V_{oc})	43
1.6.2 Corrente de curto-circuito (I_{sc}) e densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc})	43
1.6.3 Fator de preenchimento (FF)	43
1.6.4 Eficiência de conversão de energia (η).....	44
1.6.5 Modelo de circuito equivalente	44
1.6.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	46
1.6.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica para estudar a recombinação no fotoanodo.....	48
1.7 Utilização de eletrólito polimérico natural em DSSC e QDSSC	51
1.7.1 Polímeros naturais de xantana e amido.....	55
2 OBJETIVOS.....	58
2.1 Objetivo geral.....	58
2.2 Objetivos específicos	58
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1 – Materiais	59
3.2 – Preparo do eletrólito líquido	59
3.2.1 – Eletrólito de polissulfeto	59
3.2.2 – Eletrólito de iodo/iodeto	59
3.3 – Preparo dos eletrólitos poliméricos	60
3.3.1 Caracterização elétrica dos filmes biopoliméricos	61
3.4 – Preparação dos fotoanodos	62

3.4.1	Processos de limpeza adotados para os substratos	62
3.4.2	Preparação das camadas de TiO ₂	63
3.4.3	Sensibilização do fotoanodo	64
3.5	– Preparo de contraeletrodo	66
3.5.1	– Contraeletrodo de latão	66
3.5.2	– Contraeletrodo de platina	67
3.5.3	– Contraeletrodo alternativo baseado em grafeno	67
3.6	– Construção dos Dispositivos Fotovoltaicos	69
3.6.1	Dispositivos dos estudos com CdS e CdSe/Cds	69
3.6.2	Dispositivos dos estudos com corante natural	70
3.7	– Avaliação do desempenho fotoeletroquímico	72
3.8	– Técnicas de caracterização	74
3.8.1	Voltametria Cíclica -VC	74
3.8.2	Curvas de polarização de Tafel	74
3.8.3	Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR	74
3.8.4	Espectrofotometria na região do UV-vis	75
3.8.5	Difratometria de raios x - DRX	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1	Preparo dos Eletrólitos poliméricos à base de polímeros naturais	75
4.1.1	Avaliação preliminar e seleção dos eletrólitos poliméricos à base de polímeros naturais	75
4.1.2	Otimização das células solares utilizando eletrólito polimérico a base de goma de mandioca	78
4.1.3	Análise de FTIR de polímero a base de goma de Mandioca	81
4.1.4	Dopagem do eletrólito polimérico com adição de fontes de prótons	83
4.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica	84
4.3	Propriedades dielétricas	87
4.3	Síntese de pontos quânticos de CdS/CdSe	90
4.3.1	Estudo de configuração do fotoanodo	90
4.3.2	Otimização de camadas do fotoanodo	91
4.3.3	Reflectância difusa	91
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	92
4.3.5	Difração de raios x do fotoanodo	94
4.4	Preparo e otimização de células solares utilizando eletrólito polimérico a base de goma de mandioca	95

4.4.1 Aplicação de eletrólito polimérico usando PQ CdSe/CdS.....	95
4.5 Cossensibilização das células com corante natural de Jenipapo (Genipa americana L) e PQ.....	99
4.6.1 Análise de DRX e FTIR da obtenção de grafeno.....	105
4.6.2 Análise de voltametria cíclica de compósitos grafeno-metal.....	106
4.6.3 Obtenção de contraeletro a base de grafeno por eletrodeposição	108
5 CONCLUSÃO	113
REFERÊNCIAS	114
ANEXOS	124
Anexo I - Otimização da sensibilização dos fotoaonodos com CdS.....	124
Anexo II - Estudos iniciais dos componentes empregados em Células Solares sensibilizadas por corantes.	126

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, as questões geopolíticas e climáticas e o desenvolvimento econômico, têm levado os países à crises energéticas frequentes, em especial devido às limitações das principais fontes de energia (Melrose; Perroy; Careas, 2015). Ao longo dos últimos quinze anos, o Brasil, em especial entre o final de 2013 e 2015, e mais recentemente, tem enfrentado desafios significativos para atender sua demanda de energia elétrica em virtude de uma estiagem prolongada nas regiões Sudeste e Nordeste, impactando a geração hidrelétrica, a principal fonte de energia do país (Hunt; Stilpen; De Freitas, 2018). Isso resultou em impactos nos setores de energia, água e alimentos. É imperativo que, não apenas no Brasil, mas globalmente, haja uma expansão significativa no uso de fontes de energia renováveis, como a energia solar fotovoltaica, como alternativa para melhorar o fornecimento de energia.

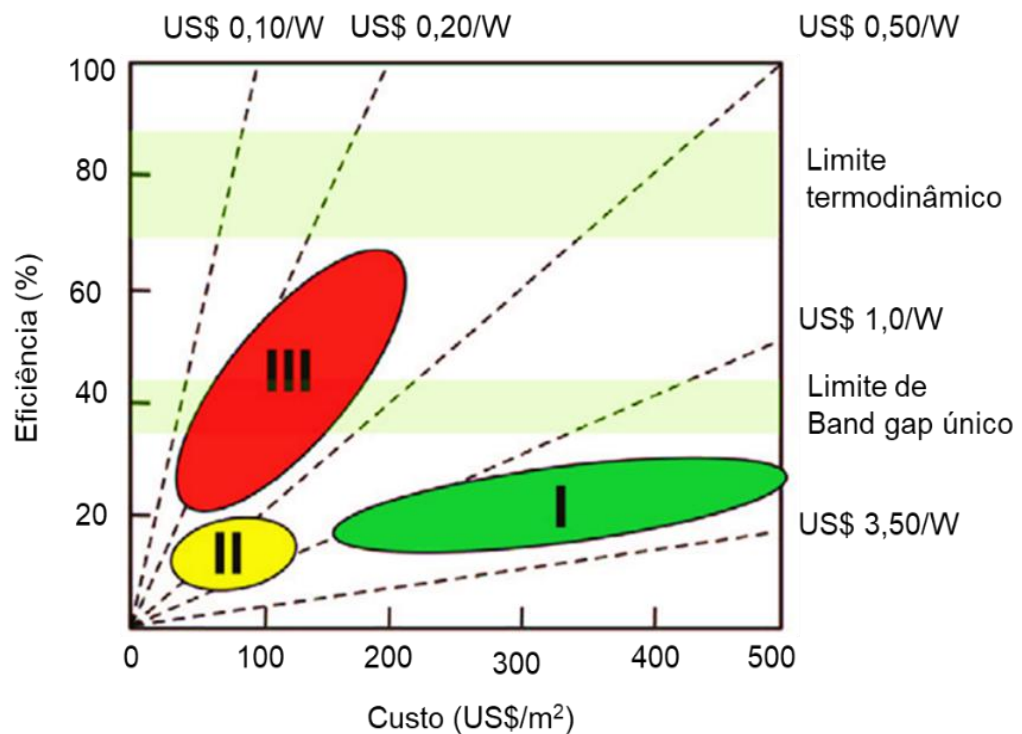
De fato, a geração de energia fotovoltaica desponta como uma das principais candidatas para produção de eletricidade em larga escala, uma vez que a radiação solar é gratuita, inesgotável e não poluente (Hong *et al.*, 2017; Patil *et al.*, 2012). Embora o sol forneça energia como uma fonte ilimitada, as células solares precisam ser feitas com o *band gap* apropriado para maximizar a captação de energia do espectro solar (Lamkaouane *et al.*, 2022). Apesar do preço elevado das células solares de silício, já se observa um crescente interesse da sociedade nesse tipo de fonte energética.

As células solares são categorizadas em primeira, segunda e terceira geração (Polman *et al.*, 2016). A primeira geração refere-se às células solares de junção p-n de materiais cristalinos, destacando-se o silício monocristalino ou multicristalino, comercializadas graças a sua alta eficiência de conversão (Polman *et al.*, 2016). A segunda geração surge com tecnologias baseadas em filmes finos amorfos também de junção p-n, depositados em um substrato condutor, oferecendo uma alternativa aos custos elevados das células de primeira geração. Contudo, garantir a qualidade do filme fino é um desafio considerável. As células de segunda geração mais eficientes são baseadas em GaAs, InP, GaInP, CIGS (Cu(In, Ga)(Se, S)₂), CdTe e CZTS (Cu,(Zn, Sn)(S, Se)₂). Embora tenham custos inferiores em comparação ao silício, sua eficiência de fotoconversão é geralmente menor (Polman *et al.*, 2016). A terceira geração de células solares busca avanços adicionais, explorando novos materiais e

desenvolvimento para superar as limitações das gerações anteriores, objetivando aumentar ainda mais a eficiência de conversão e reduzir custos, tornando a energia solar uma opção mais competitiva e sustentável (Bouich et al., 2023).

A Figura 1 destaca a relação entre custo e eficiência das tecnologias de células solares de primeira, segunda e terceira gerações.

Figura 1 - Custo e eficiência para primeira (I), segunda (II) e terceira (III) gerações de células solares.



Fonte: adaptado de Kuang et al. (2013)

Cada geração apresenta características distintas em termos de custo e eficiência. A primeira geração, apesar de ter alcançado o mercado com uma eficiência limitada, ainda enfrenta desafios relacionados ao custo da matéria-prima, especialmente o silício de grau solar. Embora nos últimos anos o preço do silício de grau solar tenha diminuído significativamente, o processo de purificação do silício é complexo e ainda representa um obstáculo para atingir preços que tornem a aplicação acessível a todas as classes sociais (Liang, 2023). A purificação do silício para uso em células solares envolve técnicas avançadas e consome uma quantidade significativa de energia. Além disso, o silício é um material semiconductor amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos, o que pode contribuir para o aumento da

demanda global e afetar os preços. Mesmo com custos mais baixos, não se conseguiria atingir uma parcela significativa do mercado.

Atualmente, a produção global de silício, essencial na fabricação de células fotovoltaicas, está amplamente concentrada na China (Golroudbary et al, 2024). Essa concentração pode criar vulnerabilidades no fornecimento e aumentar a dependência de um único país para o abastecimento de materiais cruciais para a energia solar (Chi et al, 2021). Diversificar as fontes de produção e reduzir essa dependência da China é importante para promover a popularização da energia solar em diferentes regiões do mundo (Chi et al, 2021).

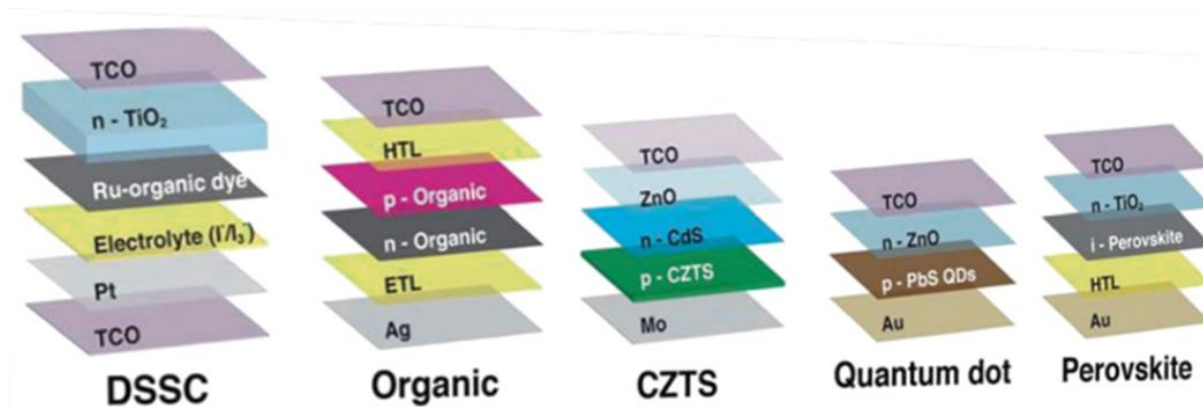
A terceira geração possui um potencial significativo para atingir os limites termodinâmicos, oferecendo maiores eficiências (Ratner, 2004). Além disso, busca manter custos substancialmente mais baixos, comparados à primeira geração, tornando-se uma opção atrativa para o mercado. Este equilíbrio entre eficiência e custo é crucial para o avanço e a adoção generalizada da energia solar, sendo a terceira geração de células solares concebida para alcançar, simultaneamente, elevada eficiência na conversão de energia com um custo de produção reduzido.

O limite de eficiência teórica máximo para células solares não concentradoras de junção única p-n, conhecido como limite Shockley–Queisser (SQ), é de aproximadamente 33% (Shockley; Queisser, 1961). Este limite é baseado em alguns pressupostos específicos: (1) O espectro solar é assumido como um corpo negro, o que implica que toda a radiação é absorvida pela célula solar, (2) A eficiência máxima é calculada sob a suposição de que toda recombinação é radiativa, o que implica que não há perda de portadores de carga por recombinação não radiativa e (3) O modelo assume perfeitos contatos elétricos e nenhuma absorção competitiva na célula solar (Shockley; Queisser, 1961). Essas condições ideais são usadas para calcular o limite máximo de eficiência que uma célula solar de junção única pode atingir. No entanto, na prática, existem vários desafios e mecanismos de perda que impedem as células solares reais de atingir esse limite teórico, que incluem: perdas por absorção concorrentes, perdas de recombinação não radiativa, perdas de contato elétrico, emissão espontânea e superfície não ideais (Kuang et al, 2013).

Dessa forma, o desafio na fabricação de células solares é superar esses obstáculos práticos para se aproximar do limite Shockley–Queisser e melhorar a eficiência dos dispositivos reais. A possibilidade de ultrapassar esse valor limite, aliada a baixos custos, é utilizada para descrever os dispositivos fotovoltaicos de terceira

geração (Kuang et al, 2013). A maioria desses dispositivos, com alta eficiência teórica, ainda está em fase de prova conceitual. Nessa nova classe, encontram-se células solares orgânicas, células tandem/multijunção, células de portadores quentes, células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs, do inglês *Dye-sensitized Solar Cells*) ou pontos quânticos (QDSSCs, do inglês *Quantum Dot-sensitized Solar Cells*), células solares de perovskita (PSC), células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) e tecnologias de *upconversion*, como indica a Figura 2 (Polman et al., 2016; Vitoreti et al., 2016; Chalkias; Stathatos, 2024). Estas tecnologias estão sendo amplamente exploradas, passando por rápido desenvolvimento.

Figura 2 - Principais tipos de células solares de terceira geração.



Legenda: Células Solares Sensibilizadas por Corantes DSSC - *Dye-sensitized Solar Cells*; Sulfeto de Cobre-Zinco-Estanho CZTS; Pontos Quânticos – *Quantum Dot* e Perovskita – Perovskite.

Fonte: Chalkias; Stathatos (2024)

Nas células solares sensibilizadas por semicondutores de pontos quânticos (QDs), a taxa de dissipação de energia é significativamente reduzida. QDs são nanocristais semicondutores com propriedades ópticas ajustáveis, resultantes do confinamento quântico em escala nanométrica. Esse confinamento aumenta a interação entre portadores de carga e promove a formação de múltiplos éxcitons, potencializando a eficiência de conversão fotovoltaica (Smith; Binks, 2013). No entanto, as QDSSC apresentam desafios específicos de eficiência de conversão, devido a limitações intrínsecas aos materiais e interfaces envolvidos. Entre os principais fatores estão a presença de estados de superfície nos pontos quânticos, que favorecem a recombinação não radiativa; a mobilidade limitada de buracos, que dificulta sua extração; e a cinética lenta de regeneração do par redox no eletrólito.

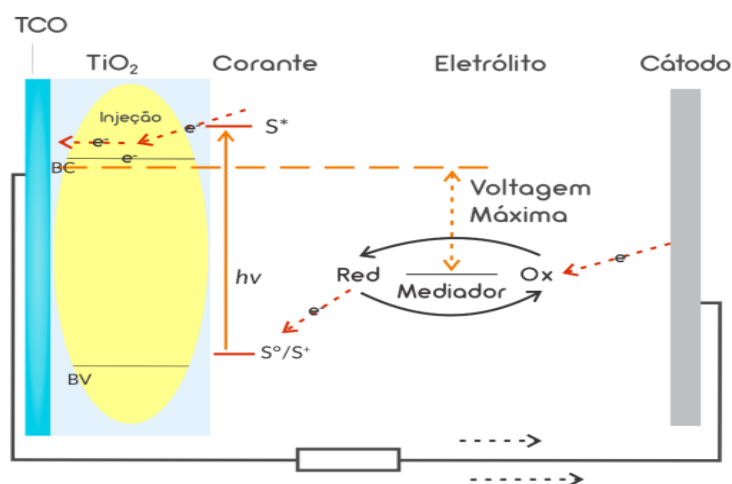
Além disso, o desempenho eletrocatalítico de alguns materiais de contra eletrodo utilizados nesses dispositivos pode impactar negativamente a taxa de transferência de carga no sistema (Kim; Ma, 2014).

Embora estas tecnologias se mostrem promissoras, ainda precisam superar limitações importantes antes que a produção/comercialização em massa possa se tornar uma realidade. O campo de exploração para estas células ainda está aberto, especialmente em relação aos estudos de novos contra eletrodos e à utilização de eletrólitos em estado semissólido para substituir os já empregados em estados líquidos, que, na prática, estão sujeitos a problemas de vazamento nos dispositivos.

1.1 Células Solares Sensibilizadas por Corantes - DSSC

Conforme destacado por Yeoh; Chan (2012), a DSSC tem despertado considerável atenção da comunidade científica devido a várias características vantajosas como sua semitransparência, baixo custo de fabricação, procedimentos de fabricação fáceis e desempenho aceitável em circunstâncias de pouca luz. As DSSC têm um funcionamento similar àquelas sensibilizadas por pontos quânticos, mas com diferenças nos materiais empregados. A principal diferença está no fotossensibilizador, e nesse caso é o corante que tem o papel na geração de portadores de cargas positiva e negativa. Similar às QDSSC, as DSSC destacam-se pela facilidade de produção, comparativamente mais simplificada que as células tradicionais (Alavi et al., 2020). A Figura 3 mostra uma representação esquemática da estrutura típica de uma DSSC baseada em TiO_2 .

Figura 3 - Princípio básico de funcionamento de DSSC.



Fonte: Adaptado de Grätzel, 2001

A DSSC é composta por cinco componentes principais: (1) um substrato de vidro contendo um óxido condutor transparente (TCO), sendo os mais comuns o óxido de estanho dopado com flúor (FTO, $\text{SnO}_2\text{:F}$) e o óxido de índio dopado com estanho (ITO, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$); (2) um semicondutor com amplo *band gap* (geralmente um filme de TiO_2); (3) um corante sensibilizador adsorvido na superfície do filme de TiO_2 ; os componentes (2) e (3) formam o eletrodo de trabalho, que é a parte mais importante da DSSC, pois é onde ocorre a absorção da luz solar; (4) um par redox dissolvido, comumente em solvente orgânico, que funciona como eletrólito, contendo o par redox iodo/triiodeto (I^-/I_3^-); e (5) um substrato de vidro revestido com platina/TCO como um contra eletrodo tradicional (Kumara *et al.*, 2017; Mutta *et al.*, 2016).

Na Figura 3, pode-se observar a movimentação do elétron através da célula gerando uma fotocorrente, sendo seu princípio de geração descrito a seguir. As moléculas de corante adsorvidas no filme de TiO_2 servem para coletar os fótons provenientes da luz. Os elétrons absorvem os fótons, sendo promovidos dos orbitais moleculares ocupados de mais alta energia (HOMO) para os orbitais moleculares desocupados de mais baixa energia (LUMO), gerando um estado fotoexcitado do corante (Mutta *et al.*, 2016). Após os elétrons atingirem o nível do LUMO, há uma grande probabilidade de serem injetados na banda de condução (BC) do TiO_2 . Assim, o corante fotoexcitado (S^*) injeta os elétrons na BC do TiO_2 . Conforme mostrado na Figura 3, o elétron injetado se move através das nanopartículas de TiO_2 até encontrar a camada de TCO, e então os elétrons percorrem o circuito externo até o cátodo. O corante no estado oxidado é reduzido e retorna ao seu estado inicial através do íon I^- , obtendo o I_2 que se associa ao I^- para formar o íon I_3^- . Este processo é chamado de regeneração do corante. O íon I_3^- precisa restituir o íon I^- para completar um circuito ideal, e isso ocorre com o recebimento de elétrons no contra eletrodo de Pt (Marchini *et al.*, 2021).

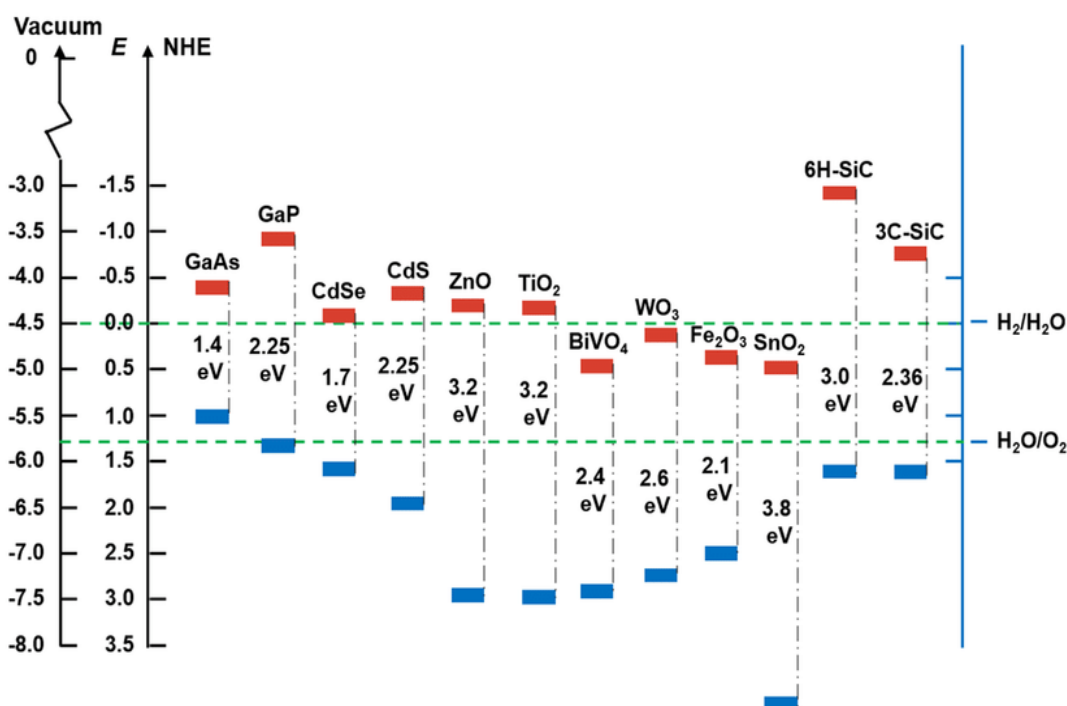
1.2 Componentes das DSSC

1.2.1 Fotoanodos

A morfologia do semicondutor desempenha um papel crítico em uma DSSC, pois influencia diretamente a eficiência do dispositivo ao atuar como substrato para a adsorção do corante, além de afetar a difusão dos eletrólitos e a mobilidade dos elétrons injetados. Estruturas com alta área superficial, por exemplo, favorecem maior carga de corante e facilitam a coleta eficiente dos elétrons transferidos pelo corante

excitado (Dwivedi et al., 2022). Após a fotoexcitação, o corante introduz o elétron na banda de condução do semiconductor, transferindo-o posteriormente para o contra eletrodo, completando o circuito. TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 e WO_3 são exemplos de óxidos metálicos populares com intervalos de bandas mais altos de 3 eV (Shi, 2019). A Figura 4 apresenta os valores de *band gap* desses semicondutores.

Figura 4 - Posição da banda de diferentes materiais semicondutores

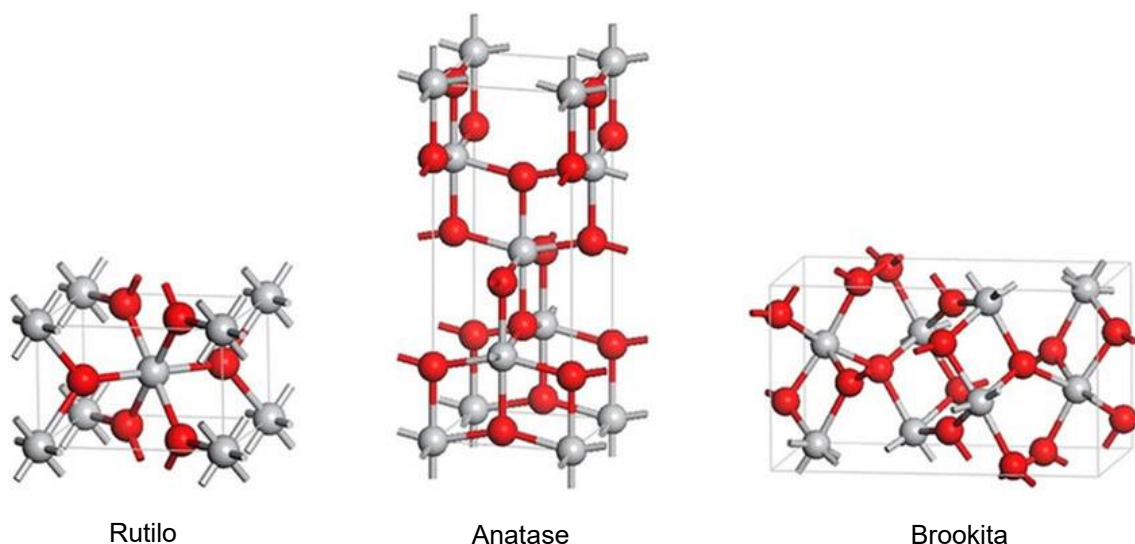


Fonte: Shi (2019)

As nanopartículas de TiO_2 são frequentemente escolhidas devido à sua excelente dispersão e cristalinidade (Dwivedi et al., 2022). Entre os três polímeros mais estáveis do TiO_2 – rutilo, anatase e brookita (Figura 5) – a brookita é a menos comum devido ao seu complexo processo de síntese (Dwivedi et al., 2022). O desempenho de conversão de energia solar é comparável entre a fase anatase e a rutilo; no entanto, a fase anatase é favorecida graças ao seu transporte de carga superior, maior área superficial e mais elevado nível de Fermi de elétrons, possibilitando maiores quantidades de sensibilizadores. Adicionalmente, a fase anatase possui um *band gap* de 3,2 eV em comparação a 3,05 eV para a rutilo, resultando em maiores energias de banda de condução para a forma anatase (Kim et

al., 2021). Estas características destacam a fase anatase como uma escolha mais vantajosa para a eficiência geral da célula solar.

Figura 5 - As estruturas tetragonais das formas cristalinas de nanopartículas (NPs) de TiO_2 - rutilo, anatase e brookita.



Fonte: Baranowska-Wójcik et al. (2020)

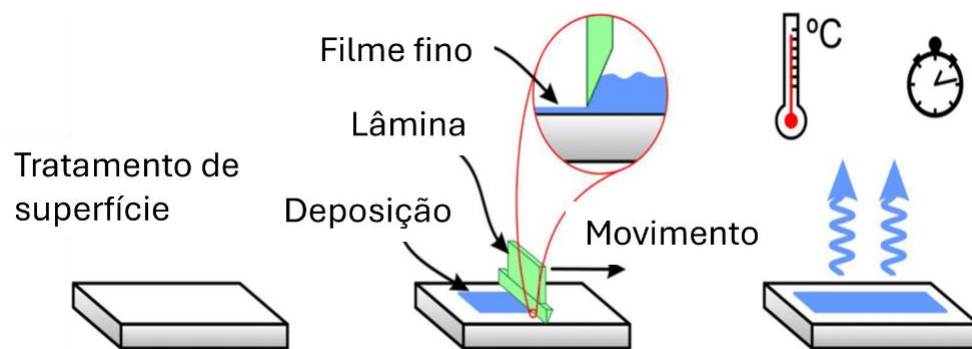
Diversas nanoestruturas têm sido empregadas para formar a fase anatase do TiO_2 , incluindo nanobastões, nanofibras e nanofios (Reghunath et al., 2021). As nanoestruturas são obtidas por meio de diferentes técnicas de síntese, como solvotérmica, hidrotérmica, micela, micela inversa, deposição física de vapor e deposição química de vapor (El-Khawaga, et al., 2023)

Quando depositado sobre o substrato condutor transparente, o filme de TiO_2 , responsável pela adsorção do sensibilizador, necessita ser compacto, com tamanhos de partículas em torno de 20 nm e uma espessura de 12-14 μm (Son et al., 2018). Por outro lado, uma camada reflexiva/dispersiva deve ser composta por partículas de cerca de 400 nm e ter uma espessura de 4-6 μm para melhor adsorção das moléculas ou partículas (Salavei et al., 2013). As técnicas comumente empregadas para a fabricação desse filme incluem serigrafia, doctor blading, spincoating e revestimento por spray (Shah et al., 2023). O processo de *doctor blading* é reconhecido como o método mais simples para a deposição de pasta semicondutora em substratos de vidro, especialmente utilizado na fabricação de células solares de filme fino (Zhao et

al., 2019). A Figura 6 ilustra esquematicamente o procedimento deste método de deposição, utilizado para deposição de filmes finos de TiO_2 em DSSC.

Embora seja uma das técnicas mais simples, também possui algumas desvantagens. Estes incluem evaporação lenta e tendência a se aglomerarem em altas concentrações de solução. Apesar dessas limitações, o método de *Doctor Blade* continua sendo uma técnica valiosa em muitas aplicações de fabricação de células solares de filme fino devido sua simplicidade e facilidade de implementação (Wang et al., 2019).

Figura 6 - Esquema do processo de *doctor blade*.



Fonte: Frederichi et al. (2020)

1.2.2 Fotosensibilizadores de corantes

O corante em uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC) desempenha um papel crucial, absorvendo a energia solar e convertendo-a em energia elétrica. Considerando a importância do corante no contexto de uma DSSC, algumas condições-chave, segundo Dwivedi et al. (2022), são necessárias para que um corante seja considerado eficiente, que incluem:

1. *Absorção máxima da região visível e infravermelho próximo*: o corante deve ser capaz de absorver eficientemente a luz na região visível e no infravermelho próximo do espectro solar.
2. *Excelente ligação com o material anódico*: o corante deve apresentar uma ligação eficaz com o material anódico, garantindo uma transferência eficiente de elétrons.
3. *Diferença entre a banda de condução do material anódico e o LUMO do corante*: a banda de condução do material anódico deve ser baixa em

comparação com o nível de energia do orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO) do corante.

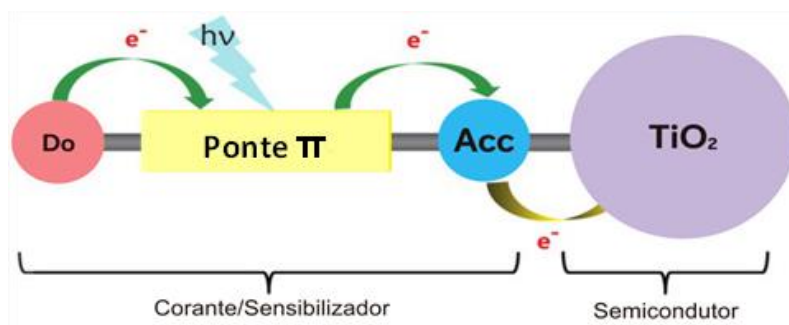
4. *Diferença entre a banda de condução do material anódico e o HOMO do Corante*: a banda de condução do material anódico deve ser alta em comparação com o nível do HOMO do corante.
5. Estabilidade: o corante deve ser estável, resistindo às condições ambientais e às operações da célula solar ao longo do tempo.

Entre os corantes empregados em células solares sensibilizadas, três tipos têm tido maior destaque: orgânicos sintéticos contendo metal, sem metal e corante natural (Shah et al., 2023). A escolha entre estes sensibilizadores muitas vezes envolve um equilíbrio entre desempenho, custo e sustentabilidade (Shah et al., 2023). A adesão do fotossensibilizador ao semicondutor, como o TiO_2 , depende fortemente das propriedades dos grupos de ancoragem, responsáveis por fixar o corante à superfície do semicondutor. Entre os complexos metálicos, os complexos à base de rutênio são preferidos devido às suas propriedades fotovoltaicas superiores (Kuang et al., 2006). Os complexos de rutênio, como N3, N719 e N749, são exemplos significativos. Eles exibem amplos espectros de absorção e possuem estados de nível de energia adequados e uma tempo de vida do estado excitado (Haque et al., 2005). As DSSC baseados nesses complexos de Ru mostram o PCE superior a 10% sob condições de medição padrão (Amadelli et al., 1990). No entanto, é importante observar que, embora os sensibilizadores contendo metais ofereçam alta eficiência e estabilidade, eles também podem envolver custos mais elevados e processos de fabricação mais complexos (Graetzel, 2008)

A estrutura do corante orgânico sem metal é ilustrada na Figura 7 (Mehmood et al. 2014). A modificação das propriedades sensíveis à luz dos corantes em uma DSSC pode ser realizada através da alteração dos substituintes na estrutura D- π -A (Doador- π -Aceitador).

Os corantes naturais podem ser facilmente extraídos de sementes, folhas, cascas, frutos, caules etc. Carotenoides e flavonoides são duas classes importantes de pigmentos vegetais.

Figura 7 - Diagrama esquemático do corante orgânico D- π -A.



Fonte: Adaptado de Mehmood et al. (2014)

Os flavonoides são ainda classificados em flavonóis, proantocianidinas e antocianinas. Já as antocianinas apresentam coloração intensa na faixa de 510–548 nm, dependendo da fruta ou solvente utilizado (Mehmood et al., 2014). DSSC à base de corantes orgânicos sintéticos com e sem metal têm alta eficiência em comparação com DSSC à base de corantes naturais. Por outro lado, ao contrário dos corantes orgânicos sintéticos pré-metallizados e isentos de metal, os corantes naturais não necessitam de nenhum processo complexo de preparação e são baratos, não tóxicos e ecologicamente sustentáveis (Hegazy et al., 2022).

1.2.3 Eletrólitos

O eletrólito é um componente crucial em uma DSSC, desempenhando um papel fundamental na estabilidade e desempenho geral da célula. O eletrólito é responsável por facilitar o transporte eficiente de elétrons entre o ânodo e o cátodo, fechando assim o circuito elétrico na célula solar. Segundo Mehmood et al. (2014), algumas das características importantes que o eletrólito em uma DSSC deve possuir para garantir eficiência e estabilidade são: (1) o potencial redox deve ser altamente positivo para fornecer alta tensão, ou seja, alta condutividade elétrica; (2) o eletrólito deve ter baixa viscosidade para a rápida transferência de elétrons; (3) bom contato interfacial com semicondutor, contra eletrodo e sensibilizador, e (4) não deve absorver a luz solar no espectro da região visível.

A escolha do tipo específico de eletrólito dependerá das características do sistema DSSC e dos requisitos de desempenho desejados. O par redox, solvente orgânico e aditivos são os componentes essenciais de um eletrólito (Dwivedi et al.,

2022). Existem três tipos principais de eletrólitos usados em DSSC, os eletrólitos líquidos, de estado sólido e eletrólitos quase sólidos.

Os eletrólitos líquidos consistem em soluções de íons redox em solventes líquidos, facilitando a mobilidade dos elétrons. Embora sejam eficazes em termos de condutividade elétrica, podem apresentar desafios de estabilidade ao longo do tempo e requerer vedação hermética devido sua natureza líquida. Solventes como 3-metoxi propinitrila, carbonato de propileno, acetonitrila, butirolactona e valeroneitrila são frequentemente utilizados devido às suas melhores constantes dielétricas, número de doadores e viscosidade (Kong et al., 2007). Embora as DSSC baseadas em eletrólitos líquidos apresentem alta eficiência, sua estabilidade é muito baixa, devido sua alta volatilidade.

Além disso, o vazamento é outra desvantagem nas DSSC baseadas em eletrólito líquido. Alternativamente, os eletrólitos em estados sólidos oferecem maior estabilidade e segurança, uma vez que estão em estado sólido ou gelificado. Eles podem superar alguns dos desafios associados aos eletrólitos líquidos, proporcionando maior durabilidade e menor risco de vazamentos (Salado; Lizundia, 2022). Os eletrólitos quase sólidos (gel polimérico) representam uma categoria intermédia entre os eletrólitos líquidos e os eletrólitos sólidos, e podem oferecer uma combinação desejável de propriedades elétricas e estabilidade, superando algumas das limitações associadas aos eletrólitos líquidos tradicionais (Mohmeyer et al., 2004). No caso específico dos eletrólitos de gel polimérico (PEG), sua composição inclui um polímero base, sal e iodo. A condutividade iônica dos PEG depende do peso molecular do polímero, da concentração do polímero, da quantidade de sal e da temperatura ambiente (Mehmood et al., 2014). A utilização de eletrólitos de gel polimérico visa encontrar um equilíbrio entre as propriedades desejáveis dos eletrólitos líquidos e sólidos, oferecendo uma solução potencialmente mais estável e segura (Chattopadhyay et al., 2023).

Nos eletrólitos, o par redox é o componente que atua como agente redutor e oxidante. Pares redox como I^-/I_3^- e $Co(II)/Co(III)$ são comumente utilizados em DSSC (Sasi et al, 2022). Aditivos são empregados para prevenir reações de recombinação na interface do eletrólito, sendo cruciais para evitar a redução do J_{sc} (densidade de fotocorrente de curto-circuito) e V_{oc} (potencial de circuito aberto), o que poderia prejudicar o desempenho global da célula. Substâncias heterocíclicas contendo nitrogênio, como a piridina e seus derivados, são frequentemente escolhidas como

aditivos. Isso resulta em um deslocamento negativo da banda de condução, aumentando o Voc enquanto diminui o Jsc. Dois aditivos comuns são 4-terc-butilpiridina (tBP) e N-metilbenzimidazol. Aditivos como guanidínio e tiocianato atuam de maneira diferente, proporcionando um deslocamento positivo para a banda de condução e aumentando o Voc (Chang et al., 2010).

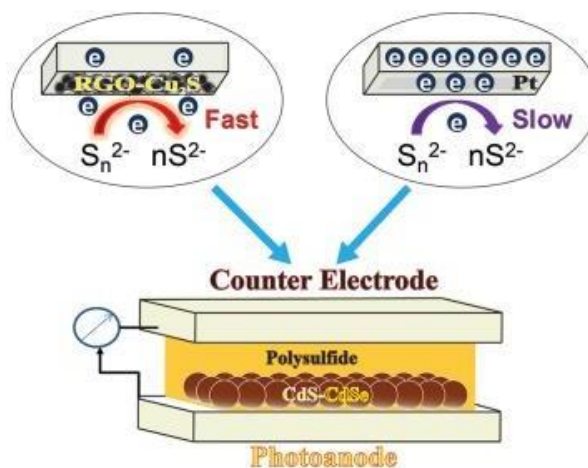
1.2.4 Contraeletrodos

O contra eletrodo (CE) é responsável por transferir elétrons para o eletrólito do circuito externo, regenerando o par redox. O material catalisador é usado para acelerar a reação de redução. Portanto, um CE eficiente deve possuir baixa resistência elétrica e alta estabilidade, com características como alta área superficial, boa estabilidade química, elevada condutividade, alta densidade de corrente e boa resistência à corrosão (MozaFFari et al., 2017). A platina (Pt) é reconhecida como um CE eficiente devido sua alta condutividade para I^-/I_3^- e excelente atividade electrocatalítica. A fabricação de CE de Pt pode ser realizada por métodos como redução química, deposição química de vapor, deposição eletroquímica, reação hidrotérmica, decomposição térmica ou pulverização catódica (Wu et al., 2017). Apesar das excelentes propriedades da Pt, seu alto custo limita sua aplicabilidade em diversas situações. Portanto, pesquisas têm explorado alternativas que ofereçam alta eficiência, baixo custo e boa estabilidade. Diversos materiais têm sido investigados, incluindo diversos tipos de carbono (nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e grafite), ligas de Pt (NiPd e PtPdNi), metais alternativos (Ru, Au, Ti e Ag) e polímeros (polianilina e polipirrol) (Ma et al., 2014, Sharma et al., 2017; Zhang et al., 2022; Wu et al., 2017).

O estudo de Radich et al. (2011) buscou superar as limitações causadas pelo par redox de polissulfetos provocadas por reações indesejáveis nos contra eletrodos de QDSSC. Para tanto, projetaram um compósito de óxido de grafeno reduzido rGO-Cu₂S para utilizar como material de contra eletrodo. E alcançaram um maior transporte de elétrons no compósito do que no contra eletrodo de platina (Pt). A alta área superficial da estrutura 2D do grafeno promoveu um alto número de sítios ativos para o Cu₂S dispostos na superfície das folhas de rGO. O rGO desempenhou a função de transportar elétrons através de sua fina estrutura 2D para os locais catalisadores reativos de Cu₂S, onde os elétrons são usados para reduzir o polissulfeto oxidado. A eficiência de conversão de energia em relação ao eletrodo Pt foi melhorada (de 1,6%

para 4,4%) e o fator de preenchimento atingiu um nível a mais de 75%. A Figura 8 representa a resposta de rGO-Cu₂S e eletrodos de platina à redução de polissulfeto durante a operação de QDSSC.

Figura 8 - Representação de um Projeto QDSSC com Ênfase na Comparação da Cinética da Reação Redox em dois diferentes contra eletrodos



Fonte: Radich et al., 2011

1.3 Corantes naturais

As moléculas de corantes mais aplicadas em DSSC são de origem sintéticas, como complexos à base de rutênio, por exemplo o N3 (Cis- bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)), pois apresentam os melhores desempenhos. Porém com a problemática ambiental de aplicarem metais pesados em sua composição e o alto custo de obtenção, corantes de origem natural, como beta caroteno, antocianinas, taninos e clorofila, oferecem vantagens em termos de custos, fácil obtenção, bioeconomia e baixa toxicidade (Sullivan et al., 2022). Apesar dessas vantagens, a aplicação desse tipo de material como sensibilizador em células solares encontra-se em fase de pesquisa e os valores de eficiência reportados para os corantes naturais ainda são muito inferiores em relação aos corantes sintéticos. Embora apresentem um grande potencial, ainda existem propriedades que precisam ser melhor investigadas visando o melhor aproveitamento e desempenho nas células (Ciriminna et al., 2020; Li et al., 2022; Pizzicato et al., 2023).

A praticidade de obtenção destes pigmentos é altamente atrativa, comumente utilizando-se água destilada ou etanol como solventes de extração. Avanços significativos em eficiência já foram alcançados na pesquisa de corantes naturais para

aplicação em DSSC, utilizando uma combinação de três corantes incluindo curcuminóide (*Curcuma longa*), clorofila (*Justicia gendarussa*) e antocianinas (*Clitoria ternatea*), resultando em uma densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) expressiva de 6,50 mA/cm², tensão de circuito aberto (V_{oc}) de 0,94 V e eficiência de fotoconversão de 1,91% (Prima et al., 2024). Outro exemplo é a eficiência de conversão fotovoltaico de uma DSSC sensibilizada pelo extrato etanólico do pericarpo do mangostão sem purificação, que atingiu 1,17% (Zhou et al., 2011). Apesar destes sucessos nas aplicações de células solares, a utilização de corantes naturais ainda não alcançou eficiências substancialmente elevadas, em grande parte devido à sua incorporação em configurações ainda não completamente adequadas, sendo que um dos maiores desafios da pesquisa em células solares hoje é aumentar a eficiência da fotoconversão com uma produção mais barata, o que se busca através da utilização de materiais ou compósitos adequados (Hwang; Yong, 2015).

Para funcionar eficazmente em DSSC, os corantes naturais precisam atender a critérios específicos como sensibilizadores, incluindo ampla absorção de luz com níveis de energia adequados e eficiência de transferência de elétrons para o mediador TiO₂. A cossensibilização surge como uma estratégia promissora em DSSC e QDSSC, nas quais são aplicadas fotoanodos contendo dois ou mais sensibilizadores diferentes com características de absorção óptica complementares, melhorando as propriedades elétricas dos dispositivos (Ananthakumar et al., 2019; Cole et al., 2019). Estudos recentes têm se dedicado a estudar este tipo de estratégia em células solares sensibilizadas. Incorporando o corante sintético N719 e os pontos quânticos CdS/Ag₂S, observou-se que a introdução de pontos quânticos ao corante pode inibir a recombinação elétron-buraco, resultando em um aumento na eficiência de injeção de carga do sensibilizador no semicondutor TiO₂ (Zheng; Zhang, 2021). Os resultados mais expressivos foram alcançados em células cossensibilizadas, atingindo uma eficiência de 7,25%, em comparação com células sensibilizadas apenas por corantes (5,08%).

Segundo Dissanayake et al. (2021), a pesquisa empregou o corante N719 e pontos quânticos de PbS/CdS para cossensibilização do fotoanodo. Os resultados revelam que a célula solar cossensibilizada alcançou uma eficiência significativamente superior de 3,54%, em contraste com a célula solar sensibilizada apenas com o corante, que registou uma eficiência de 2,94%. Pontos quânticos CdSe também foram utilizados para sensibilizar células em conjunto com o corante N719. A eficiência desta

nova configuração foi de 7,09%, representando um aumento de 37% na eficiência fotovoltaica quando comparada à célula sensibilizada apenas pelo corante N719 (Alghamdi et al., 2020).

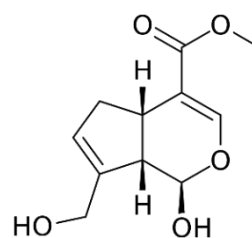
Nos estudos reportados na literatura, ainda não há muitas informações experimentais sobre o comportamento dos corantes naturais em células solares cossensibilizadas. Atualmente, as investigações sobre a cossensibilização centram-se principalmente em corantes sintéticos, o que leva a uma exploração do comportamento dos corantes naturais em células solares com esta configuração. Isto representa uma oportunidade única para ampliar a compreensão da aplicação de corantes naturais em sistemas de células solares cossensibilizados.

Neste sentido, pigmentos naturais ganham ainda maior importância quando explorados em regiões como a Amazônia. Nesta região, o uso tradicional de pigmentos se destaca entre as comunidades indígenas. Um exemplo é o distinto pigmento azul escuro (verdadeira raridade entre os corantes naturais) extraído do fruto verde do jenipapo (*Genipa americana* L.), pertencente à família Rubiaceae e gênero *Genipa*, encontrado nas terras baixas da floresta amazônica (Bonanno et al., 2023; Neri-Numa et al., 2020), conforme ilustrado na Figura 9a.

Figura 9 - (a) Fruto verde do jenipapo (*Genipa americana*); (b) estrutura química da genipina, principal componente extraído do pigmento do jenipapo.



(a)



(b)

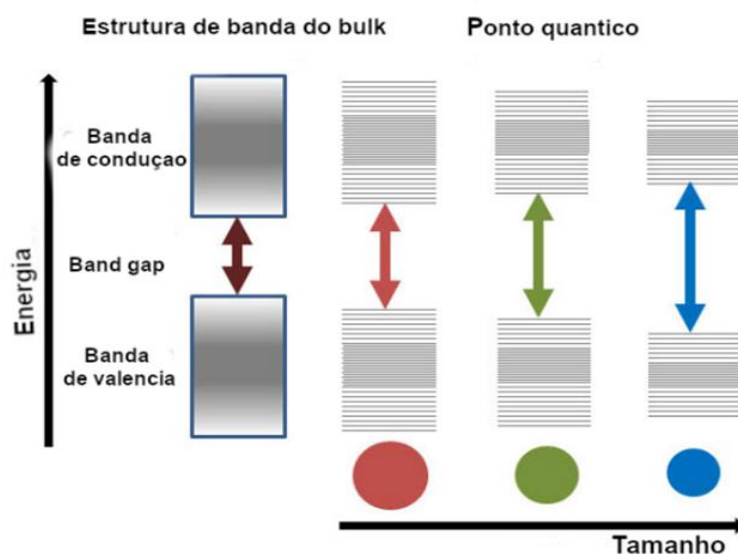
As aplicações potenciais do pigmento de jenipapo estão em constante evolução, como por exemplo a aplicação recente do pigmento em sensores para detecção de aminas biogênicas e deterioração de alimentos (Bonanno et al., 2023). A molécula de genipina, Figura 9b, é a responsável pela produção da intensa cor azul escura do pigmento, especialmente após reagir com aminas primárias na presença

de oxigênio, possuindo uma capacidade única de ancorar no filme de dióxido de titânio devido à presença de grupos carboxila (Omar et al., 2020). Essa característica, aliada à capacidade de transporte eletrônico intramolecular, torna o jenipapo um recurso natural altamente promissor para aplicações em dispositivos fotoeletroquímicos (Chen et al., 2020).

1.4 Pontos Quânticos

O componente fundamental de uma célula solar é o material responsável pela absorção da radiação solar. No caso das QDSSC, esse material é composto por semicondutores nanocristalinos chamados pontos quânticos (PQ). Os PQ são nanopartículas semicondutoras com diâmetro da ordem de alguns nanômetros (Chauhan et al., 2021). Os diâmetros ficam situados entre 1 e 10 nm, cujas propriedades podem ser facilmente alteradas através da alteração de seu tamanho e forma (Vitoretì et al., 2016). A otimização da eficiência de uma célula solar é fortemente influenciada pela adequação do *band gap*, tornando atrativa a utilização de pontos quânticos, uma vez que suas propriedades ópticas dependem do tamanho das nanopartículas e podem ser controladas (Vitoretì et al., 2016). A Figura 10 ilustra como o tamanho das nanopartículas pode alterar a região de *band gap* do semicondutor.

Figura 10 -Representação esquemática de como o tamanho do nanocristal modifica o *band gap* do ponto quântico



Eles podem ser categorizados de acordo com os diferentes grupos da tabela periódica aos quais pertencem seus elementos constituintes, tais como sulfeto de chumbo (PbS), telureto de cádmio (CdTe) e fosforeto de gálio (GaP). Devido ao seu tamanho extremamente reduzido, podem ser considerados intermediários entre moléculas e materiais massivos (bulk), exibindo um forte efeito de confinamento quântico nos pares elétrons-buracos, conferindo propriedades optoeletrônicas únicas (Zhang et al., 2022). O efeito do confinamento quântico resulta em uma mudança significativa no *band gap*, permitindo a modulação das propriedades de absorção do semicondutor apenas através do controle do tamanho das nanopartículas (Zhang et al., 2022).

Os PQ possuem diversas propriedades que os distinguem de outros semicondutores, destacando-se, entre elas: fotoluminescência dependente do tamanho, ampla região de absorção de luz, alta intensidade de luminescência e boa estabilidade química. Uma das aplicações promissoras desse tipo de material é nas células fotovoltaicas. Devido à capacidade de ajuste do *band gap*, torna-se possível adaptar diferentes arquiteturas e configurações para dispositivos fotovoltaicos, buscando ampliar a região de absorção da luz solar (Vitoretì et al., 2016).

1.4.1 Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos

Desde o surgimento das células solares sensibilizadas por corantes (DSSC), em 1991, pelos pesquisadores Grätzel e O'Regan, houve uma série de estudos para aprimorar o desempenho destas células. Nesse contexto, a substituição dos corantes por semicondutores inorgânicos, como materiais de PQ, tornou-se foco de pesquisa em virtude das excelentes propriedades ópticas desses materiais, além de sua estabilidade à fotodegradação, uma preocupação comum nos corantes (Kamat; Bang, 2009; Santra; Kamat, 2012).

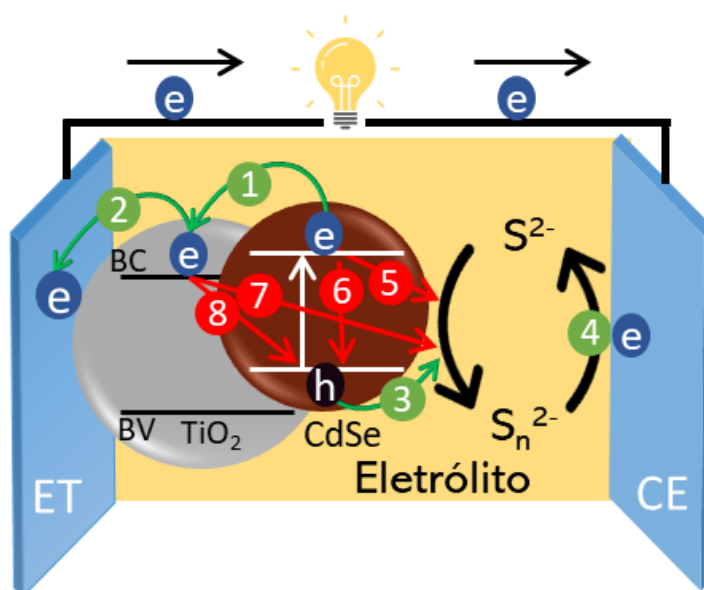
As QDSSC são reconhecidas por suas características, como a geração múltipla de éxcitons, fotoestabilidade e a possibilidade de controle do *band gap* por meio do ajuste do tamanho dos PQ. Diversos materiais de PQ estão sendo explorados para uso em QDSSC, com destaque para CdSe e CdS devido à facilidade de fabricação (Phuc; Tung, 2019).

A ideia de utilizar pontos quânticos sintetizados coloidalmente em células solares é investigada há cerca de duas décadas. Em 2002, Nozik propôs três

estratégias gerais para incorporar PQ em células solares: (1) usar PQ para sensibilizar semicondutores; (2) colocar PQ em contato com polímeros condutores tipo p ou n, e (3) formar matrizes em que os PQ são acoplados eletronicamente (Nozik, 2002). No primeiro caso, ocorre a substituição simples do corante por PQ em semicondutores porosos, funcionando de maneira semelhante à DSSC. Os dois primeiros casos envolvem o contato dos PQ com outros materiais para obter separação e transporte de carga, enquanto os PQ desempenham principalmente o papel de absorção de luz. A terceira abordagem requer um PQ altamente acoplado que execute as tarefas de absorção de luz, separação do par elétron/buraco e transporte de carga (Vitoreti et al., 2016).

As estruturas das QDSSC são semelhantes às DSSC, consistindo no TCO de um material mesoporoso semiconductor de banda larga para o fotoânodo, um eletrólito com um par redox, um contra eletrodo e PQ como sensibilizador. A principal diferença é a substituição das moléculas de corantes por PQ, conferindo maior resistência à fotodegradação. A Figura 11 ilustra esquematicamente o princípio de funcionamento e os componentes de uma QDSSC, semelhante à DSSC, com um fotoeletrodo sensibilizado por PQ e um contra eletrodo separado por um eletrólito. Diversos semicondutores, como TiO_2 , ZnO e SnO_2 , são utilizados, sendo o TiO_2 um dos mais comuns (Kim; Ma, 2014). Alguns eletrólitos, como o líquido de polissulfeto ($\text{S}_2/\text{S}_n^{2-}$) à base de sulfeto de sódio e enxofre, têm sido propostos para as QDSSC.

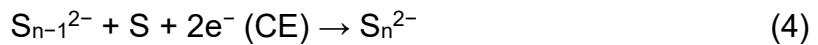
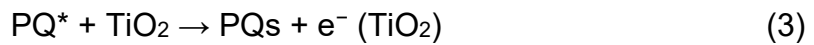
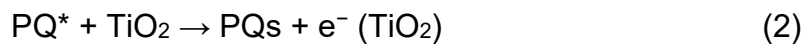
Figura 11 - Esquema de funcionamento de CSSC e processos de transferências que ocorrem nas interfaces TiO_2/PQ (CdSe)/eletrólito.



Fonte: Adaptado de Kamat et al. (2014)

Normalmente, a geração de carga ocorre em pontos quânticos, de onde os portadores de carga são rapidamente transferidos para meios separados, minimizando a recombinação elétron-buraco. Os principais processos que ocorrem nesses locais incluem a injeção, o aprisionamento e a recombinação de elétrons e buracos fotoexcitados. A presença de diversos caminhos para injeção e recombinação demonstra a complexidade fundamental do funcionamento dessas células solares.

A absorção de um fóton proveniente da luz solar pelos pontos quânticos (PQ) resulta, inicialmente, na geração de um par elétron-buraco (e^-/h^+), resultando em uma separação de carga descrita pela Equação 1. Em seguida, estes elétrons e buracos recém-gerados são transferidos para suas respectivas extremidades ou terminais. Os elétrons são direcionados para o óxido metálico semiconductor (atuando como um acceptor de elétrons), enquanto os buracos são movidos para o eletrólito ou contra eletrodo (CE) (Phuc; Tung, 2019). O CE pode ser um eletrodo metálico ou semiconductor com maior atividade catalítica em relação ao par redox (por exemplo, Au e CuS), aceitando buracos dos PQ. Enquanto isso, os elétrons no óxido metálico são transferidos para um substrato de óxido condutor transparente e, posteriormente, para o CE (Equação 2). O eletrólito, que consiste em um par redox reversível, recebe buracos provenientes dos PQs conforme as equações 3-4. Posteriormente, os elétrons no eletrólito são coletados pelo S_{n-1}^{2-} oxidado e são convertidos em S_2^{2-} . Este processo é chamado de processo de difusão ou reação redox (Equação 5).



Todos os processos de transferência de carga desempenham um papel crucial na eficiência de conversão de energia da QDSSC e estabilidade (Sogabe et al., 2016). A estabilidade no desempenho desses dispositivos é uma questão central que ainda

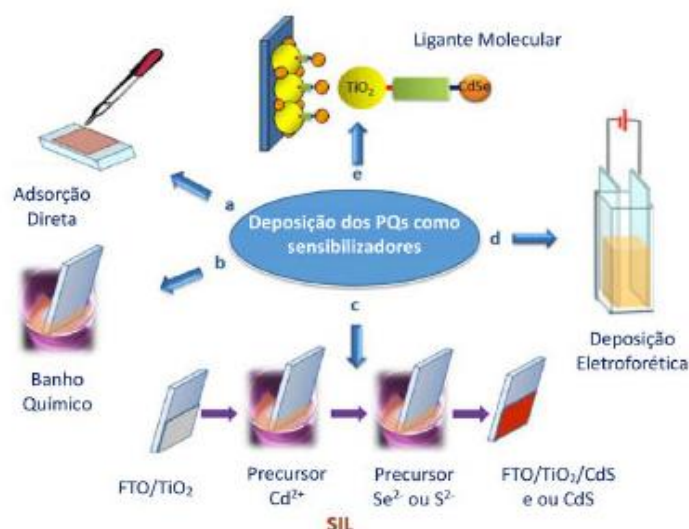
não foi completamente resolvida, limitando sua adoção em larga escala. Além das preocupações ambientais, como luz, umidade e oxigênio na atmosfera, há desafios intrínsecos e relacionados aos componentes que precisam ser superados para melhorar a estabilidade das QDSSC.

1.5 Preparação de Fotoânodos de Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos

O primeiro dispositivo QDSSC foi desenvolvido em 2010 por Luther et al. (2010) utilizando uma bicamada de Pontos Quânticos de PbS/ZnO, que demonstrou boa estabilidade e uma eficiência de 2,94%.

O fotoânodo das QDSSC pode ser construído de duas maneiras: através da deposição de pontos quânticos pré-sintetizados (*ex situ*) ou por meio do crescimento de nanoestruturas semicondutoras utilizando substâncias químicas por deposição, ou SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) (Vitoreti et al., 2016). A Figura 12 ilustra as diferentes técnicas possíveis para a deposição de pontos quânticos sobre um substrato de óxido metálico, como o TiO_2 .

Figura 12 - Ilustração esquemática de métodos para depositar uma suspensão PQ na superfície do eletrodo. Estes métodos incluem: (a) adsorção direta, (b) deposição por banho químico, (c) SILAR, (d) deposição eletroforética, e (e) uso de ligante molecular bifuncional.



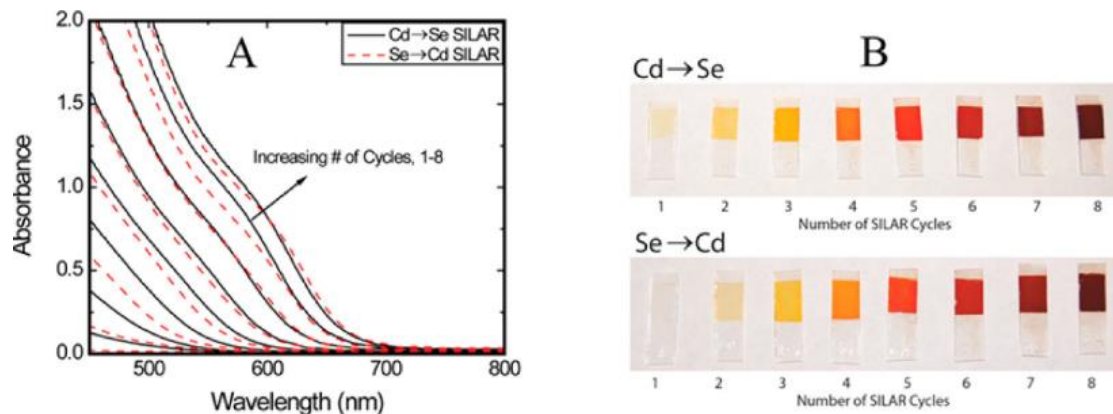
Fonte: (Vitoreti et al., 2016).

Os PQ pré-sinterizados são geralmente obtidos por meio de condições padrão que envolvem reações típicas de organometálicas em solventes orgânicos. Os cristalitos são tipicamente terminados por ligantes orgânicos que estabilizam seu crescimento, mantêm a dispersão coloidal e os isolam do ambiente. Diferentes estruturas quânticas de semicondutores foram sintetizadas com dimensões na escala de 1-20 nm. Inerente à sua síntese, há uma série de parâmetros que podem ser explorados e manipulados para permitir um controle distinto sobre a composição e a arquitetura (Kamat; Bang, 2009).

No método SILAR, os precursores catiônicos e aniônicos são mantidos em ambientes separados. Em seguida, o eletrodo revestido com o semicondutor TiO_2 é imerso primeiro na solução contendo os precursores catiônicos e, posteriormente, na solução contendo o precursor aniônico, ou vice-versa (Becker et al., 2014). Na deposição química, prepara-se separadamente uma solução catiônica e outra aniônica, colocadas em um recipiente. Quando o eletrodo é imerso nessa solução, reage lentamente com os íons presentes (Vitoretì et al., 2016). Ambos os métodos resultam em uma conexão direta entre os pontos quânticos e a matriz do semicondutor, no entanto, não permitem um controle eficaz do tamanho das partículas e das propriedades ópticas do material.

A deposição SILAR é mais simples do que a deposição química. Por exemplo, No caso da deposição de CdSe, o processo utiliza soluções precursoras de Cd^{2+} e Se^{2-} . Um ciclo SILAR é definido pela imersão sequencial do substrato na solução de Cd^{2+} seguida por uma lavagem com solvente para remover íons não ligados. Em seguida, o substrato é imerso na solução de Se^{2-} , que reage com o Cd^{2+} adsorvido para formar uma camada de CdSe na superfície. Uma segunda lavagem completa o ciclo. A repetição desse processo de imersão e lavagem garante um crescimento homogêneo do filme, pois os íons excedentes são removidos a cada passo, resultando em um filme semicondutor de alta qualidade e com forte contato com os pontos quânticos (Vitoretì et al., 2016). A simplicidade e o controle do método SILAR permitem que a espessura do filme seja facilmente ajustada ao se variar o número de ciclos. O impacto direto dessa variação pode ser observado na Figura 13, onde os resultados das variações de ciclos SILAR demonstram a otimização das camadas para um desempenho superior.

Figura 13 - Características ópticas e da superfície de filmes de CdSe iniciados por Cd e iniciados por Se depositados em TiO_2 via SILAR. (A) absorção visível nos espectros UV-vis de filmes de CdSe- TiO_2 com crescentes ciclos SILAR, (B) fotografias de filmes de CdSe- TiO_2 .

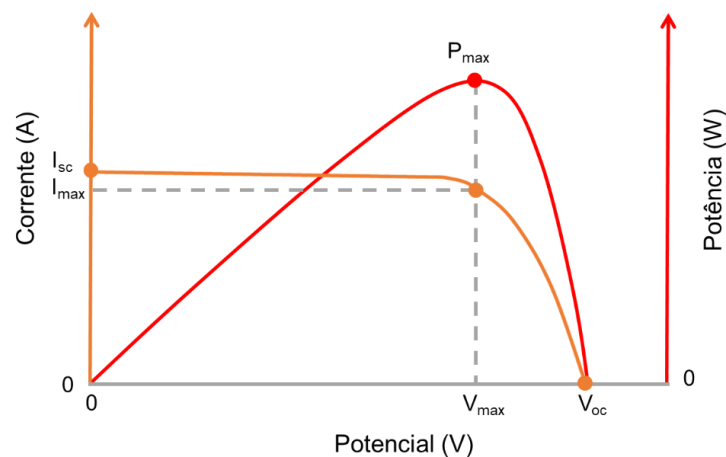


Fonte: (BECKER et al., 2014).

1.6 Caracterização de células solares

O desempenho das células solares é avaliado por meio de diversos parâmetros, sendo os principais a tensão de circuito aberto (V_{oc}), a corrente de curto-circuito (J_{sc}), o fator de preenchimento (FF) e a eficiência de conversão de energia (η) (Mohammed; Devaraj, 2014). Na Figura 14, é ilustrada uma curva característica de corrente em função do potencial sob iluminação e a curva de potência da célula. Pela curva, são obtidos os principais parâmetros fotovoltaicos de um dispositivo.

Figura 14 - Curva típica I-V de caracterização de células solares.



1.6.1 Potencial de circuito-aberto (V_{oc})

Se não houver um circuito externo, os fótons absorvidos ainda terão a capacidade de gerar pares de elétrons-buracos e realizar a injeção no *band gap* do semiconductor (em casos de células solares sensibilizadas). Entretanto, ocorre um acúmulo de portadores formados, pois não há um caminho externo para a passagem de corrente ($I = 0$). Nesse momento, a tensão de equilíbrio é alcançada e atinge o seu valor máximo. Este potencial é denominado como tensão de circuito-aberto (V_{oc}). Em células solares sensibilizadas, o V_{oc} é definido pela diferença de energia entre o nível de Fermi do TiO_2 e o potencial do par redox do eletrólito (Sogabe et al., 2016).

1.6.2 Corrente de curto-circuito (I_{sc}) e densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc})

Em situações em que não há uma resistência apreciável e o circuito externo consiste simplesmente em um fio condutor, os contatos estarão em condições de curto-circuito, a quantidade de corrente disponível, nesse caso, é chamada de corrente de curto-circuito I_{sc} . A I_{sc} está diretamente relacionada ao número de fótons de luz absorvidos pela célula. É mais interessante expressá-la em termos da normalização pela área ativa da célula, obtendo a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}).

1.6.3 Fator de preenchimento (FF)

Para obter o melhor aproveitamento energético, a relação corrente-potencial da célula solar deve ser o mais retangular possível, como mostra a Figura 12. O fator de preenchimento, FF, também conhecido como "fill factor", indica quão próxima a curva I-V se aproxima de um retângulo. O FF de uma célula solar ideal, sem perdas, é 100%, no entanto, alcançar este valor não é possível. O FF é um parâmetro definido pela divisão do produto da corrente e do potencial no ponto onde a potência da célula é máxima pelo produto da corrente de curto-circuito e do potencial de circuito-aberto (Sogabe et al., 2016). A potência máxima é obtida pelo máximo calor gerado na curva I-V. A relação do FF é mostrada na Equação 6 a seguir:

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{P_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad 6$$

onde,

I_{max} é a corrente máxima fotogerada;

I_{sc} é a corrente de curto-circuito;

V_{max} é o potencial máximo fotogerado;

V_{oc} é o potencial de circuito aberto e,

P_{max} é a potência máxima.

1.6.4 Eficiência de conversão de energia (η)

A eficiência de conversão de energia (η) é determinada pela utilização dos parâmetros de densidade de corrente de curto-circuito, V_{oc} , o FF da célula e a intensidade da luz incidente (P_i), isto é, a relação entre a potência de saída e a potência de entrada, como mostra a seguinte Equação 7 (Sogabe et al., 2016).

$$\eta = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_i} \quad 7$$

onde,

I_{sc} é a corrente de curto-circuito;

V_{oc} é o potencial de circuito aberto;

FF é o fator de preenchimento e,

P_i é a potência intensidade da luz incidente.

1.6.5 Modelo de circuito equivalente

O uso de circuitos equivalentes é uma abordagem importante para entender e analisar o comportamento elétrico das células solares sensibilizadas (Gong et al., 2017). Um circuito equivalente é uma representação simplificada do dispositivo real que preserva as características elétricas essenciais. Para células solares sensibilizadas, o circuito equivalente geralmente é composto por elementos que modelam diferentes componentes e processos presentes na célula.

O modelo de um diodo único amplamente utilizado para a análise de células solares de silício também é aplicável a células solares sensibilizadas. Nessas células,

o comportamento semelhante a um diodo é originado do transporte de carga na interface TiO₂/sensibilizador/eletrolito (Han et al., 2006). A Figura 15 mostra o circuito equivalente do modelo de diodo único. A relação entre a corrente e a tensão da célula externa pode ser expressa pela Equação 8, diodo ideal de Shockley:

$$I = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{-q(V-IR_s)}{mk_B T}} - 1 \right) + \frac{V-IR_s}{R_{sh}} \quad 8$$

onde,

I_{ph} é a densidade de corrente fotogerada;

I_0 é a densidade de corrente de saturação no escuro;

m é o fator de idealidade;

q é a carga elementar;

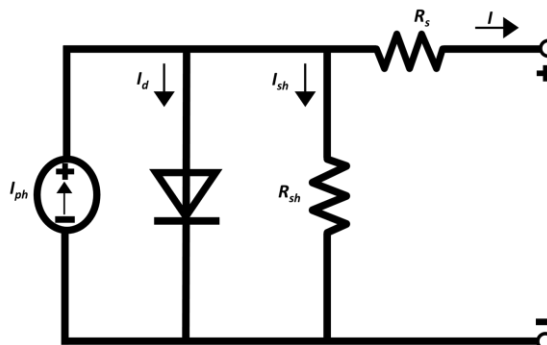
k_B é a constante de Boltzmann;

T é a temperatura absoluta e

V é a tensão aplicada à célula solar.

O fator de idealidade (m) é um parâmetro que reflete quão bem o comportamento da célula solar corresponde ao modelo do diodo ideal de Shockley e está relacionado ao fator de transferência (β) (Bisquert; Mora-Seró, 2009). A convenção de sinais que $V < 0$ e $I > 0$ ocorre na faixa de potencial de 0 até a tensão de circuito aberto (V_{oc}). Isso é consistente com a operação da célula solar sensibilizada, em que a corrente flui na direção oposta à polarização.

Figura 15 - Um diagrama esquemático do circuito equivalente de diodo único.



Fonte: adaptado Bisquert; Mora-Seró et al. (2009)

O modelo de diodo único inclui os seguintes elementos: (1) fonte de Luz - representa a energia luminosa absorvida pela célula solar; (2) diodo fotovoltaico - modela o comportamento da interface entre o material sensível à luz (como o TiO_2) e o eletrólito; (3) resistência série (R_s) e paralela (R_p) - representam as resistências associadas aos diferentes componentes e interfaces no dispositivo, R_s modela as perdas de resistência ao longo do caminho da corrente, enquanto R_p modela as perdas devido a caminhos de corrente paralelos, e (4) Capacitor (C) - reflete a capacitância associada ao acúmulo de cargas em certas interfaces (Bisquert; Mora-Seró, 2009).

O modelo de circuito equivalente oferece uma abordagem simplificada e eficaz para entender e analisar o comportamento elétrico das células solares sensibilizadas, evitando a necessidade de lidar com uma série de parâmetros físicos e químicos complicados (Hanmin et al., 2009). Em vez disso, ele representa o sistema fotovoltaico como uma combinação mínima de elementos de circuito elétrico, e as características de cada elemento refletem implicitamente os processos físico-químicos que ocorrem na célula (Bisquert; Mora-Seró, 2009).

Por exemplo, a inclusão de uma capacitância no modelo pode ser útil para refletir a presença de dupla camada elétrica (camada de Helmholtz) na interface do eletrodo semicondutor poroso e do eletrólito nas DSSC. Embora a complexidade matemática possa ser reduzida omitindo a capacitância, ela desempenha um papel significativo na análise transitória, especialmente em medições em tempo real (HauFF, 2019). A velocidade de varredura de medição pode afetar a eficiência de conversão de energia medida (η) nas DSSC, e ajustes adequados podem ser necessários para obter resultados precisos, principalmente em condições de estado estacionário. Estas considerações destacam a importância de escolher o modelo de circuito equivalente apropriado para análises específicas e condições experimentais (Bisquert; Mora-Seró, 2009).

1.6.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) fornece informações detalhadas sobre as propriedades elétricas e a dinâmica de carga, por exemplo, dentro das células solares sensibilizadas. Ela é particularmente útil para investigar fenômenos complexos, como a recombinação de carga, a resistência dos eletrólitos, a condutividade dos materiais semicondutores, entre outros (Rahman et al., 2015). Ao

analisar a resposta em frequência da célula solar sob diferentes condições, a EIE pode oferecer detalhes importantes para otimizar e melhorar o desempenho dos dispositivos fotovoltaicos. A EIE tem sido amplamente utilizada para investigar a cinética de processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos, elucidando processos iônicos e eletrônicos em várias interfaces em diferentes dispositivos eletroquímicos (Rahman et al., 2015).

A EIE é conduzida ao aplicar um potencial de CA (corrente alternada) modulado harmonicamente, $V(\omega, t)$, com uma faixa de frequência variando de quilohertz a milihertz, em um sistema eletroquímico. Durante este processo, a corrente resultante, $I(\omega, t)$, é medida e registrada em relação às frequências aplicadas. A impedância $Z(\omega)$ do sistema é expressa pela Lei de Ohm, conforme a Equação 9 (Bard; Faulkner 2000):

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)}, \quad 9$$

Em um sistema eletroquímico, as características da amplitude e fase do potencial de corrente alternada (CA) e $V(\omega, t)$, podem diferir das da corrente resultante, $I(\omega, t)$, em uma determinada frequência angular ω , onde $\omega = 2\pi f$. Esta diferença é significativamente influenciada pelos tipos de processos de transferência de carga que ocorrem no sistema. Quando $\omega \rightarrow 0$ em $V(\omega, t)$, indica-se que o sistema é alimentado com corrente contínua (CC), resultando em uma coincidência entre a impedância do sistema e sua resistência de corrente contínua (R_{dc}), ou seja, uma impedância com diferença de fase zero $[\theta]$ (Bisquert; Mora-Seró, 2009). Dessa forma, a equação 9 pode ser expressa como:

$$Z(0) = \frac{V(0, t)}{I(0, t)} = R_{dc} \quad 10$$

Utilizando números complexos, as expressões para a tensão e corrente alternada (CA) de pequena amplitude podem ser formuladas como $V(\omega, t) = V_0 * e^{(j\omega t)}$ e $I(\omega, t) = I_0 * e^{(f(\omega t - \theta))}$, onde f é a frequência linear (Halme, 2010). Nesses termos, V_0 e I_0 representam as amplitudes dos sinais de tensão e corrente, respectivamente. Com base nisso, a Equação 10 pode ser reescrita como:

$$Z(j\omega) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} \quad 11$$

Usando a magnitude Z_0 , a Equação 11 pode ser escrita como:

$$Z(j\omega) = Z_0 e^{j\theta} \quad 12$$

Então, aplicando a relação de Euler e substituindo Z_0 por $|Z|$, a Equação 12 pode ser escrita como:

$$Z(j\omega) = |Z|(\cos \theta + j \sin \theta) \quad 13$$

A expressão geral para impedância é:

$$Z(\omega) = Z_{Re} + jZ_{Im}. \quad 14$$

ou

$$Z(\omega) = Z' + jZ''. \quad 15$$

onde $Z_{Re} = Z' = |Z| \cos \theta$ e $Z_{Im} = Z'' = |Z| \sin \theta$ são as partes real e imaginária da impedância, respectivamente.

Os resultados da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) são frequentemente apresentados por meio de gráficos de Nyquist e Bode. No gráfico de Nyquist, que é uma representação da planície complexa, a impedância imaginária (Z'') é plotada em função da impedância real (Z') para diferentes valores de frequência angular (ω) (Bard; Faulkner, 2000). O eixo x representa a impedância real (Z') e o eixo y representa a impedância imaginária (Z''). Por outro lado, o gráfico de Bode exibe tanto o logaritmo da magnitude da impedância ($|Z|$) quanto o ângulo de fase (θ) em relação ao logaritmo da frequência ($\log f$) (Bard; Faulkner, 2000).

Além da impedância, a admitância (Y), a função do módulo (M) e a constante dielétrica complexa ou permissividade dielétrica (ϵ) são consideradas parâmetros básicos da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (Halme, 2010).

1.6.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica para estudar a recombinação no fotoanodo

A injeção de um único elétron em uma partícula de TiO_2 de 20 nm resulta em uma concentração de elétrons de $2,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Rahman et al., 2015). Vale ressaltar que a energia do nível da banda de condução, $E_{\text{CB},\text{TiO}_2}$, não é completamente concentrada pelos elétrons injetados no fotoânodo (Rahman et al., 2015). A presença de estados de lacuna de sub-banda, também conhecidos como estados de armadilha, na nanopartícula de TiO_2 permite a captura e a liberação de parte dos elétrons injetados (Roose et al., 2015). A situação é ainda mais complexa devido ao aprisionamento durante o transporte de portadores de carga, quando os elétrons injetados não podem se mover livremente até que todas as armadilhas em $E_{\text{CB},\text{TiO}_2}$ estejam completamente preenchidas.

As densidades eletrônicas no estado de armadilha e no estado estacionário em $E_{\text{CB},\text{TiO}_2}$ são representadas por N_s e n_s , respectivamente (Roose et al., 2015). Os elétrons no estado de armadilha são liberados em $E_{\text{CB},\text{TiO}_2}$ e difundem-se com um coeficiente de difusão D_{cb} por um período proporcional à constante de taxa de remoção / constante de taxa (k_d/k_t). Além disso, os elétrons no estado de armadilha reagem com o eletrólito em uma reação de pseudo-primeira ordem, com a constante de taxa de reação $k_{\text{eff}} = 2N_s.k_r$.

A taxa de recombinação de elétrons injetados de $E_{\text{CB},\text{TiO}_2}$ com a forma oxidada é a soma da taxa de recombinação dos elétrons $E_{\text{CB},\text{TiO}_2}$ e a taxa de recombinação dos elétrons aprisionados nos estados de superfície (Rahman et al., 2015). A modulação da concentração de elétrons livres em $E_{\text{CB},\text{TiO}_2}$ pelos estados de armadilha controla o tempo de vida do elétron e a taxa de difusão. O tempo de vida do elétron no filme de TiO_2, T_n , depende da relação de estado estacionário entre os elétrons livres em $E_{\text{CB},\text{TiO}_2}$ e os elétrons aprisionados, conhecida como uma quase aproximação estática, conforme apresentada na Equação 16.

$$t_n = \left(1 + \frac{\delta n_t}{\delta n_c}\right) t_o \quad 16$$

Portanto, a competição cinética entre o transporte de elétrons através do filme de TiO_2 e a recombinação nas interfaces, como $\text{TiO}_2/\text{sensibilizador}/\text{eletrólito}$ proporcionam um papel crucial no desempenho eficiente das células solares. Este fenômeno pode ser analisado em termos do comprimento efetivo de difusão de

elétrons (L_n), relacionado ao coeficiente efetivo de difusão de elétrons (D_n) e ao tempo de vida de recombinação (τ_n) da seguinte forma:

$$L_n = \sqrt{D_0 \tau_0} = \sqrt{D_n \tau_n}. \quad 17$$

1.5.8 Utilização de IEI para estudar o transporte de carga no contra-eletródo

A resistência à transferência de carga no contra eletródo (R_{CT}) em células solares sensibilizadas está vinculada às reações redox do eletrólito (Rahman et al., 2015). A corrente de troca da reação (i_0) está relacionada à R_{CT} pela seguinte equação de Butler-Volmer, apresentada na Equação 18 ((Bard; Faulkner, 2000).

$$R_{CT} = \frac{RT}{nFi_0}, \quad 18$$

onde R é a constante dos gases, F é a constante de Faraday, T é a temperatura (em K) e n é o número de elétrons transferidos.

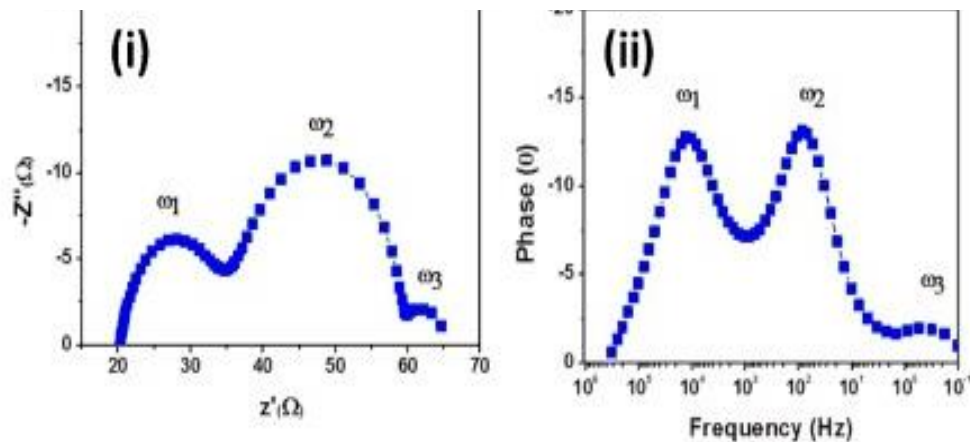
A transferência de carga CE pode ser modelada como um circuito paralelo RC, e a impedância do modelo pode ser expressa como:

$$Z_{CE} = \frac{R_{CT}}{1 + j\omega C_{dl} R_{CT}}, \quad 19$$

Em que C_{dl} representa a capacitância de camada dupla.

Em um gráfico de Nyquist, a impedância se manifesta como um semicírculo na região de alta frequência (Figura 16), com uma frequência máxima dada por $\omega_1 = 2\pi R_{CT} C_{dl}$. As frequências ω_1 , ω_2 e ω_3 , em ordem decrescente, correspondem aos processos de transferência de carga nas interfaces CE|eletrólito e FTO|eletrólito, à reação reversa do elétron com as espécies redox oxidadas no eletrólito e à difusão de espécies redox na solução eletrolítica, respectivamente. É assumido que C_{dl} seja um elemento de fase constante (CPE) para ajustar os espectros experimentais.

Figura 16 - Gráficos de (i) Nyquist e (ii) Bode de células solares sensibilizadas de estado líquido



Fonte: Rahman et al., 2015

É razoável assumir que os espectros EIE de DSSCs e QDSSCs devem ser semelhantes, e os mesmos modelos utilizados para DSSCs podem ser aplicados para ajustar os espectros EIE de QDSSCs. Mas existem particularidades para as QDSSCs, por exemplo, a QDSSC sensibilizado por núcleo-shell PbS-CdS foi mediado por S^{2-}/S_n^{2-} e tinha um CE de CuS CE, e o terceiro semicírculo na região de baixa frequência do gráfico de Nyquist dos espectros EIE estava ausente para este sistema (Li et al, 2022). Assim, a impedância de difusão (Z_d) para S^{2-}/S_n^{2-} não é considerada no modelo de circuito equivalente.

1.7 Utilização de eletrólito polimérico natural em DSSC e QDSSC

Recentemente, eletrólitos de gel polimérico de origem de polímero natural têm atraído cada vez mais atenção por causa de suas propriedades mecânicas e elétricas (Irfan et al., 2021). Na literatura, as células solares sensibilizadas que empregam eletrólitos poliméricos à base de polímero natural são reportadas, principalmente, para os dispositivos fotovoltaicos sensibilizados por corante e por materiais de pontos quânticos (Huang et al., 2012, Rudhziah et al., 2015, Buraidah et al., 2017, Rahman et al., 2021). O intuito principal é disponibilizar um eletrólito em estado sólido ou semissólido para evitar problemas inerentes ao vazamento quando se emprega eletrólito em estado líquido (Iftikhar et al., 2019). Outra característica é a compatibilidade entre os sais empregados no tipo de arquitetura dessas células que utilizam os pares redox de I^-/I_3^- e S^{2-}/S_n^{2-} , respectivamente, DSSC e QDSSC (Bandara

et al., 2019). A principal estratégia observada está no aumento da condutividade desses polímeros com adições de fontes de prótons, líquidos iônicos e pontos de carbonos. A seguir, são apresentados alguns dos principais estudos aplicados em células solares sensibilizadas por corantes e pontos quânticos empregando este tipo de eletrólito.

Rahman et al. (2021) empregaram quitosana em uma DSSC, com NaI em 30% como aditivo, e alcançaram uma condutividade de $1,11 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ e o dispositivo teve eficiência de 0,06%. No entanto, este é um resultado relativamente baixo, visto que o corante N179 utilizando eletrólito líquido apresentou resultado de 3,1%. A compatibilidade das espécies de I_2 e NaI juntas não foi apresentada.

Já empregando nanopartículas de quitosana para aplicação como base gelificante para célula solar sensibilizada por corante, Khalil et al. (2017) conseguiram melhorias significativas em termos de eficiência de conversão e densidade de corrente. O resultado foi atribuído à maior mobilidade de I_3^- devido à viscosidade mais baixa e menor tamanho das nanopartículas de quitosana, atingindo uma eficiência de 1,23%.

Derivados de celulose exibem uma condutividade relativamente alta quando não estão em solventes orgânicos. Alguns polímeros à base de celulose são descritos na literatura, por exemplo, Huang et al. (2012) utilizaram gel polimérico com a hidroxipropilcelulose cianoetilada (CN-HPC). As condutividades iônicas dos eletrólitos de gel à base de LiI/I_2 e iodeto de 1-metil-3-hexilimidazólio (MHII)/ I_2 foram determinados em $2,94 \text{ mS cm}^{-1}$ e $2,46 \text{ mS cm}^{-1}$, respectivamente. Sob condição otimizada, a eficiência de conversão da DSSC com eletrólito em estado quase sólido foi de 7,40% com base em um corante de trifenilamina (SD2), e 7,55%, com base em um corante de rutênio (N719), que é 94% daqueles com eletrólito líquido.

Já Rudhziah et al. (2015) utilizaram a mistura de carboximetilcelulose em carboximetil k-carragena como uma estratégia promissora para melhorar propriedades como, por exemplo, as propriedades condutoras de dispositivos DSSC. A maior condutividade iônica em temperatura ambiente alcançada foi de $2,41 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 30 % em peso do sal. A eficiência do dispositivo foi de apenas 0,13%.

A metil-celulose também foi estudada por Yusof et al. (2018) com alguns aditivos preparados para aplicação DSSC. Este eletrólito numa DSSC produziu uma J_{sc} de $8,54 \text{ mA cm}^{-2}$, V_{oc} de 0,62 V, FF de 0,65 e eficiência de 3,46%. A adição de 1,0 % em peso de líquido iônico BMII ao sistema eletrolítico resultou em melhora no

desempenho do dispositivo com um $J_{sc} = 12,15 \text{ mA cm}^{-2}$ e eficiência 4,78%. Sobre a substituição total do sal de borato de lítio bis(oxalato) pela mesma quantidade de Lil, o resultado de eficiência foi de 5,72%. O Lil é ideal para fornecer não só íons iodeto necessários para a função dos DSSC, mas também os íons Li^+ para melhorar a injeção de elétrons.

Alguns polímeros naturais regionais têm sido estudados, por exemplo, a goma guar, extraída do feijão guar, que foi relatado por Gunasekaran et al. (2021) como um eletrólito polimérico para DSSC. A caracterização fotoeletroquímica da célula preparada exibiu uma eficiência máxima de conversão de energia de 4,96%, superior ao eletrólito líquido de referência.

A quitosana, um polímero biodegradável e não tóxico que apresenta piezoelectricidade, é outro material utilizado.

Como um dos trabalhos com resultados mais destacados na literatura está o de Buraidah et al. (2017), que emprega em DSSC o gel polimérico à base de ftaloilchitosano, com estudos de variação da quantidade de iodeto de tetrapropilamônio (TPAI) e 1-butil-3-metilimidazol (BMII) no eletrólito polimérico. A maior condutividade iônica ($13,5 \text{ mS cm}^{-1}$) do eletrólito polimérico continha 8% em peso de líquido iônico. Após otimização, a eficiência do dispositivo alcançou 9,61% de eficiência, chegando à densidade de corrente próxima a 20 mA.cm^{-2} . O comportamento mais significativo observado com adição de líquido iônico, com o aumento do coeficiente de difusão de triiodeto.

O amido da batata foi recentemente investigado por Selvanathan et al. (2020), que realizaram uma esterificação simples para só então usar o amido esterificado. O gel biopolimérico, com 40 % em peso de Lil, registrou a maior condutividade iônica, $4,82 \text{ mS cm}^{-1}$, em temperatura ambiente.

Rasal et al. (2021) usaram agoma de xantana (GX) como base para eletrólito polimérico para aplicação em célula solar sensibilizada por pontos quânticos. A GX foi utilizada para passivação dos estados de armadilha de superfície. Para melhorar sua condutividade iônica foram incorporadas nanopartículas de TiO_2 . Empregando pontos quânticos de Cu-In-Se a eficiência atingida foi de 8,19%, enquanto o líquido obteve eficiência na faixa de 6,86%.

Na Tabela 1 estão dispostos resultados encontrados na literatura utilizando polímeros naturais para aplicação em dispositivos sensibilizados por corantes e pontos quânticos.

Tabela 1- Resultados de estudos com polímeros naturais aplicados em DSSCs e QDSSCs reportados na literatura.

Base Polimérica	Aditivos	Corante/PQ	σ S cm ⁻¹	J _{sc} mA cm ⁻²	V _{oc} V	FF	η %	Referência
Celulose	Iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio	N719	$7,33 \times 10^{-3}$	12,65	0,73	0,61	5,51	(Li et al., 2011)
hidroxipropilcelulose	Iodeto de 1-metil-3-hexilimidazólio	N719	$2,54 \times 10^{-6}$	14,4	0,76	0,70	7,55	(Huang et al., 2012)
cianoetilada hidroxietilcelulose	Compostos à base de Trifenilamina	N3	$7,75 \times 10^{-5}$	13,5	0,81	0,52	5,72	(Raja et al., 2021)
Amido e hidroxietilcelulose	Iodeto de tetrapropilamônio	N3	$4,97 \times 10^{-3}$	10,11	0,56	0,69	3,94	(Selvanathan et al., 2020)
ftaloil-quitosana	Selenocianato de potássio	N3	$4,76 \times 10^{-2}$	6,19	0,61	0,60	2,28	(Zulkifli et al., 2020)
Quitosana	Nano partículas de quitosana	N719		3,66	0,55	0,61	1,23	(Khalili et al., 2017)
Ftaloil-quitosana	Iodeto de tetrapropilamônio e 1-butil-3-metilimidazol	N3	$6,67 \times 10^{-3}$	17,29	0,59	0,67	6,36	(Rahman et al., 2021)
Quitosana	Tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio	N719	$2,6 \times 10^{-4}$	2,62	0,53	0,52	0,73	(Praveen et al., 2019)
k-carragena e carboximetilcelulose	NH ₄ I	N719	$2,41 \times 10^{-3}$	0,42	0,50	0,64	0,13	(Rudhziah et al., 2015)
Goma de guar	Iodeto de 1-metil-3-propilimidazólio	N3	$1,46 \times 10^{-3}$	10,65	0,78	0,46	4,96	(Gunasekaran et al., 2020)
Amido de batata	LI	n719	$4,82 \times 10^{-3}$	8,69	0,56	0,7	3,41	(Abdullah et al., 2018)
Agarose	KI	N3	10^{-2}	3,3	0,62	0,66	1,36	(Singh et al., 2017)
Xantana	Par redox Co ^{2+/3+}	Betani na	$5,97 \times 10^{-5}$	8,1	0,63	0,4	2,06	(Rani et al., 2021)
Agar	Iodeto de propilimidazoliu m	N719	$1,48 \times 10^{-3}$	9,28	0,46	0,5	2,16	(Nadia et al., 2017)
Agar		CuInS ₂	$1,81 \times 10^{-3}$	13,51	0,575	0,38	2,98	(Raphael, Jara e Schiavon, 2017)
Xantana	NPs TiO ₂	Cu–In–Se	210×10^{-3}	22,9	0,667	0,537	8,19	(Rasal et al., 2021)

Em relação ao polímero agar, Raphael et al. (2017) estudaram um eletrólito em gel contendo polissulfetos, mostrando quase a mesma condutividade de eletrólito líquido. As células solares foram fabricadas usando pontos quânticos de CuInS_2 , depositados em fotoanodos de TiO_2 por deposição eletroforética. Também foi utilizado o CdS como sensibilizador do TiO_2 depositado pela técnica SILAR. O trabalho estudou diferentes contra-eletrodos, como por exemplo, o compósito $\text{rGO-Cu}_2\text{S}$, latão e Cu_xS .

Em comparação a eletrólito à base de água de polissulfeto líquido, as células solares baseadas em CuInS_2 e CdS usando eletrólito de polímero em gel exibiram maior incidente em eficiência de conversão fótons em corrente (IPCE 51,7% a 520 nm e 72,7% a 440 nm), densidade de fotocorrente ($J_{sc} = 10,75$ e $13,51 \text{ mA cm}^{-2}$) e eficiência de conversão de energia ($\eta = 2,97$ e $2,98\%$). Vale ressaltar que, pelo aprimoramento das condições da célula foi atingida uma estabilidade significativa. As células solares que empregam o eletrólito polimérico em gel à base de agar foram mais estáveis do que as que empregam eletrólito líquido. O desempenho fotovoltaico mais alto foi atribuído à boa condutividade, e à capacidade superior de permeação do eletrólito de gel na matriz mesoporosa de um filme de TiO_2 .

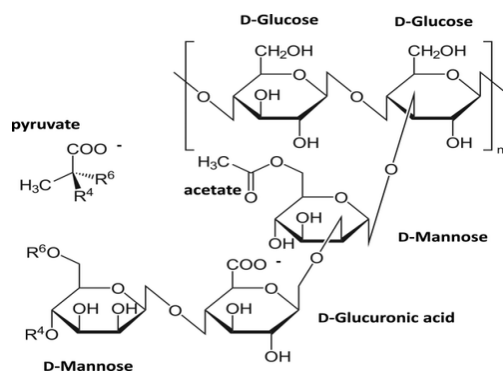
1.7.1 Polímeros naturais de xantana e amido

Polímeros naturais, como os polissacarídeos, apresentam diversas vantagens em termos de toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade (conservando a estrutura original), estereorregularidade, multiquiralidade e polifuncionalidade (Skender; Hadj-Ziane-Zafour; Flahaut, 2013). Estes polímeros oferecem inúmeras oportunidades de reações em suas estruturas em virtude da presença de grupos funcionais reativos, como grupos OH^- , NH^- e COOH^- . Assim, eles podem ser utilizados em diversas aplicações tecnológicas, como eletrólitos poliméricos para células solares sensibilizadas. Entre os polímeros naturais que podem ser considerados para essa aplicação, destacam-se os polissacarídeos hidrossolúveis, como a goma de xantana, o amido de milho e a goma de mandioca.

A xantana é produzida principalmente por bactérias do gênero *Xanthomonas*. Trata-se de um polissacarídeo ramificado, cujo monômero principal é a celobiose, e suas cadeias laterais são compostas por um trissacarídeo formado por D-manose (β -1,4), ácido D-glucurônico (β -1,2) e D-manose (Figura 17). Estas cadeias laterais estão ligadas à glicose alternada da celobiose por ligações α -1,3. A unidade D-manose

ligada à cadeia principal contém um grupo acetil na posição O-6 (Druzian; Pagliarini, 200; Petri, 2015).

Figura 17 - Estrutura química da xantana.



Fonte: Petri (2015)

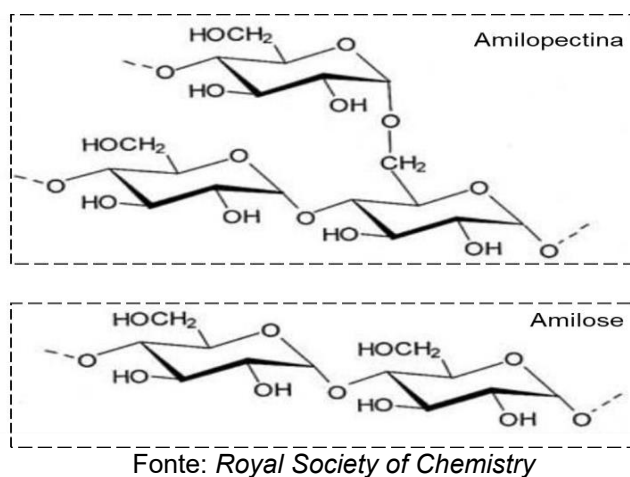
A xantana é comumente utilizada na indústria como aditivo devido às suas propriedades reoplásticas, desempenhando principalmente o papel de agente espessante e estabilizante de emulsões (Cîrstea et al., 2023). Suas propriedades estruturais em solução podem ser ajustadas por temperatura e força iônica, influenciando a conformação de suas cadeias poliméricas (Cîrstea et al., 2023). Em baixas temperaturas ou alta força iônica, estas cadeias são dispostas espacialmente com uma conformação heliocondal, enquanto em altas temperaturas ou baixa força iônica, elas tendem a se enrolar (Jadav et al., 2023).

A xantana destaca-se no mercado comercial como um polímero ramificado solúvel em água, oferecendo propriedades vantajosas também a blendas poliméricas (Berninger et al., 2021). Quando aquecida na ausência de reticulante, pode-se obter filmes de xantana com espessura significativa (Furtado et al., 2022). E à reação de esterificação entre grupos hidroxila, O-acetil e piruvil são favorecidas, produzindo ligações ésteres entre as cadeias e liberando moléculas de água (Furtado et al., 2022). A adição de reticulante pode aumentar a firmeza do filme ao permitir mais conexões de rede.

Outro polímero natural mencionado é o amido, que pode ser encontrado em diversas fontes vegetais, como milho e mandioca. O amido de milho é comercialmente utilizado em diversas receitas alimentares em virtude suas propriedades reológicas (Yousif et al., 2012). Da mandioca, é possível produzir a goma de mandioca, utilizada

para o preparo de tapioca, entre outros pratos típicos da região amazônica do Brasil (Rodrigues et al., 2021). Os grânulos de amido nas raízes funcionam como reserva energética para a planta e consistem em camadas radiais com alternâncias de regiões cristalinas e amorfas (Rodrigues et al., 2021). Esta estrutura inclui regiões amorfas compostas principalmente por cadeias de amilose e pontos de ramificação da amilopectina (apresentadas na Figura 18), além de regiões cristalinas compostas principalmente por duplas hélices de cadeias laterais de amilopectina empacotadas lateralmente em uma rede cristalina.

Figura 18 - Polímero de amido



O processo de gelatinização do amido é uma etapa crucial no preparo de filmes poliméricos (Yousif et al., 2012). Quando o amido entra em contato com um excesso de água e é submetido ao aquecimento, ocorre a gelatinização (Chakraborty et al., 2022). Esse processo representa uma transição de fase e a quebra da ordem molecular dentro da estrutura dos grânulos de amido (Chakraborty et al., 2022). A faixa de temperatura na qual a gelatinização ocorre depende das características específicas da fonte de amido utilizada (Alcázar-Alay, Meireles, 2015).

Durante a gelatinização, as ligações de hidrogênio mais fracas nas cadeias de amilose e amilopectina são quebradas (Alcázar-Alay, Meireles, 2015). Os grânulos de amido começam a crescer, resultando no aumento da viscosidade da solução (Alcázar-Alay, Meireles, 2015). Esse fenômeno é fundamental para a formação de filmes poliméricos a partir do amido, pois promove uma transição na estrutura molecular que facilita a produção de filmes coesos e flexíveis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo estudar a aplicação de eletrólitos poliméricos à base de polímeros naturais em células solares sensibilizadas por pontos quânticos e corantes, além do preparo e caracterização de nanocompósitos à base óxido de grafeno reduzido e diferentes metais (Co e Ni) para serem aplicados como contraeletrodos destas células.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar e otimizar eletrólitos poliméricos a base de polímeros naturais;
- Caracterizar os eletrólitos poliméricos por espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Preparar fotoanodos sensibilizados com pontos quânticos de CdS e CdSe e/ou co-sensibilizados com corantes;
- Montar pequenos dispositivos fotovoltaicos com os fotoanodos preparados e com os eletrólitos poliméricos obtidos;
- Realizar a caracterização fotoeletroquímica dos dispositivos obtidos;
- Preparar compósitos de óxido de grafeno reduzido (rGO) com diferentes metais (metal = cobalto e níquel);
- Aplicar e caracterizar os compósitos rGO-metal como contra-eletrodos em dispositivos fotovoltaicos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Materiais

Ácido cloroplatínico hexahidratado, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich); Cloreto de níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Reagente Plus®, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich); Nitrato de Cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (99,9%, Sigma-Aldrich); Grafite (pó, $\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich); Permanganato de potássio (100%, Synth); Álcool isopropílico (99,5%, Sigma-Aldrich); Acetona (100%, Synth); Álcool metílico (99,8%, VETEC); Acetonitrila (99,5%, BIOTEC); Vidro/FTO (tec7, Sigma-Aldrich); Pasta de TiO_2 Ativa (Solaronix®); Pasta de TiO_2 reflexiva (Solaronix®); Corante N3, cis-diisothiocyanato- bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium(II) (Solaronix®); Goma de xantana (Sigma-Aldrich); amido de milho comercial (Maisena); goma de mandioca (comercial); Parafilm® (American); Sulfeto de sódio nonahidratado, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($> 98,0\%$, reagente ACS); Iodeto de potássio, KI (99,5 %, BIOTEC); iodo, I_2 (PA, Synth); Selenito de sódio Acetato de Cádmio (98%, Dinâmica); tetracloreto de titânio, TiCl_4 (99%, Merck); Ácido Clorídrico (37%, Synth); Acetato de zinco dihidratado ($> 98,0\%$, grau ACS, Sigma-Aldrich); Formaldeído (37%, Neon); glicerina ($\geq 99\%$, Synth); Sódio borohidreto, NaBH_4 ($> 98,0\%$, Synth); perclorato de lítio, LiClO_4 ($> 95\%$, Sigma-Aldrich); Ácido Sulfúrico (PA, Synth); Peróxido de hidrogênio (35%, Neon), Detergente Extran® (Merck), folha de latão, água milli-Q.

3.2 – Preparo do eletrólito líquido

3.2.1 – Eletrólito de polissulfeto

Para o preparo do eletrólito líquido à base do par redox polissulfeto ($\text{S}^{2-}/\text{S}_n^-$) foi preparada uma solução aquosa na concentração de 2 mol L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e enxofre, os quais foram solubilizados com auxílio de aplicação de ultrassom (Banho Ultrassom, Quimis, modelo Q335D). A solução obtida foi armazenada em frasco âmbar e serviu como eletrólito de referência para os estudos.

3.2.2 – Eletrólito de iodo/iodeto

O eletrólito utilizado foi composto por um par redox contendo I^-/I_3^- , preparado através de uma solução contendo 0,1, 0,25 ou 0,5 mol L⁻¹ de iodeto de potássio (KI) e 0,05 mol L⁻¹ de iodo (I₂) em acetonitrila.

3.3 – Preparo dos eletrólitos poliméricos

Para preparar os eletrólitos poliméricos, inicialmente, foram avaliados quatro potenciais polímeros naturais: amido de milho, gelatina, xantana e goma de mandioca.

O polímero natural (amido de milho: 1,5 g, gelatina: 0,5g, xantana: 0,5 g, ou goma de mandioca: 1,5 g) foi disperso em 20 mL de água deionizada e aquecido por poucos minutos até temperatura adequada (60 °C gelatina, 90 °C amido de milho e 70 °C goma de mandioca e 105°C xantana) para dissolução completa, sob agitação magnética. Em seguida, aguardou-se a solução atingir 60 °C, e mantendo a agitação primeiramente foram testados, visualmente, quanto à compatibilidade com o par redox polissulfeto, para tanto foi adicionada uma alíquota de 1 mL do eletrólito preparado no item 3.1.

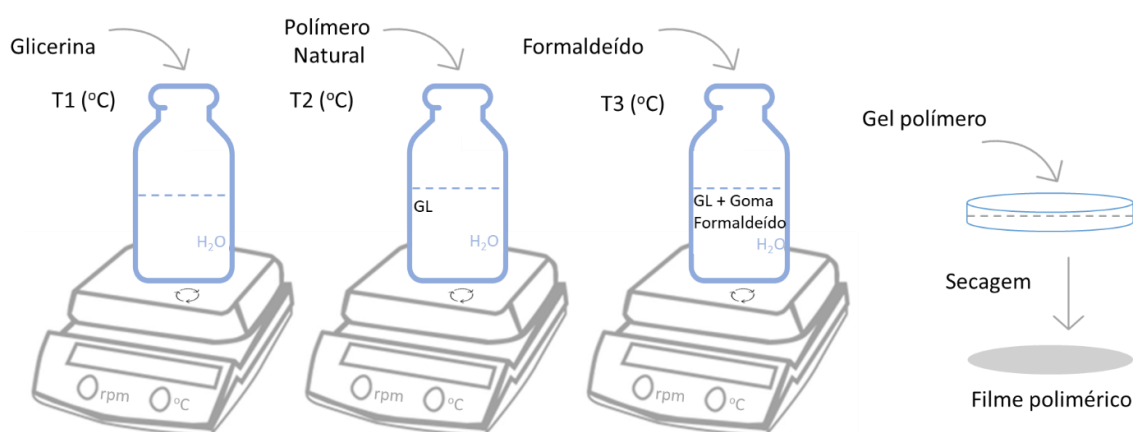
Dos quatro polímeros, a gelatina foi descartada deste estudo por ter apresentado coagulação com a adição do par redox. Repetiu-se o procedimento de solubilização dos polímeros que se mostraram compatíveis, conforme descrito acima, foram adicionadas, sob agitação e à 60 °C, diferentes quantidades, de 0,25 a 2,0 g de agente plastificante (glicerol) e de 0 a 1,0 g de agente reticulante (formaldeído). As amostras foram vertidas em placas de vidro (Petri) ou em formas de silicone, e deixadas para secar até formarem filmes: no caso do polímero xantana em estufa com temperatura de 50 °C e no caso de goma de mandioca, uma pré secagem em geladeira 5 dias, seguida de secagem em estufa com circulação forçada de ar a 80 °C 12 h. As etapas realizadas podem ser visualizadas na Figura 19.

Os filmes obtidos foram avaliados visualmente e por microscopia óptica, quanto à homogeneidade, flexibilidade e aderência, bem como para descartar a ocorrência de exsudação do plastificante. A partir desta análise foi realizada uma pré-seleção e assim determinou-se a adequada composição, em termos das quantidades adicionadas de agente plastificante e reticulante, para os eletrólitos serem aplicados nas células solares sensibilizadas.

Para aplicação do eletrólito polimérico no dispositivo, após escolha da melhor composição, foram preparadas soluções de cada um dos polímeros, conforme

descrito acima, ajustando-se a quantidade de água e sendo adicionadas diferentes quantidades da solução de eletrólito previamente preparado, conforme descrito em 3.1, de modo a formar suspensões homogêneas com concentrações de 0,5 a 1,5 mol L⁻¹ de polissulfeto (S²⁻/S_(n)⁻).

Figura 19 - Fluxograma da preparação dos filmes poliméricos



E na tentativa de melhorar a condutividade iônica dos polímeros, foram adicionadas duas diferentes fontes de prótons, no caso, ácido acético e ácido cítrico. Foram preparadas amostras com as melhores composições dos polímeros e adicionados os ácidos nas proporções 2:1 e 1:1 (polímero natural/ácido) em peso. Em seguida, fez-se adição do eletrólito líquido de polissulfeto na proporção 0,5 mL de líquido para cada 2,5 mL de polímero. O sal dopante perclorato de lítio também foi avaliado como agente dopante, para tanto, foram adicionadas diferentes porcentagens em massa 1%, 2% e 4%.

3.3.1 Caracterização elétrica dos filmes biopoliméricos

Os filmes preparados foram submetidos a análises das suas propriedades elétricas. Para a realização de medidas de impedância eletroquímica e capacitância foi utilizado o medidor de LCR (indutância (L), capacitância (C) e resistência (R)) de precisão E4980A da KEYSIGHT, com a fixture 16047E. As medições foram realizadas na faixa de frequência de 20 Hz a 2 MHz, potencial de 10 mV e em temperaturas de 303 até 323 K. As medidas foram realizadas no Instituto Senai de Inovação em

Microeletrônica – SENAI/AM. Para este estudo, uma célula de impedância foi construída com dois eletrodos de aço em paralelo, atuando como barreira de íons. A célula foi posicionada dentro de uma câmara climática VersaTenn III da Tenney e a temperatura local da amostra medida com um aparelho psicrômetro Extech HD550. As etapas realizadas podem ser visualizadas na Figura 20.

Figura 20 - Registro fotográfico do experimento para realização dos testes de impedância eletroquímica em estado sólido



3.4 – Preparação dos fotoanodos

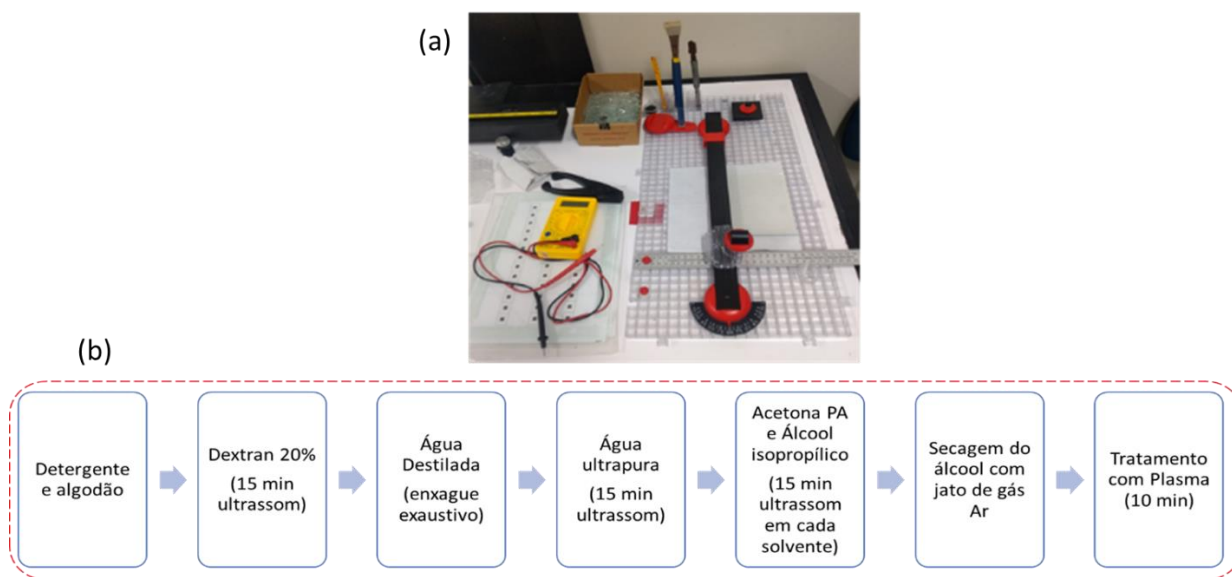
3.4.1 Processos de limpeza adotados para os substratos

Inicialmente os substratos de vidro/FTO passaram pelo processo de limpeza. Diferentes abordagens de limpeza foram realizadas para tratamento de substratos de FTO.

Limpeza 1: O substrato de vidro/FTO inicialmente foi cortado em tamanho de 2,0 cm x 1,5 cm com um cortador manual, conforme representado na Figura 21a. Os FTOs dimensionados foram então submetidos a uma limpeza sequencial utilizando detergente diluído (5%), álcool isopropílico, acetona e álcool isopropílico, cada um por 15 minutos em um banho de ultrassom.

Limpeza 2: Este procedimento acrescentou algumas etapas em relação à Limpeza 1, conforme ilustrado no fluxograma da Figura 21b. As etapas adicionais incluíram a secagem com argônio e a limpeza com plasma de Ar por 10 minutos. Este procedimento foi realizado no laboratório do GPQM - UFSJ

Figura 21 - (a) cortador utilizado para padronizar os substratos e (b) fluxograma com os passos utilizados na limpeza 2.

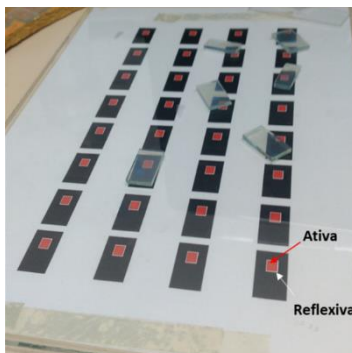


3.4.2 Preparação das camadas de TiO_2

Após o procedimento de limpeza, foi realizada a deposição do semicondutor de largo *band gap* (TiO_2). Inicialmente foi realizada a deposição de uma camada bloqueadora de TiO_2 pela imersão do substrato cortado de vidro/FTO em uma solução de 40 mM de TiCl_4 dentro de uma placa de petri e levado à estufa a 70°C por 30 minutos, seguido de lavagem com etanol e secagem. Na sequência foi realizada a deposição de uma camada ativa (responsável pela adsorção do sensibilizador) de TiO_2 , para tanto a área a ser depositada ($\sim 0,25 \text{ cm}^2$) foi limitada por fita Magic Scotch® para deposição da pasta de TiO_2 solaronix ativa 15-20 nm foi utilizado o método *doctor blade*, as fitas foram removidas e, então, sinterizado nas seguintes temperaturas 400, 450, 500°C com tempo de permanência de 15 min em cada temperatura. Na sequência repetiu-se o processo, delimitando uma área um pouco maior, para aplicação da pasta de TiO_2 solaronix reflexiva. As delimitações foram orientadas

utilizando um padrão conforme a Figura 22. Foi realizada uma nova deposição de camada de TiO_2 bloqueadora, repetindo o procedimento anteriormente descrito, e após secagem o fotoanodo foi tratado termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos.

Figura 22- Template utilizado para preparação das camadas ativas e reflexivas.



3.4.3 Sensibilização do fotoanodo

3.4.3.1 Sensibilização com Pontos Quânticos de CdS/ZnS e CdS/CdSe/ZnS

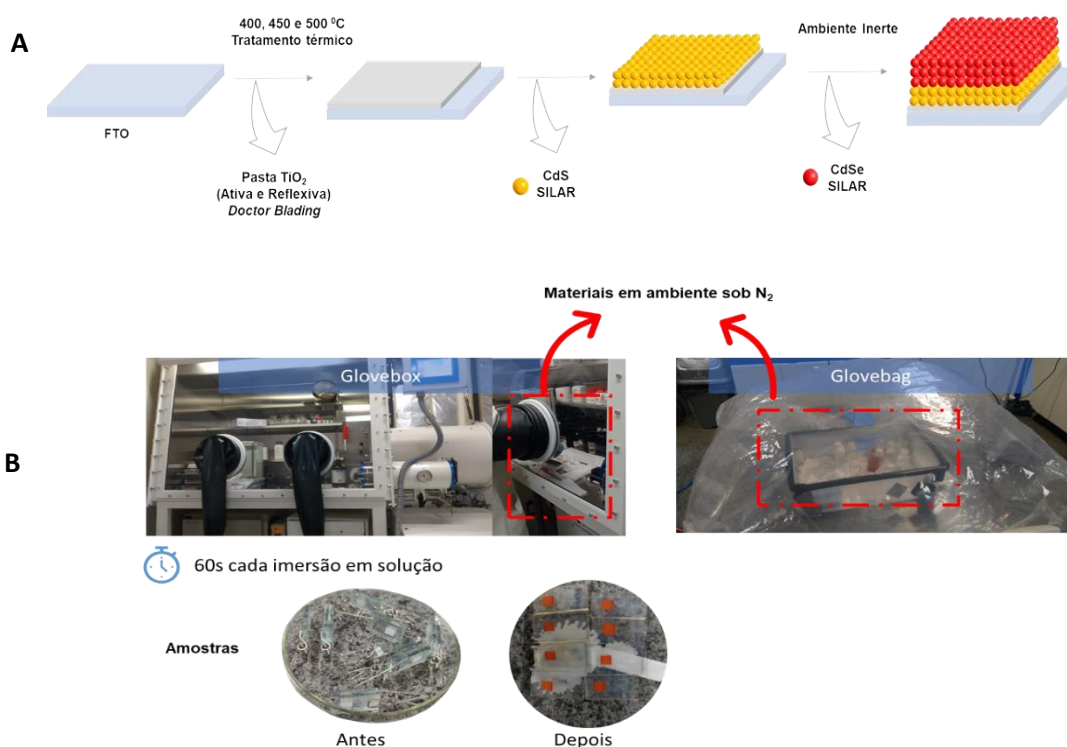
Para a sensibilização dos fotoanodos com os pontos quânticos, os mesmos foram sintetizados diretamente na superfície dos substratos, desta forma foi utilizado o método SILAR com algumas adaptações, seguindo procedimentos previamente estabelecidos na literatura (Becker et al, 2014).

CdS/ZnS - Inicialmente, os filmes de TiO_2 foram sensibilizados com pontos quânticos de sulfeto de cádmio (CdS). O eletrodo de vidro/FTO/ TiO_2 , preparado anteriormente, foi imerso, por sessenta segundos, alternadamente na solução precursora de Cd^{2+} , solução de acetato de cádmio em água a $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ seguido de lavagem com metanol, e na sequência, na solução precursora de S^{2-} , solução de Na_2S dissolvido em uma mistura de água e metanol (1:1) em concentração de $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ e novamente lavado com metanol, completando assim 1 ciclo do processo SILAR. No total, foram realizados 7 ciclos. Em seguida, dois ciclo SILAR de ZnS foi realizado como camada de passivação. Uma solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ em água:metanol 3:1 v/v foi utilizada como fonte de Zn^{2+} .

CdS/CdSe/ZnS - Para sintetizar os pontos quânticos de CdSe , foi abordada a otimização da configuração dos filmes, testando diferentes sequências de deposição, tais como: TiO_2/CdSe , $\text{TiO}_2/\text{CdS/CdSe}$, $\text{TiO}_2/\text{CdSe/CdS}$. A solução de cádmio foi preparada da mesma forma que no procedimento anterior, porém após a dissolução

em etanol ($0,03 \text{ mol.L}^{-1}$), foi tratada com N_2 borbulhando na solução. Já a solução de Na_2SeO_3 foi dissolvida em etanol ($0,03 \text{ mol.L}^{-1}$) e nela foi utilizado um excesso estequiométrico de NaBH_4 para reduzir o selênio, com agitação e borbulhamento de N_2 . Todo o processo de preparo das soluções foi realizado antes da sensibilização em uma Glovebox (marca MBRAUN) no realizado no laboratório do GPQM - UFSJ. Alternativamente, foi utilizada uma Glovebag (Sigma Aldrich) com ambiente de nitrogênio no laboratório ILUM/HUB - UEA e considerou-se o uso de um sistema simples para controlar a oxidação dos íons de Se^{2-} , que proporcionou um tempo de trabalho maior (Registros desses procedimentos estão presentes na Figura 23a). O eletrodo de vidro/FTO/ TiO_2 , foi submerso (por 60 segundos) alternadamente nas soluções de Se^{2-} , seguido de lavagem com metanol, solução de Cd^{2+} e novamente lavado com etanol, completando assim 1 ciclo do processo SILAR. Os filmes de pontos quânticos foram preparados com dois ciclos SILAR de CdS, enquanto os ciclos SILAR de CdSe variaram de 3 a 8 ciclos. A etapa de deposição até este momento está exemplificada na Figura 23b, a ordem dos pontos está apenas de forma ilustrativa. Foram utilizados dois ciclos SILAR de CdS e ZnS conforme o procedimento anterior. Após a finalização de todo o processo de síntese, os filmes de pontos quânticos foram armazenados protegidos da luz em um dessecador até serem utilizados.

Figura 23 - (a) Registros fotográficos da preparação de pontos quânticos sob atmosfera de N_2 e (b) Etapas de deposição até a preparação de camadas de CdSe.



3.4.3.2 Sensibilização com Corante

Os frutos verdes de jenipapo foram adquiridos em uma Feira Municipal em Manaus, Amazonas. Os endocarpos foram cortados e secados em uma estufa a 45°C por cerca de 4 dias. Para extrair o pigmento, foram preparados extratos com água deionizada e álcool etílico na concentração de 0,1 g.mL⁻¹, utilizando o processo de maceração a frio, com duração de 24 horas. Após a maceração, a solução foi filtrada e posteriormente utilizada para sensibilizar os fotoanodos. Para fins de medidas comparativas, a partir do extrato obtido, foi preparada uma solução adicionando ácido quenodesoxicólico (C₂₄H₄₀O₄) da Solaronix na proporção de 10 ml de ácido para cada 1 g da diferença entre o peso do material vegetal seco antes e após a extração.

Os fotoanodos foram imersos na solução do corante natural por 12, 24 e 72 horas para garantir a adsorção das moléculas no TiO₂. Em seguida, o excesso foi lavado com metanol, e as amostras foram deixadas secar à temperatura ambiente. Em outras amostras, para fins de medidas comparativas, foi utilizado o corante sintético "N3" à base de rutênio da Solaronix, em uma concentração de 0,03 mmol/L em álcool etílico. Os fotoânodos foram imersos na solução de N3 por 12 horas. As amostras foram isoladas e mantidas ao abrigo da luz até o momento de sua utilização.

3.5 – Preparo de contraeletrodo

3.5.1 – Contraeletrodo de latão

Uma placa de latão de liga 260 contendo proporção 70/30 de Cu/Zn foi cortada em pedaços de 2 cm de comprimento por 1,6 cm de largura, prensada por 1 min por 0,5 tonelada em uma prensa hidráulica, para eliminar o declive da placa. Os substratos de latão passaram por tratamento ácido, sendo submersos em HCl 37% que foi aquecido até ebulição, sendo deixados até a mudança característica da coloração do latão para coloração rosada. As peças de latão foram removidas do banho ácido, lavadas com água e álcool etílico e secas. Foi aplicado um pedaço de parafilm® com tamanho suficiente para cobrir o contraeletrodo, mas preservando uma área para o contato elétrico e uma área interna para TiO₂ sensibilizados do fotoanodo na montagem sanduíche da célula. O contraeletrodo com parafilm® foi colocado em

chapa de aquecimento a 70 °C até observar mudança na opacidade do parafilm®, garantindo sua fixação. Foi então gotejada uma solução de eletrólito de polissulfeto, para a formação de uma camada escura de Cu_xS na superfície do contraeletrodo.

3.5.2 – Contraeletrodo de platina

Para o preparo do contraeletrodo utilizado em células sensibilizadas por corantes, foi utilizada uma solução 5% de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água ou na proporção 1:1 água:álcool isopropílico. Uma pequena quantidade da solução de platina foi utilizada para cobrir a superfície de FTO e colocada em forno mufla a 350 °C por 30 minutos.

3.5.3 – Contraeletrodo alternativo baseado em grafeno

3.5.3.1 Síntese do óxido de grafite

A síntese foi realizada pelo método de Hummer's modificado (Mehl et al., 2014). Adicionou-se, sequencialmente, 0,5 g de grafite e 11,5 ml de H_2SO_4 em um balão volumétrico e em banho de gelo sob agitação constante. Neste momento, adicionou-se vagarosamente 0,25 g de NaNO_3 com auxílio de uma espátula pequena. Então, conectou-se o condensador e os conectores do refluxo do banho termostato e deixá-lo atingir a temperatura de 10 °C. Na entrada livre do balão foi utilizado para despejar o KMnO_4 . Cuidadosamente, adicionou-se lentamente 1,5 g de KMnO_4 e deixou-se reagir por 75 minutos. Durante esse período certificou-se que a temperatura estivesse abaixo de 50 °C. Após decorrido o tempo estabelecido, adicionou-se 23 ml de água ultrapura (milli-Q). Depois retirou-se o balão do banho de gelo e adicionar 70 ml de água fervente e após o sistema atingir a temperatura ambiente, adicionou-se 3 ml de H_2O_2 30%.

O material obtido na síntese foi filtrado, lavado com HCl 10% e depois com água ultrapura até o pH da água de lavagem estivesse próximo de 7. Por fim, o material obtido, óxido de grafite, foi posto para secar em estufa a 60 °C por 24 horas. O resumo desses passos estão presentes na Figura 24.

Figura 24 - Fluxograma dos registros fotográficos das etapas da síntese do óxido de grafite.



3.5.3.2 – Preparo dos compósitos com óxido de grafeno

Durante esta etapa foi obtido o óxido de grafeno através da esfoliação do óxido de grafite e, simultaneamente, foi complexado com Ni e Co, a partir de uma solução precursora do metal de níquel - NiCl_2 e cobalto – CoCl_2 . Para tanto, foi preparado uma solução de concentração de óxido de grafite em 2 mg/mL com de grafite/metal. Utilizando como solvente etanol e foi posto em banho ultrassom por 3 horas, agitando o sistema a cada 15 min.

3.5.3.3 – Redução do OG/sais de metais (método 1)

A redução do óxido de grafeno/sais de metais foi realizada com o agente redutor de sódio borohidreto - NaBH_4 em refluxo com atmosfera inerte de gás N_2 . O material obtido após esfoliação foi posto em balão volumétrico com sistema de refluxo (mantido a 15°C) e borbulhado gás N_2 para criar um ambiente inerte. Então, foi adicionado vagarosamente 4 mg de NaBH_4 por ml de solução. Após adição do agente redutor, a solução foi mantida por 2 horas para garantir maior redução do óxido de grafeno (rOG).

O compósito foi centrifugado e redisperso em etanol. O material centrifugado foi seco a 60°C , pesado e redisperso em água.

3.5.3.4 – Redução do OG/sais de metais (método 2)

Preparou-se soluções eletrolíticas contendo uma mistura de OG a 0,1 mg/L e 5 mmol/L de um precursor de metal em água ultrapura. Os sulfatos de níquel e cobalto foram utilizados como fonte de metal neste estudo. A solução contendo o sal e o OG foi agitada com o auxílio de um agitador magnético por 1 hora e, em seguida, submetida a ultrassom por 1 hora, com agitação a cada 15 minutos. Foram utilizadas três composições de soluções para a deposição: OG + Ni, OG + Co e OG + Ni-Co (1/1), todas nas concentrações mencionadas anteriormente. Uma placa de aço inoxidável 304 com dimensão de 1,6 x 2 cm serviu como substrato. A superfície do substrato foi jateada e limpa sequencialmente com detergente Extran 5%, água ultrapura, acetona PA e álcool isopropílico PA em um banho de ultrassom por 15 minutos. A área do substrato foi delimitada aplicando-se uma máscara com fita Kapton, deixando expostos apenas 0,5 cm² quando submerso. A eletrodeposição simultânea de OG e metal foi realizada em um substrato de aço, utilizando-se uma célula de 3 eletrodos, com uma placa de platina como contra-eletródo e Ag/AgCl (3 mol/L) como referência. Foram realizadas 5 voltametrias cíclicas (CV) entre -1,5 e 0,8V vs. Ag/AgCl (3 mol/L), com uma taxa de varredura de 50 mV/s.

3.6 – Construção dos Dispositivos Fotovoltaicos

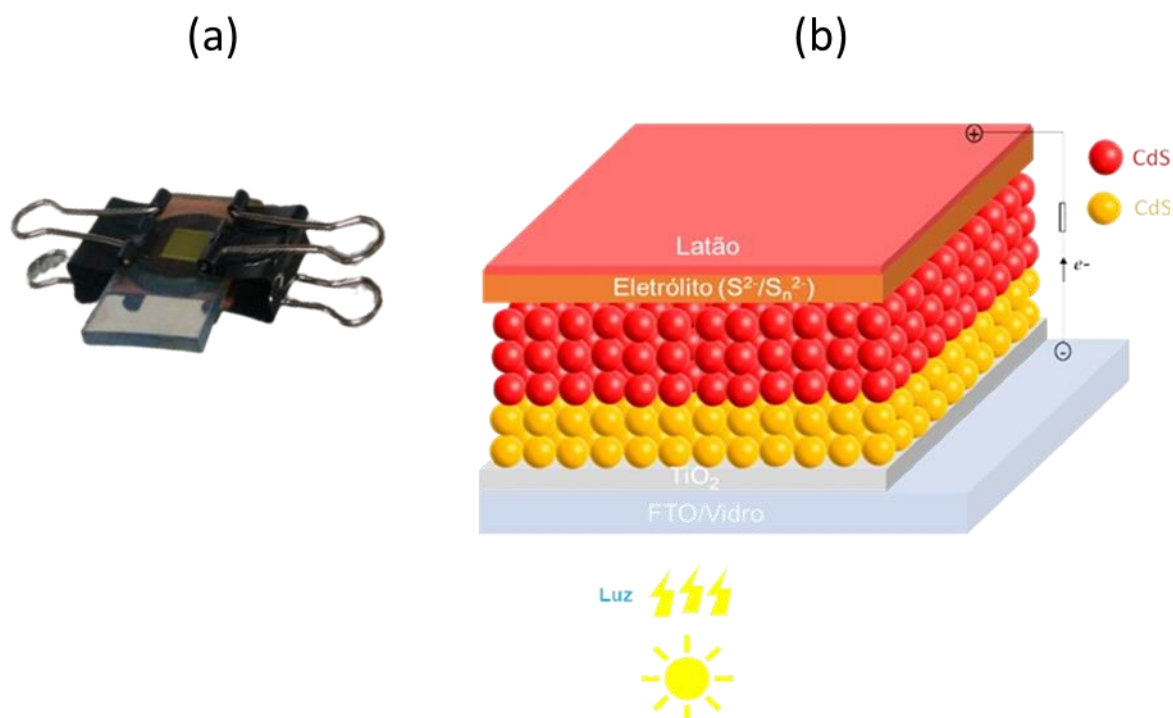
3.6.1 Dispositivos dos estudos com CdS e CdSe/Cds

Para a montagem das células foi aplicado Parafilm® como espaçador, para as células sensibilizadas com CdS, inicialmente, utilizou-se o eletrólito líquido de polissulfeto, o qual foi gotejado sobre o contra-eletródo de latão e na sequência a célula foi fechada com o fotoanodo, na forma de sanduíche, com o uso de binderclips®. Ao longo do desenvolvimento do trabalho foi utilizado também como espaçador de Oring® de viton de 1 mm com injeção de eletrólito com auxílio de seringas (Figura 25a).

Também foram montadas células utilizando eletrólito gel polimérico a base de amido de milho, xantana e goma de mandioca. O eletrólito gel polimérico foi gotejado sobre o contra eletródo, a célula foi então fechada. Para as células sensibilizadas com o corante N3 foi realizado o mesmo procedimento descrito acima, porém utilizando o eletrólito a base de iodo/iodeto e contra-eletródo de platina.

A Figura 25b exemplifica uma célula desenvolvida neste trabalho, em que os destaques são as camadas de sensibilizadores de pontos quânticos de CdSe/CdS, as outras demais camadas já foram relatadas em o eletrólito utilizado pode ser líquido ou polimérico.

Figura 25 – (a) dispositivo fechado utilizando Oring® de viton (b) esquema de uma célula solar desenvolvida neste trabalho, com destaque para os pontos quânticos de CdSe/CdS e o eletrólito de polissulfeto.

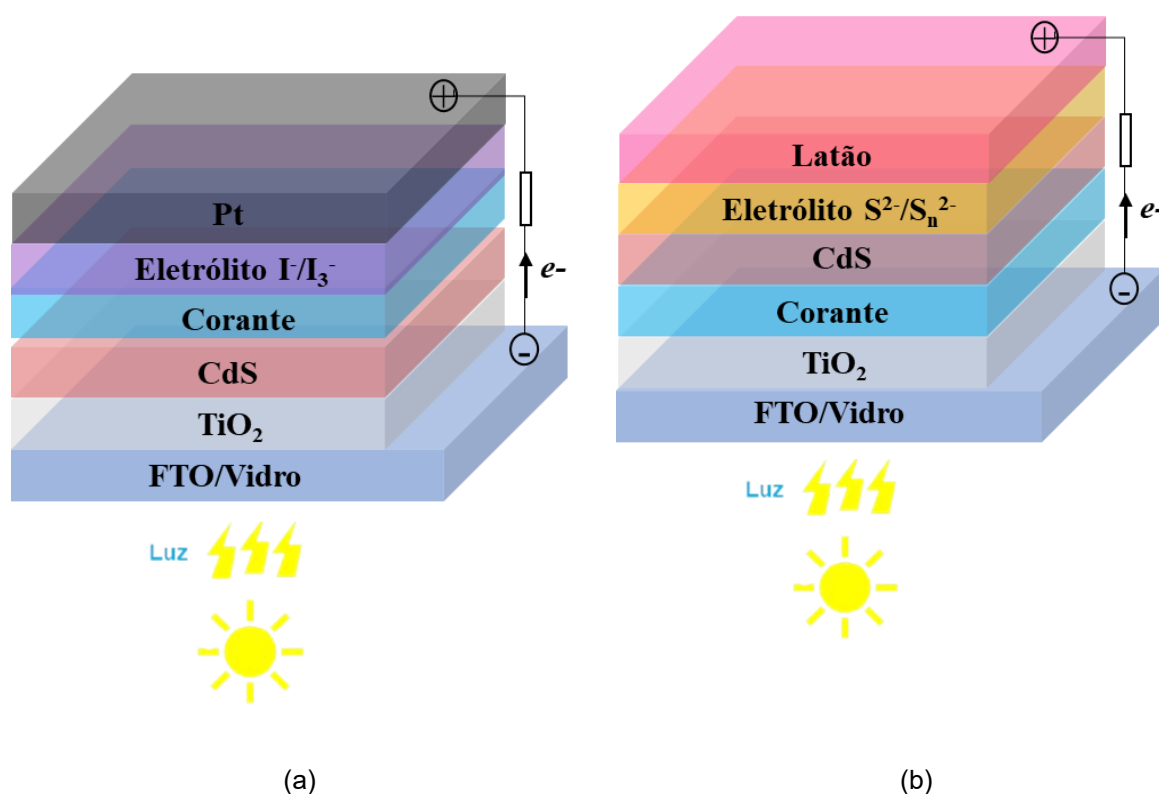


3.6.2 Dispositivos dos estudos com corante natural

Para a montagem das células foi aplicado Parafilm® como espaçador. Para as células sensibilizadas com CdS, inicialmente, utilizou-se o eletrólito líquido de polissulfeto, o qual foi gotejado sobre o contra eletrodo de latão e na sequência a célula foi fechada com o fotoanodo, na forma de sanduíche, com o uso de binderclips®. Ao longo do desenvolvimento do trabalho foi utilizado também como espaçador de Oring® de viton de 1 mm com injeção de eletrólito com auxílio de seringas (Figura 26a). Também foram montadas células utilizando eletrólito gel polimérico a base de amido de milho, xantana e goma de mandioca. O eletrólito gel polimérico foi gotejado sobre o contra eletrodo, a célula foi então fechada. Para as células sensibilizadas com o corante N3 foi realizado o mesmo procedimento descrito acima, porém utilizando o eletrólito a base de iodo/iodeto e contra eletrodo de platina.

A Figura 26b exemplifica uma célula desenvolvida neste trabalho, em que os destaques são as camadas de sensibilizadores de pontos quânticos de CdSe/CdS, as outras demais camadas já foram relatadas em o eletrólito utilizado pode ser líquido ou polimérico.

Figura 26 - Configurações dos dispositivos sendo cossensibilizados por (a) pontos quânticos CdS e (b) corante jenipapo.



Para organização da pesquisa, a montagem dos dispositivos foi separada em três fases, conforme dispostas na Tabela 2. Sendo que na primeira fase utilizou-se como sensibilizadores apenas o corante natural de jenipapo e pontos quânticos de CdS, fixando-se o tempo de imersão do fotoanodo no corante em 24 horas e alternando a ordem da sensibilização e desta forma o tipo de eletrólito e contra eletrodo utilizados (mais adequados em relação ao sensibilizador 2). Na fase 2 avaliou-se diferentes tempos de imersão do fotoanodo no corante, além de uma célula sensibilizada apenas com CdS. Já na terceira fase avaliou-se a célula cossensibilizada na condição otimizada (encontrada nas fases anteriores) utilizando o eletrólito iodólito padrão da Solaronix, além de avaliar a cossensibilização com o corante N3.

Tabela 2 - Descrição das condições de preparações dos fotoanodos e das configurações de diferentes tipos de dispositivos estudados, compreendo as fases de execução deste estudo. Sensibilizador 1 foi o primeiro ancorado no TiO_2 .

Sensibilizador1	Sensibilizador2	Tempo de imersão (corante)	Contraeletrodo	Eletrólito	Código
Fase 1					
Corante Jenipapo	CdS	24h	Latão	Poli(S)	CQ24
CdS	Corante Jenipapo	24h	Platina	Iodólito	QC24
Fase 2					
CdS	Corante Jenipapo	12h	Platina	Iodólito	QC12
CdS	Corante Jenipapo	1 h	Platina	Iodólito	QC1
CdS	-	-	Latão	Poli(S)	Q
Corante Jenipapo	CdS	12h	Latão	Poli(S)	CQ12
Corante Jenipapo	CdS	72h	Latão	Poli(S)	CQ72
CdS	Corante Jenipapo	72h	Platina	Iodólito	QC72
Fase 3					
Corante Jenipapo otimizado	-	24h	Platina	Iodólito Padrão	C24
Corante Jenipapo otimizado	CdS	24h	Latão	Poli (S)	CQ24
CdS	Corante Jenipapo otimizado	24h	Platina	Iodólito Padrão	QC24
CdS	-	-	Latão	Poli (S)	Q
N3	-	12h	Platina	Iodólito Padrão	P12
CdS	N3	12h	Platina	Iodólito Padrão	QP12
N3	CdS	12h	Latão	Poli (S)	PQ12

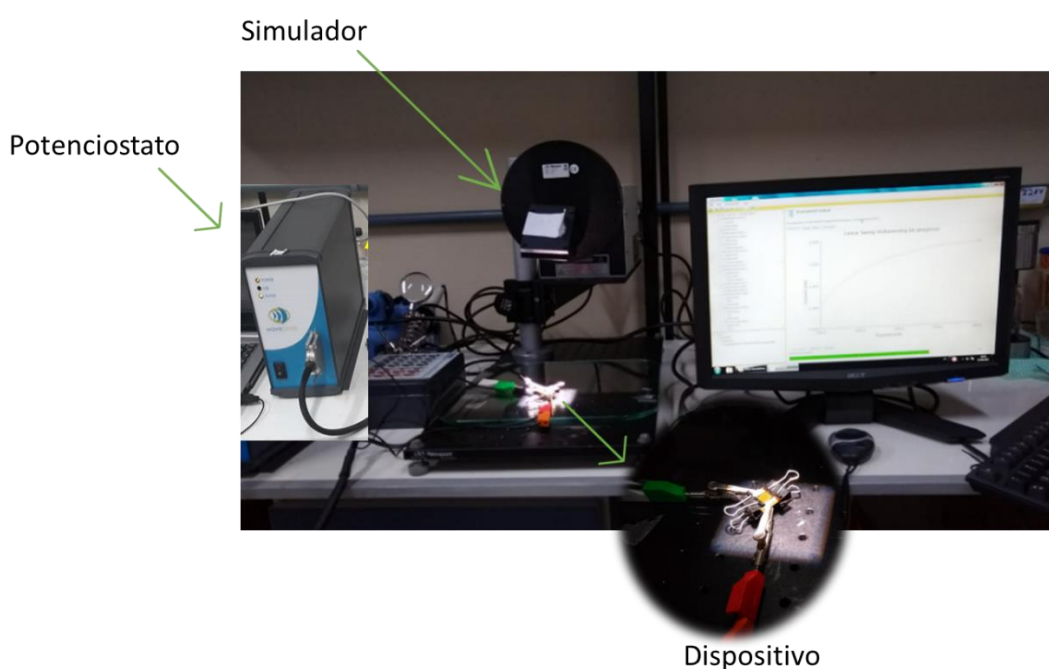
C = corante de jenipapo, Q = pontos quânticos e P = corante padrão N3

3.7 – Avaliação do desempenho fotoeletroquímico

Após a montagem das células, o dispositivo é centralizado com o fotoânodo na direção do feixe de luz de um simulador solar com potência 100 mWcm^{-2} e os eletrodos conectados a um potenciostato (a montagem experimental é mostrada na Figura 27). A radiação solar foi obtida utilizando um simulador solar da marca Oriel®, locado no Laboratório de Bioeletrônica e Analítica (LABEL)/Central Analítica/UFAM com

intensidade de radiação de 100 mWcm^{-2} e o espectro solar AM 1.5 (1,5 massa de ar) e as medidas foram realizadas em temperatura ambiente em um potenciostato/galvanostato *WaveDriver 10* (*Pine Research*). Foi feito teste de cronoamperometria na presença e ausência de luz (on/off) com tempo de 700 s e voltametria linear com potencial variando do OCP no claro da célula a 0 V para obter as curvas I-V, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Figura 27 - Registros fotográficos das medições fotoeletroquímicas dos dispositivos.



Para os melhores resultados foram realizados estudos de decaimento do OCP. Para tanto, o dispositivo foi iluminado até estabilizar o seu V_{oc} e então a iluminação foi desligada (off), e medido o decaimento do seu potencial. Também foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica dos dispositivos sem iluminação com potencial ajustado para seu valor de V_{oc} , as medições foram realizadas na faixa de frequência de 1 Hz a 0,5 MHz. Para cada condição de estudo foram realizadas uma série de repetições e as melhores foram selecionadas. Para esses estudos de impedância eletroquímica foi utilizado o potenciostato/galvanostato

AUTOLAB da Metrohm modelo PGSTAT204N alocado no Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN/UFAM).

A área precisa dos eletrodos foi determinada com auxílio do *software ImageJ* a partir de uma imagem fotográfica do fotoânodo.

3.8 – Técnicas de caracterização

3.8.1 Voltametria Cíclica -VC

Para acompanhar os estados de oxidação dos metais foi feito acompanhamento por Voltametria Cíclica – VC utilizando o potenciostato/galvanostato *WaveDriver 10 (Pine Research)*. Empregou-se uma célula com três eletrodos tendo como eletrodo de trabalho um filme contendo 1mg de material ativo (OG/metálico) disperso em álcool isopropílico em eletrodo de carbono vítreo, como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl, como contraeletrodo uma placa de platina e eletrólito uma solução aquosa de KOH 1,0 mol L⁻¹. Foi aplicado uma velocidade de varredura de 25 mVs⁻¹ nas faixas de potenciais apropriados para cada metal. Este procedimento foi realizado no laboratório do LEEN-UFAM.

3.8.2 Curvas de polarização de Tafel

Foram realizados experimentais de curvas de polarização de Tafel utilizando células simétricas de de contraeletrodos dos compósitos de grafeno-metais utilizando como eletrólito 1 mol.L⁻¹ de polissulfeto. Foi utilizado o equipamento potenciostato/galvanostato *WaveDriver 10 (Pine Research)*. Este procedimento foi realizado no laboratório do LEEN-UFAM.

3.8.3 Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier -FTIR

Os espectros de FTIR das amostras foram obtidos na Central de Análises Químicas do grupo de pesquisa Química Aplicada à Tecnologia da UEA, em um espectrômetro de FT-IR IRAFFinity-1S (Shimadzu) e com uma pastilha de KBr. As análises dos materiais gráfiticos foram feitas confeccionando pastilhas de KBr com o material ativo na matriz do sal. Já os polímeros foram analisados depositando o polímero na superfície do material e lendo no modo Reflectância Difusa Atenuada

(ATR) com cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Foram realizadas medidas na faixa de 400 a 4000 número de ondas (cm^{-1}), acumulando 60 varreduras com resolução de 2 cm^{-1} à temperatura ambiente.

3.8.4 Espectrofotometria na região do UV-vis

Para determinar a região de absorção de comprimentos de ondas dos sensibilizadores foi empregada a técnica de Absorção no Ultravioleta Visível, com a utilização de um espectrofotômetro UV-Vis (UV-1800, Shimadzu). Os fotoanodos contendo uma camada ativa de TiO_2 e sensibilizados foram inseridos no espectrofotômetro e utilizou-se o modo varredura com resolução espectral de 1 nm, com fendas de 1 nm e leitura de faixa de 300 a 700 nm. Este procedimento foi realizado no Laboratório do ILUM no HUB Inovação e Tecnologia EST-UEA.

3.8.5 Difratometria de raios x - DRX

A difração de raios x foi realizada utilizando o equipamento (Shimadzu®, 700, Tóquio, Japão) sob a potência de 40 kV, com um tamanho de passo de $0,02^\circ\text{s}^{-1}$, usando radiação $\text{CuK}\alpha$, no range de 2 theta = 5 a 70° . Este procedimento foi realizado na Central Analítica do IFAM Centro Manaus.

3.8.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV - EDS)

As imagens obtidas MEV foi realizado no Laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica, no Instituto Nacional de Pesquisas Amazônicas (LTMOE/INPA) em um microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 em alto vácuo com voltagem de aceleração dos elétrons de 30 kV. Em seguida foram realizadas as análises de EDS para caracterização da composição química.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparo dos Eletrólitos poliméricos à base de polímeros naturais

4.1.1 Avaliação preliminar e seleção dos eletrólitos poliméricos à base de polímeros naturais

Com o objetivo de selecionar a melhor composição dos polímeros para estudos em dispositivos, foram realizadas diferentes receitas de preparação dos polímeros, com o intuito de verificar em qual composição seriam obtidos melhores aspectos visuais e formação de uma película. Inicialmente, foram selecionados os polímeros naturais de xantana, amido de milho e goma de mandioca (nativa da região amazônica). Membranas preparadas sem adição de formaldeído ou glicerol, tornaram-se quebradiças ou não formaram películas. Alterações das composições das receitas foram feitas utilizando plastificante (glicerina), reticulante (formaldeído) e água. A princípio as membranas foram avaliadas visualmente, após secagem, quanto à homogeneidade e possíveis formações de bolhas. As composições das amostras selecionadas como melhores, em função da flexibilidade, aderência e homogeneidade, estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Melhores formulações da preparação dos polímeros

Polímero	Massa (g)	Glicerina (g)	Formaldeído (g)
Xantana	0,5	0,25	0,25
Amido de milho	1,5	1,4	0,60
Goma de mandioca	1,5	1,0	0,60

Como a intenção era aplicar esses polímeros como eletrólito em células solares de pontos quânticos, foram realizados testes de compatibilidade com um polieletrólito contendo um par redox polissulfeto, $S_{(n)}^{2-}/S^{2-}$. Após a adição do polissulfeto, todos os polímeros mantiveram os aspectos amarelo-alaranjados característicos dos íons.

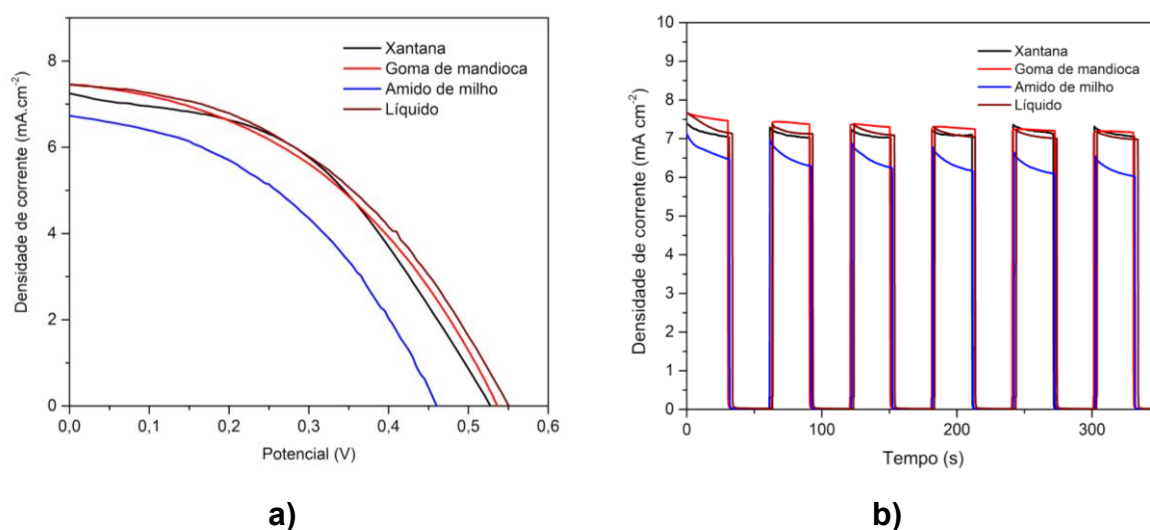
A partir da definição da composição, ainda nessa fase inicial de avaliação, o foco foi direcionado para a seleção do polímero com melhor desempenho fotovoltaico. Foi adicionada na composição uma solução de um eletrólito contendo o par redox polissulfeto, com a concentração fixada em $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, os quais foram aplicados em pequenos dispositivos fotovoltaicos, com utilização de pontos quânticos de CdS como sensibilizador e submetidos à caracterização fotoeletroquímica, sob iluminação solar simulada. Os resultados comparativos são apresentados na Tabela 4 e na Figura 28.

Tabela 4 - Os parâmetros fotovoltaicos das células solares de pontos quânticos de CdS utilizando eletrólitos poliméricos com diferentes fontes de polímeros naturais.

Base polimérica	V_{oc} (V)	J_{sc} mAcm ⁻²	FF	η (%)
Xantana	0,52	7,22	0,45	1,69
Goma de mandioca	0,54	7,47	0,43	1,73
Amido de milho	0,46	6,75	0,42	1,30
Eletrólito líquido	0,55	7,45	0,43	1,76

Os dispositivos fotovoltaicos, com aplicação de eletrólitos poliméricos, apresentaram bom resposta fotoeletroquímica, com desempenho similar ao eletrólito líquido, indicando que a otimização deles possibilita a melhoria do desempenho. Os eletrólitos poliméricos à base de xantana e goma de mandioca exibiram resultados mais próximos aos do eletrólito líquido, com o melhor desempenho fotovoltaico observado no eletrólito polimérico à base de goma de mandioca. A curva de cronoamperometria, apresentada na Figura 28b, indicou uma cinética inicial mais favorável quando se utilizou a goma de mandioca, enquanto observou-se um decaimento na corrente no polímero de xantana.

Figura 28 - (a) Curvas de J-V e (b) fotocronoamperimetria on-off dos dispositivos fotovoltaicos aplicando diferentes polímeros naturais como eletrólitos poliméricos



Apesar de o amido de mandioca e o amido de milho compartilharem uma estrutura química com elevado teor de amido, eles apresentam diferenças

significativas que resultam em aplicações tecnológicas distintas. Uma das principais diferenças reside na mobilidade iônica de suas estruturas: no amido de mandioca, a mobilidade dos íons é superior à do amido de milho, devido à sua estrutura menos compacta. Além disso, o amido de mandioca possui um maior teor de oligossacarídeos de alto peso molecular (Rocha et al., 2005). Essas características tornam o amido de mandioca mais apropriado para a utilização em células solares sensibilizadas por pontos quânticos, conforme demonstrado neste estudo.

Portanto, foi selecionado o polímero de goma de mandioca para os estudos de otimização dos dispositivos fotovoltaicos sensibilizados por pontos quânticos. Assim, com a aplicação da goma de mandioca na produção de células fotovoltaicas, além de avaliar a performance desses eletrólitos, o trabalho ainda visa aproveitar os recursos regionais para soluções sustentáveis adaptadas às especificidades da Amazônia.

4.1.2 Otimização das células solares utilizando eletrólito polimérico a base de goma de mandioca

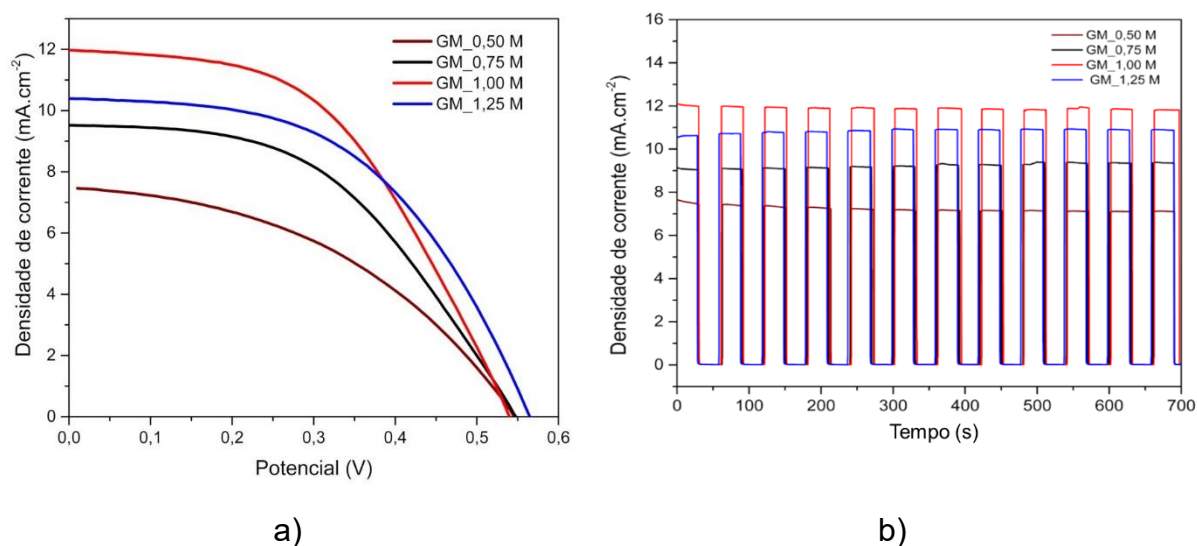
A partir da seleção da goma de mandioca como matriz polimérica, iniciou-se os procedimentos para otimização do preparo do eletrólito, iniciando-se pela avaliação da concentração do par redox de polissulfeto. A princípio verificou-se através da observação visual quanto à preservação das características da solução polimérica, além da conservação da coloração amarela. Isso permitiu a continuidade dos testes com o polímero natural, que foram aplicados em dispositivos padronizados sensibilizados com CdS. Na Figura 29, estão representados os comportamentos das curvas corrente-tensão (I-V) e cronoamperometria on-off, enquanto na Tabela 5 são apresentados os parâmetros das células para diferentes concentrações de polissulfeto adicionadas à matriz polimérica de goma de mandioca.

Tabela 5 - Parâmetros fotovoltaicos de dispositivos sensibilizados com CdS utilizando eletrólito polimérico a base de goma de mandioca com diferentes concentrações de polissulfeto.

Concentração de polissulfeto (mol L ⁻¹)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF	η (%)
0,50	0,54	7,47	0,426	1,72
0,75	0,56	9,52	0,475	2,52
1,00	0,54	11,97	0,490	3,17
1,25	0,56	10,39	0,500	2,96

Os resultados obtidos indicam que a goma de mandioca, como matriz polimérica, foi eficaz para a adição de íons de polissulfetos, observando-se eficiências de fotoconversão superiores em concentrações a partir de $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ de polissulfeto. Isso representou um desempenho superior de eficiência de fotoconversão em relação ao dispositivo com eletrólito líquido, que era de 2%. Além disso, observou-se um aumento nos valores de V_{oc} , FF e J_{sc} . Por exemplo, o J_{sc} aumentou de $8,42$ para $11,97 \text{ mA cm}^{-2}$ quando a concentração de polissulfeto no polímero de goma de mandioca foi de 1 mol L^{-1} .

Figura 29 - Comportamento fotovoltaico de células sensibilizadas por CdS utilizando eletrólito polimérico de goma de mandioca (GM) com diferentes concentrações de polissulfeto em (a) curvas J-V e (b) cronoamperimetria on-off. Em que M = mol L^{-1}



A eficiência de conversão mais alta foi observada quando a concentração de polissulfeto foi de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Entretanto, aumentar a concentração além desse ponto levou a uma redução na eficiência da célula fotovoltaica, como observado para $1,25 \text{ mol L}^{-1}$. O aumento da eficiência foi principalmente atribuído ao aumento em J_{sc} , o que indica que o polímero natural contribuiu para a redução das recombinações, facilitando a injeção de elétrons dos pontos quânticos de CdS para o TiO_2 . Por outro lado, o potencial de circuito aberto, V_{oc} , permaneceu numericamente próximo em todas as concentrações estudadas, mostrando uma baixa influência da concentração de polissulfeto nos resultados. Apesar dos valores de eficiência alcançarem seu máximo em 1 mol L^{-1} , houve uma tendência de aumento nos valores de FF à medida que a

concentração de polissulfeto aumentou, indicando que o polímero natural reduziu as recombinações eletrônicas do sistema (Rahman et al., 2015).

Na Figura 30, são apresentados os perfis IV e os ensaios de cronoamperometria on-off. Já na Tabela 6, estão listados os parâmetros elétricos das células após 24 h de armazenamento.

Tabela 6 - Parâmetros fotovoltaicos das células solares sensibilizadas por CdS utilizando eletrólito polimérico à base de goma de mandioca com diferentes concentrações de polissulfeto após 24 horas de armazenamento, comparado ao eletrólito líquido (EL).

Concentração de polissulfeto (mol L ⁻¹)	V _{oc} (V)	J _{sc} mA cm ⁻²	FF	η (%)
0,75	0,55	9,78	0,390	2,10
1,0	0,50	7,07	0,430	1,52
1,25	0,29	6,32	0,442	0,81
EL 1,0	0,49	7,38	0,417	1,51

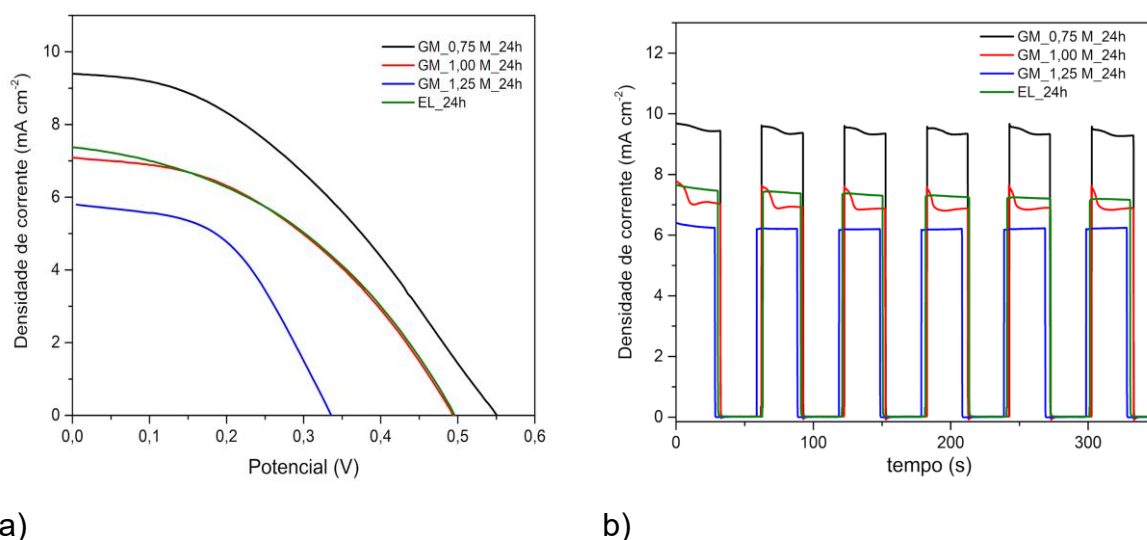
A análise dos ensaios de cronoamperometria, para diferentes concentrações de polissulfeto incorporadas ao polímero de goma de mandioca, revela que maiores concentrações de polissulfeto contribuem para a melhoria da estabilidade operacional da célula, indicando maior resistência à degradação sob condições de acionamento intermitente.

Após armazenar as células em um ambiente com umidade acima de 60% e medir 24 horas depois, observou-se uma perda significativa de eficiência, especialmente para a concentração de 1,0 mol L⁻¹ de polissulfeto, onde a eficiência do dispositivo foi reduzida em aproximadamente 50%. Isso pode ser atribuído principalmente à diminuição de J_{sc} da célula após o armazenamento. Os valores de FF também diminuíram, enquanto Voc permaneceu relativamente estável. Isso sugere que ocorreu uma saturação do polímero nessa concentração, levando a uma deterioração das propriedades do dispositivo. Similarmente, ocorreram perdas em outras concentrações de polissulfeto após o armazenamento, indicando uma estabilidade limitada das células à base de goma de mandioca em condições de umidade elevada (Anitha; Dotter, 2023).

Na Figura 30b, observou-se que as células solares mantiveram a fotoestabilidade após 24 horas de armazenamento em todas as concentrações testadas. Os valores de J_{sc} permaneceram praticamente constantes em todas as curvas de cronoamperometria on-off. No entanto, para as concentrações de 0,75 e 1,0

mol L⁻¹ de polissulfetos, houve indicações de um processo mais lento de transferência de elétrons na interface do contra eletrodo/eletrolito. Por outro lado, na concentração de 1,25 mol L⁻¹, a curva mostrou uma boa performance na atividade catalítica do latão na regeneração de íons sulfetos. Esses resultados sugerem que a escolha da concentração de polissulfeto pode afetar a cinética de transferência de elétrons na célula fotovoltaica, impactando sua eficiência e estabilidade a longo prazo (Yu et al., 2017).

Figura 30 - Comportamento fotovoltaico de células sensibilizadas por CdS utilizando eletrólito polimérico de goma de mandioca (GM) com diferentes concentrações de polissulfeto após 24 h de armazenamento, em (a) curvas I-V e (b) cronoamperimetria on-off. Em que M = mol L⁻¹



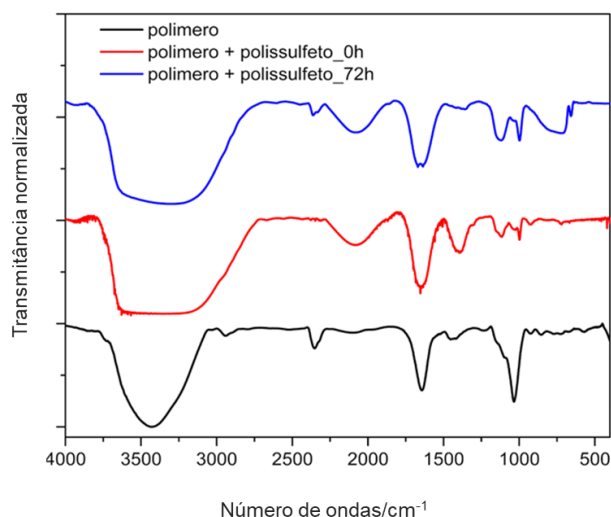
4.1.3 Análise de FTIR de polímero a base de goma de Mandioca

Para uma melhor compreensão dos resultados fotoeletroquímicos relacionados ao armazenamento das células solares com eletrólito polimérico à base de goma de mandioca, foram realizadas leituras dos espectros de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier) do polímero de goma de mandioca antes e após 72 horas da adição do eletrólito de polissulfetos, bem como do polímero de goma de mandioca isoladamente. Os resultados estão representados na Figura 31.

O espectro do polímero de goma de mandioca exibiu características típicas do amido nativo (Abdullah et al., 2018). A ampla banda de absorção infravermelha em torno da região de 3450 cm⁻¹ corresponde à vibração dos grupos hidroxilas O-H. Os

picos em 2950 e 1640 cm^{-1} são associados à vibração de estiramento da ligação C-H e à vibração de OH da água ligada ao amido, respectivamente. O pico em 1468 cm^{-1} é atribuído à deformação simétrica da ligação $=\text{CH}_2$.

Figura 31 - Espectros de FTIR de polímero de goma de mandioca com e sem adição de polissulfeto.



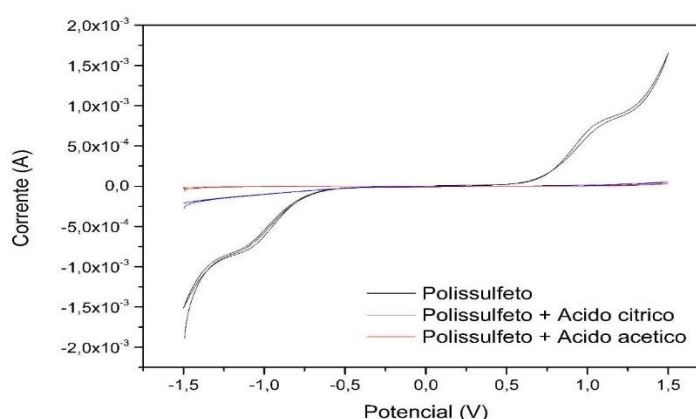
O pico localizado em 1200 cm^{-1} está relacionado à vibração de estiramento de C-O-C, enquanto os picos em 1080 e 1020 cm^{-1} correspondem aos estiramentos das ligações C-O. As bandas em 940 e 770 cm^{-1} indicam a presença de unidades de α -D-glicopirranose na estrutura do polímero (Kohli, Garg e Jana, 2012).

Ao adicionar íons de polissulfetos ao polímero de goma de mandioca, observou-se que a maioria das absorções no infravermelho permaneceu presente. Notavelmente, a banda de O-H na região de 3400 cm^{-1} tornou-se mais larga e manteve suas características mesmo após 72 horas. O pico em 1645 cm^{-1} tornou-se mais largo com a adição de polissulfeto, sugerindo uma maior presença de água adsorvida no amido de mandioca. As bandas na região entre 900 e 1200 cm^{-1} sofreram modificações quando os polissulfetos foram adicionados, possivelmente devido à formação de ligações de grupos S-C. Após 72 horas, o perfil dos picos nessas regiões tornou-se mais definido e intenso, no entanto não se observa nenhum indício de degradação do material com o tempo de contato com o polissulfeto. Essas alterações indicam modificações na estrutura e nas interações moleculares do polímero de goma de mandioca devido à presença dos polissulfetos, o que pode influenciar suas propriedades e desempenho como eletrólito polimérico em células solares.

4.1.4 Dopagem do eletrólito polimérico com adição de fontes de prótons

Na busca por melhorar as propriedades elétricas dos eletrólitos poliméricos à base de goma de mandioca, foram preparadas formulações de eletrólitos com a adição de diferentes fontes de prótons, como ácido acético e ácido cítrico. No entanto, nesta primeira tentativa de melhoria, principalmente visando aprimorar a condutividade iônica dos polímeros, observou-se uma mudança tanto visual, devido à alteração da coloração do eletrólito de amarelo para branco, quanto um aumento abrupto da viscosidade. Diante disso, foram realizadas análises de voltametria cíclica dos sistemas, utilizando eletrodos simétricos de FTO e confeccionando uma célula de dois eletrodos no formato de sanduíche. Os voltamogramas correspondentes estão apresentados na Figura 32, os quais foram obtidos na faixa de -1,5 a 1,5 V, com uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} .

Figura 32 - Voltamogramas do eletrólito de goma de mandioca com diferentes composições de ácidos com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} .



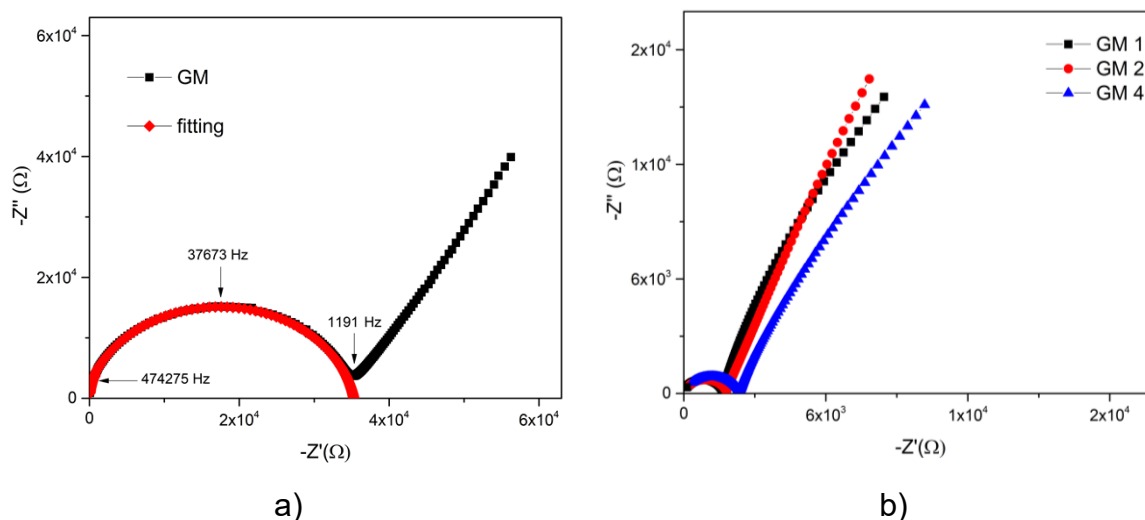
Foi identificado um ombro de redução em -1,10 V e um de oxidação em +1,10 V na voltametria cíclica do eletrólito contendo apenas o polímero de goma de mandioca com polissulfeto. No entanto, a adição das fontes de prótons resultou na ausência desses potenciais redox, bem como na diminuição da intensidade de corrente. Isso sugere que, no caso do eletrólito de goma de mandioca, a presença desses ácidos fracos não beneficia sua aplicação em células solares. Esses resultados indicam que a inclusão de ácido acético e ácido cítrico não promoveu melhorias nas propriedades eletroquímicas do eletrólito polimérico, podendo até mesmo prejudicar seu desempenho em dispositivos fotovoltaicos pela perda da função do par redox.

4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Neste estudo, foram analisadas as características de condutividade iônica de eletrólitos poliméricos baseados em goma de mandioca, tanto dopados quanto não dopados com perclorato de lítio. Na Figura 33, é apresentado o gráfico de Nyquist dos eletrólitos nomeados em GM (goma de mandioca), GM1 (1% de dopante), GM2 (2%) e GM4 (4%).

Ao observar a figura, é possível constatar que a incorporação de íons de lítio no eletrólito resultou em uma considerável diminuição da resistência do material (R_b). Como resultado do acúmulo de carga na interface eletrólito-eletrólito, para todas as situações, um semicírculo foi formado na área de alta frequência devido ao efeito bulk das amostras de testes, e um elemento capacitivo foi obtido na zona de baixa frequência.

Figura 33 - Espectros de impedância complexa dos polímeros GM, GM1, GM2 e GM4.



A presença de um semicírculo no gráfico de GM indica a natureza do bulk do eletrólito e um pico inclinado na região de baixa frequência. A estrutura do bulk da goma de mandioca leva a uma maior resistência à passagem de corrente elétrica. A polarização do eletrodo é responsável pela inclinação e o ângulo da inclinação sendo inferior a 90° devido à estrutura inconsistente pertencente à interface eletrodo-eletrólito (Nofal et al., 2022). O polímero precisa de um percentual pequeno de agente dopante para atingir o mínimo de semicírculo, sendo notada a presença dominante da parte resistiva do polímero. A variação da grandeza de R_b representa o aumento da

condutividade do polímero. Essa resistência é obtida pela interseção do semicírculo com o pico inclinado no eixo da parte real do gráfico de Nyquist, Z' . Para obter a condutividade iônica dos eletrólitos (σ), a equação abaixo foi utilizada:

$$\sigma = l/R_b A \quad (13)$$

Onde:

σ = condutividade elétrica ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

l = comprimento da amostra (cm)

R_b = resistência de corpo (bulk) medida (Ω)

A = área da seção transversal da amostra (cm^2)

Na Tabela 7, são apresentadas as variações de condutividade em relação à temperatura de 303 K para diferentes amostras. Observa-se um aumento significativo da condutividade do polímero quando o agente dopante LiClO_4 é adicionado, chegando a ser aproximadamente 100 vezes maior em comparação ao polímero puro. Esse aumento é observado de forma progressiva, alcançando um valor máximo na amostra GM2.

Tabela 7 - Parâmetros elétricos dos eletrólitos poliméricos à base de goma de mandioca a 303 K e suas energia de ativação.

Código da amostra	R_b (Ω)	σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
GM	$3,67 \times 10^4$	$4,54 \times 10^{-4}$	37,78
GM1	$1,73 \times 10^3$	$7,71 \times 10^{-3}$	22,06
GM2	$2,02 \times 10^3$	$1,48 \times 10^{-2}$	19,27
GM4	$2,30 \times 10^3$	$1,11 \times 10^{-2}$	37,12

Esse aumento na condutividade pode ser atribuído à formação de íons triplos ou ao efeito de redissociação dos íons no polímero (Nofal et al., 2022b). No entanto, é importante notar que, à medida que a concentração do dopante ultrapassa 2% em peso, a condutividade começa a diminuir. Isso ocorre devido à reassociação dos íons, uma vez que o aumento da concentração de íons ClO_4^- atrai fortemente as espécies de Li^+ , reduzindo sua mobilidade e, conseqüentemente, a condutividade.

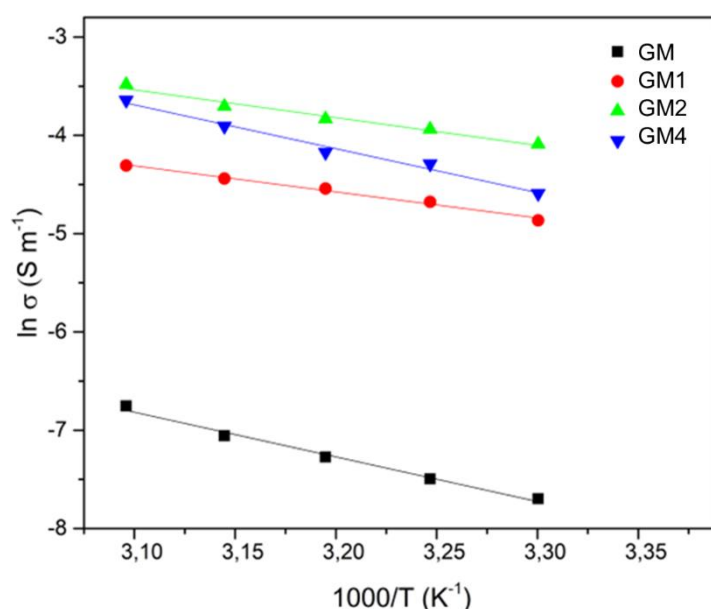
Experimentalmente, observou-se que, além da concentração máxima atingida com o LiClO_4 , essa redução na condutividade também ocorre com a adição de outros tipos de dopantes, como ácidos fracos e acetato de lítio. Além disso, verificou-se que

a cadeia polimérica é comprometida e a formação de um filme não é possível nessas condições.

Esses resultados sugerem que a adição de dopantes tem um efeito significativo na condutividade do polímero devido à formação de íons e suas interações com a matriz polimérica. No entanto, foi necessário encontrar um equilíbrio entre a concentração do dopante e a capacidade de manter a integridade da cadeia polimérica para otimizar as propriedades de condutividade e viabilizar a formação de um filme. Nesse gráfico, é possível observar o comportamento da mobilidade iônica, diretamente relacionada aos saltos dos íons ao longo da cadeia polimérica. Seguindo o modelo de Arrhenius, o transporte ocorre por meio de saltos entre sítios de solvatação associados a heteroátomos, sem depender da movimentação cooperativa das cadeias poliméricas (Shetty S.K. et al., 2024).

A Figura 34 apresenta o gráfico do logaritmo da condutividade ($\log \sigma$) do polímero GM dopado com LiClO_4 em função da temperatura, variando de 303 a 323 K. Nesse gráfico, é possível observar o comportamento da mobilidade iônica, que está diretamente relacionada ao salto do movimento iônico na cadeia polimérica.

Figura 34 - Gráfico do logaritmo da condutividade ($\ln \sigma$) do polímero GM dopado com LiClO_4 em função da temperatura



Tanto o polímero GM puro quanto os dopados com LiClO_4 exibem um padrão de variação da condutividade iônica com a temperatura que se enquadra no modelo

de Arrhenius. Isso significa que a dependência da temperatura com a condutividade segue uma relação exponencial, conforme expressa na equação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad 20$$

onde σ_0 é a condutividade do fator pré-exponencial, T é a temperatura absoluta, e R é a constante universal dos gases.

Ao analisar esses resultados, observa-se que a condutividade iônica do polímero GM, tanto no estado puro quanto dopado com LiClO_4 , segue o modelo de Arrhenius. Esse comportamento reforça o potencial do material para aplicações em dispositivos eletroquímicos (Shetty S.K. et al., 2024).

4.3 Propriedades dielétricas

A constante dielétrica (ϵ') é um parâmetro fundamental para investigar e avaliar a condutividade de eletrólitos poliméricos. Ela descreve a capacidade do material de se polarizar ou alinhar dipolos e está diretamente relacionada à capacitância do sistema (El-Nahass et al., 2013). Por outro lado, a perda dielétrica (ϵ'') reflete a quantidade de energia dissipada para alinhar os dipolos e está associada à condutância do material (Li et al., 2023). A relação entre ϵ' e ϵ'' é conhecida como fator de dissipação dielétrica (D_r). Essa medida é importante para compreender a eficiência da dissipação de energia em um material dielétrico (El-Nahass et al., 2013; Li et al., 2023). A constante dielétrica pode ser obtida usando a seguinte equação 21:

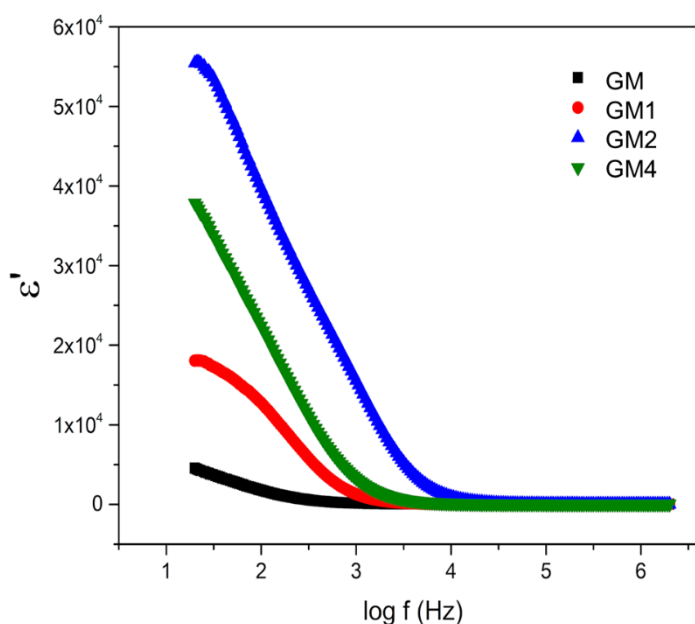
$$\epsilon' = C_p \cdot l / (A \cdot \epsilon_0). \quad 21$$

onde ϵ_0 é a permissividade do ar (F/m), C_p é a capacitância paralela equivalente (F), l é a espessura do polímero e A é a área do eletrodo utilizado na medição.

Já o fator de dissipação dielétrica (denotado por α , tangente de perda) do material teste, D_r , pode ser obtido diretamente do fator de dissipação experimental. Ele é uma medida que indica a perda de energia no material devido à dissipação de calor durante a polarização dele.

Na Figura 35, é apresentado um gráfico dielétrico que mostra a variação da constante dielétrica (ϵ') em função da frequência para as amostras GM, GM1, GM2 e GM4.

Figura 35 - Gráfico dielétrico para variação de ϵ' em função da frequência para as amostras GM, GM1, GM2 e GM4.



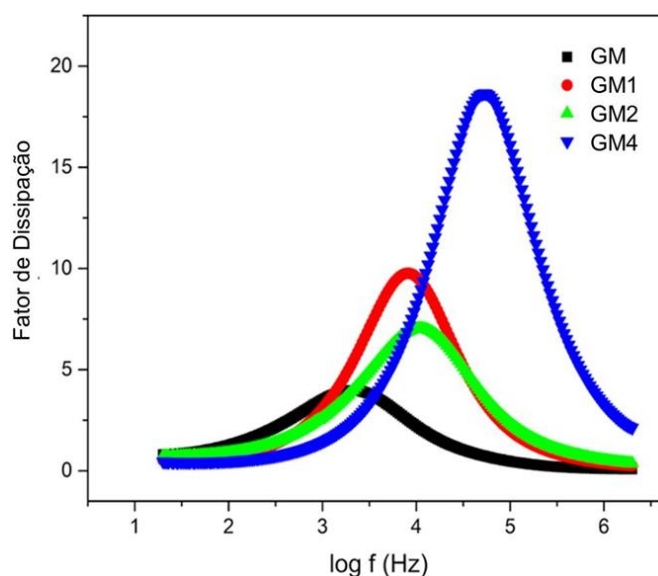
Em baixa frequência, os valores de ϵ' são altos, o que pode ser atribuído à polarização da carga espacial ou ao acúmulo de carga na interface entre o eletrodo e o eletrólito (Chen et al., 2018). Por outro lado, em alta frequência, os valores são relativamente baixos devido às propriedades em bulk do material.

Quando 2% em peso de perclorato de lítio é adicionado às matrizes poliméricas, o valor máximo da constante dielétrica é registrado. Isso pode ser explicado pelo fato de que áreas amorfas predominam no sistema, o que está relacionado ao crescimento de ϵ' .

O fator de dissipação é importante para entender como a energia é perdida e armazenada em um campo periódico. Na Figura 36, observamos que o polímero GM2 alcança um valor máximo e desloca-se para frequências mais altas. Esse comportamento está ligado à relaxação dielétrica e à resposta dos dipolos nos eletrólitos poliméricos. Quando vemos apenas um pico nesse gráfico, é como se estivéssemos observando a "impressão digital" da condução iônica em toda a cadeia

polimérica, mostrando como essas cadeias se movem de maneira segmentada (Nofal et al., 2022).

Figura 36 - Gráfico de fator de dissipação em função da frequência para as amostras GM, GM1, GM2 e GM4.



A relaxação dielétrica acontece em materiais dielétricos quando eles são submetidos a campos elétricos alternados. Os dipolos tentam acompanhar rapidamente as mudanças de polaridade, mas sua mobilidade é limitada pela estrutura e características do material. Isso resulta em uma resposta retardada dos dipolos, levando à dissipação de energia na forma de calor.

Em eletrólitos poliméricos, como no polímero GM2, as cadeias moleculares e os grupos funcionais contribuem para a formação de dipolos, afetando significativamente a relaxação dielétrica e o fator de dissipação. O deslocamento da tangente de perda para frequências mais altas sugere que as relaxações dielétricas ocorrem em tempos menores, possivelmente devido a uma mobilidade mais facilitada dos dipolos ou outras mudanças estruturais no material (KUMBHAKAR, 2023).

O componente ativo da corrente é independente da frequência, ou seja, sua magnitude permanece constante em diferentes frequências. Por outro lado, o componente reativo é diretamente proporcional à frequência, o que significa que sua magnitude aumenta à medida que a frequência aumenta.

A presença de vários processos de relaxação não Debye resulta em picos mais amplos nas tangentes de perda. Esses processos de relaxação adicionais podem

estar relacionados a diferentes interações e movimentos moleculares dentro do polímero, levando a respostas complexas em diferentes frequências.

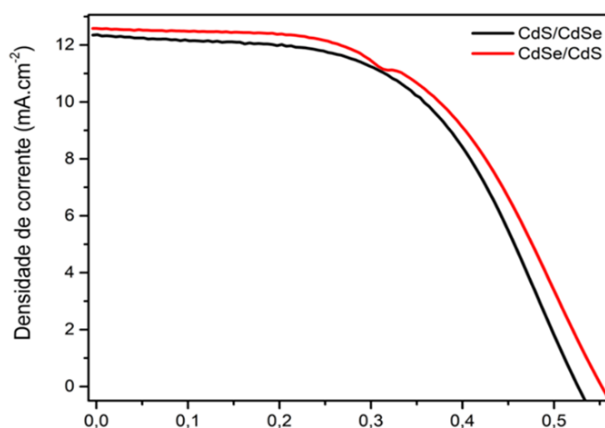
4.3 Síntese de pontos quânticos de CdS/CdSe

4.3.1 Estudo de configuração do fotoanodo

O segundo foco deste estudo concentrou-se na síntese de CdSe, visando aprimorar a eficiência das células solares, empregado um eletrólito polimérico baseado em goma de mandioca, como elemento-chave. Inicialmente, a síntese ocorreu em uma atmosfera controlada (glovebox) e, posteriormente, foi adaptada para uma atmosfera regulada (glovebag). Houve uma ênfase na configuração otimizada das camadas de CdS e CdSe, assim como na determinação do número ideal de ciclos SILAR para a formação de CdSe. Para fins comparativos com outros estudos que utilizam pontos quânticos de CdSe, também foi empregado um eletrólito líquido.

A Figura 37 apresenta as curvas I–V obtidas para diferentes sequências de deposição de pontos quânticos de CdS e CdSe.

Figura 37 - Curvas J-V de células solares de pontos quânticos em diferentes configurações de PQs (CdS/CdSe e CdSe/CdS).



Observa-se que as propriedades elétricas das células variam conforme a ordem de deposição, resultando em eficiências de 3,60% para CdS/CdSe e 3,76% para CdSe/CdS. A configuração CdSe/CdS apresentou melhor desempenho, possivelmente devido ao melhor ajuste do band gap e ao favorecimento do gradiente de energia para o transporte de elétrons. Além disso, essa sequência reduz a

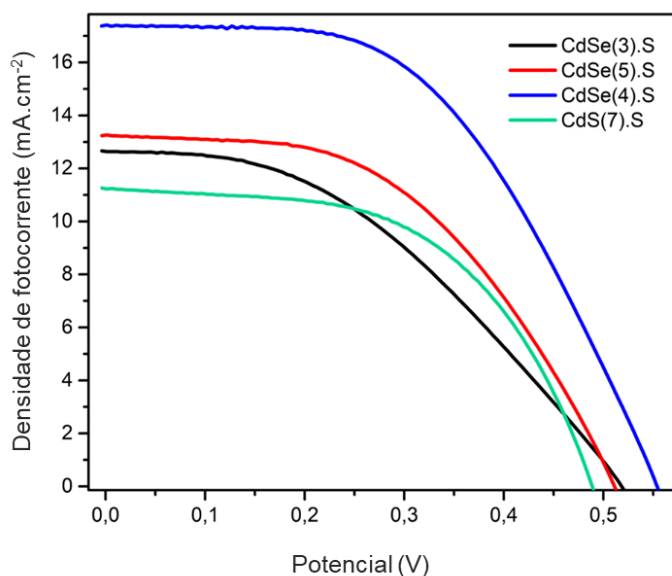
exposição inicial do TiO_2 a impurezas antes da deposição do CdS, contribuindo para menor densidade de defeitos interfaciais e, conseqüentemente, para a melhoria do desempenho fotoeletroquímico..

4.3.2 Otimização de camadas do fotoanodo

Devido aos resultados elétricos mais promissores quando aplicado na célula solar, o fotoânodo CdSe/CdS foi considerado para dar continuidade ao estudo.

Os resultados obtidos ao variar o número de ciclos SILAR de CdSe demonstram claramente a influência desse parâmetro na eficiência da célula solar (Figura 38). Ao utilizar quatro ciclos SILAR, observou-se uma melhoria significativa em todos os parâmetros elétricos avaliados, com destaque para o aumento substancial do J_{sc} , que atingiu $16,8 \text{ mA.cm}^{-2}$. Isso indica que o fotoânodo de CdSe/CdS otimizado com quatro ciclos SILAR apresentou um desempenho superior, sugerindo que essa configuração pode ser a mais adequada para alcançar eficiências mais altas na célula solar. Esses resultados destacam a importância da otimização dos parâmetros de deposição para maximizar o desempenho do dispositivo fotovoltaico.

Figura 38 - Otimização das camadas de CdSe.

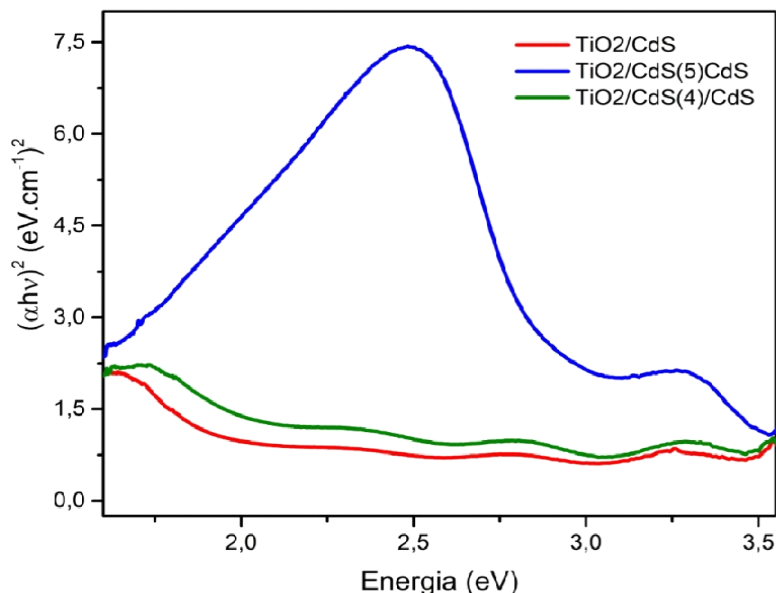


4.3.3 Reflectância difusa

Os resultados a seguir são da configuração de CdSe, sintetizado em glovebag. A Figura 39 mostra os padrões de absorção e reflexão de luz em três estruturas de filme diferentes: TiO_2/CdS , $\text{TiO}_2/\text{CdSe(4)}/\text{CdS}$ e $\text{TiO}_2/\text{CdSe(5)}/\text{CdS}$. Esses padrões

foram obtidos por meio de análise de refletância difusa, que são úteis para compreender como a estrutura dos filmes afeta a interação da luz incidente com os fotoanodos.

Figura 39 - Refletância difusa das camadas de CdSe.

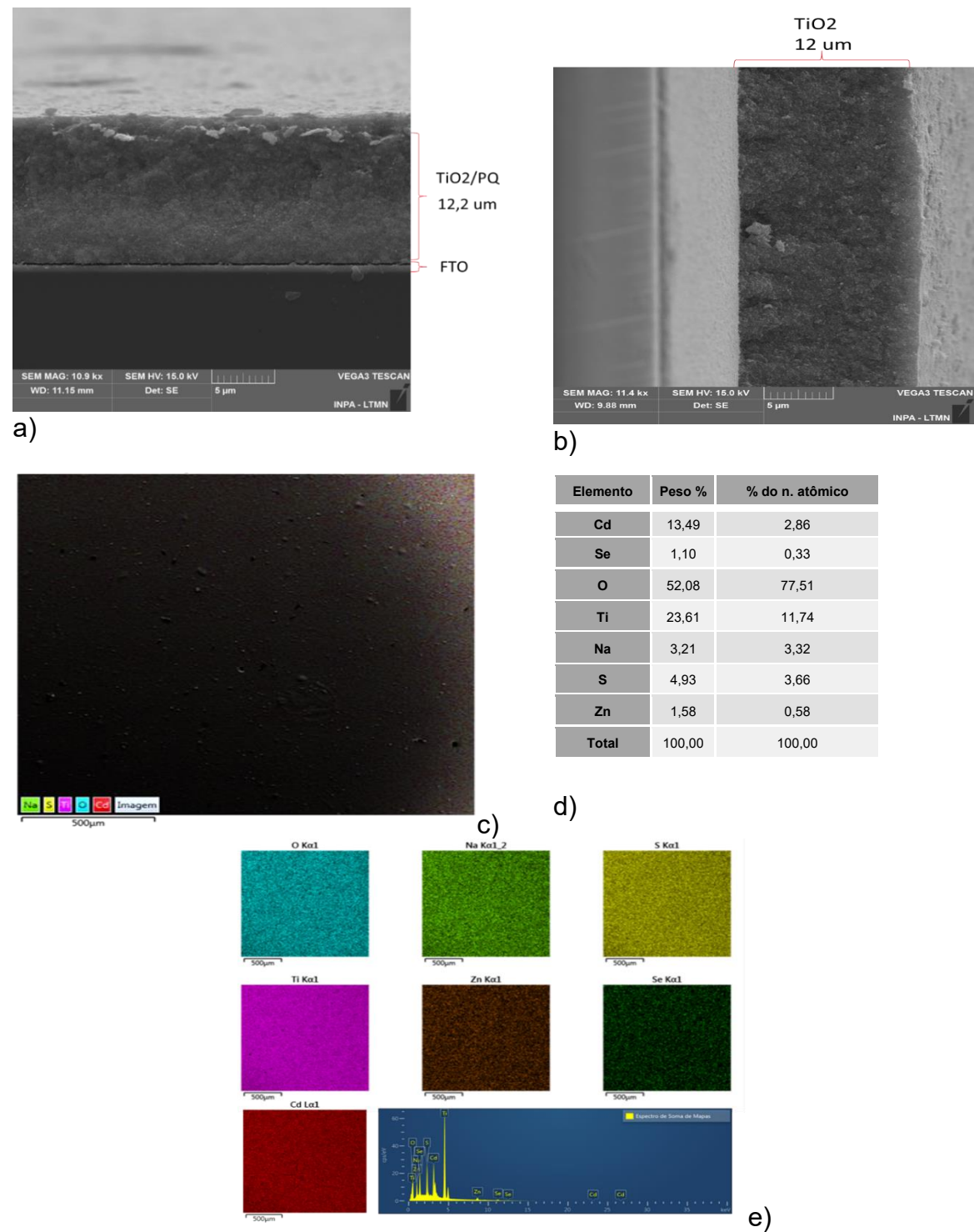


A amostra TiO₂/CdS(5)CdS apresenta maior intensidade de absorção entre 2,0–3,0 eV, indicando maior quantidade de material ativo. As demais amostras exibem respostas semelhantes e menos intensas. A posição da borda de absorção permanece praticamente inalterada, sugerindo que o band gap não se modificou significativamente, variando apenas a intensidade de absorção.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da imagem transversal obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do fotoanodo TiO₂/CdSe/CdS/ZnS (Figura 40a) revela que a espessura do filme de dióxido de titânio é de aproximadamente 12 μm. Após a sensibilização com pontos quânticos, Figura 40b, o filme se torna ligeiramente mais espesso, atingindo 12,2 μm em comparação com a camada de TiO₂. Essa observação sugere uma distribuição adequada dos elementos constituintes do fotoanodo, com destaque para a presença do selênio.

Figura 40 - Imagem transversal de MEV de (a) TiO_2 / CdSe/CdS/ZnS , (b) TiO_2 , (c) Imagem de superfície de EDS de TiO_2 / CdSe/CdS/ZnS (d) Composicao atômico do fotoanod e (e) espectro de EDS do fotoanodo.



Além disso, a imagem da superfície do fotoanodo TiO_2 / CdSe/CdS/ZnS (Figura 40c) revela uma distribuição uniforme dos elementos atômicos, indicando uma disposição organizada e homogênea dos filmes. A análise de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) na Figura 40e confirma a presença dos elementos na superfície do

fotoanodo, com destaque para o selênio. Esses resultados indicam que uma distribuição bastante homogênea dos filmes foi alcançada, o que potencialmente contribui para a qualidade da absorção de luz e, conseqüentemente, para a eficiência do dispositivo fotovoltaico.

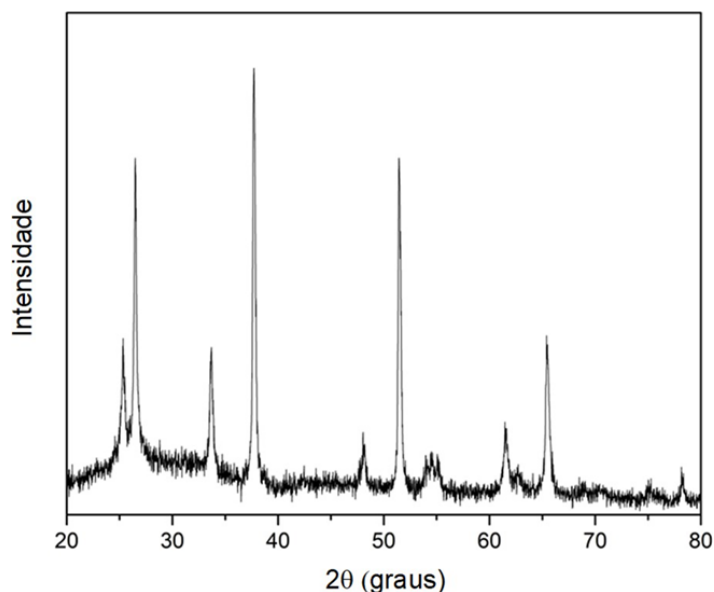
O método utilizado para manipular o selênio demonstrou eficácia, especialmente considerando a simplificação dos procedimentos em comparação com os métodos convencionais (Subramani et al., 2019). No entanto, é importante notar que não foi possível evitar completamente a contaminação por íons de sódio durante as etapas de deposição, relacionada ao uso do sulfeto de sódio. É relevante destacar que essa contaminação não afetou o desempenho dos filmes, nem interferiu na síntese. Os picos de cádmio observados representam tanto as ligações com enxofre quanto com selênio, devido à presença de compostos de cádmio, como o sulfeto de cádmio (CdS) e o seleneto de cádmio (CdSe). Pela característica exibida nas imagens de MEV e EDS, foi alcançado um requisito importante para um fotoanodo destinado à aplicação em células solares sensibilizadas: a obtenção de uma distribuição uniforme dos materiais.

4.3.5 Difração de raios x do fotoanodo

Na análise da cristalinidade do fotoeletrodo $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{CdS}/\text{ZnS}$ para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos, são utilizados os padrões de Difração de raios X (DRX), conforme ilustrado na Figura 411.

Na Figura 42, observa-se que o TiO_2 exibe uma estrutura anatase, evidenciada pelo pico (101) localizado a $25,3^\circ$ predominância do pico referente ao plano (101), conforme o padrão JCPDS nº 21-1272, sugere que os filmes de TiO_2 são cristalinos e tendem a se orientar preferencialmente nessa direção. Notam-se três picos distintos em $26,5^\circ$, $42,5^\circ$ e $51,5^\circ$, correspondentes às reflexões (111), (220) e (331) do CdS cúbico (JCPDS Card número 41-1049) e do CdSe (JCPDS Card número 75-5681), respectivamente. Adicionalmente, dois picos são observados a 48° e $54,6^\circ$, podendo ser associados a planos secundários de CdS/CdSe ou ainda à sobreposição de sinais provenientes de fases mistas, indicando a formação de multicamadas cristalinas sobre o TiO_2 .

Figura 41 - Padrão de DRX do fotoânodo $\text{TiO}_2/\text{CdSe}/\text{CdS}/\text{ZnS}$.



4.4 Preparo e otimização de células solares utilizando eletrólito polimérico a base de goma de mandioca

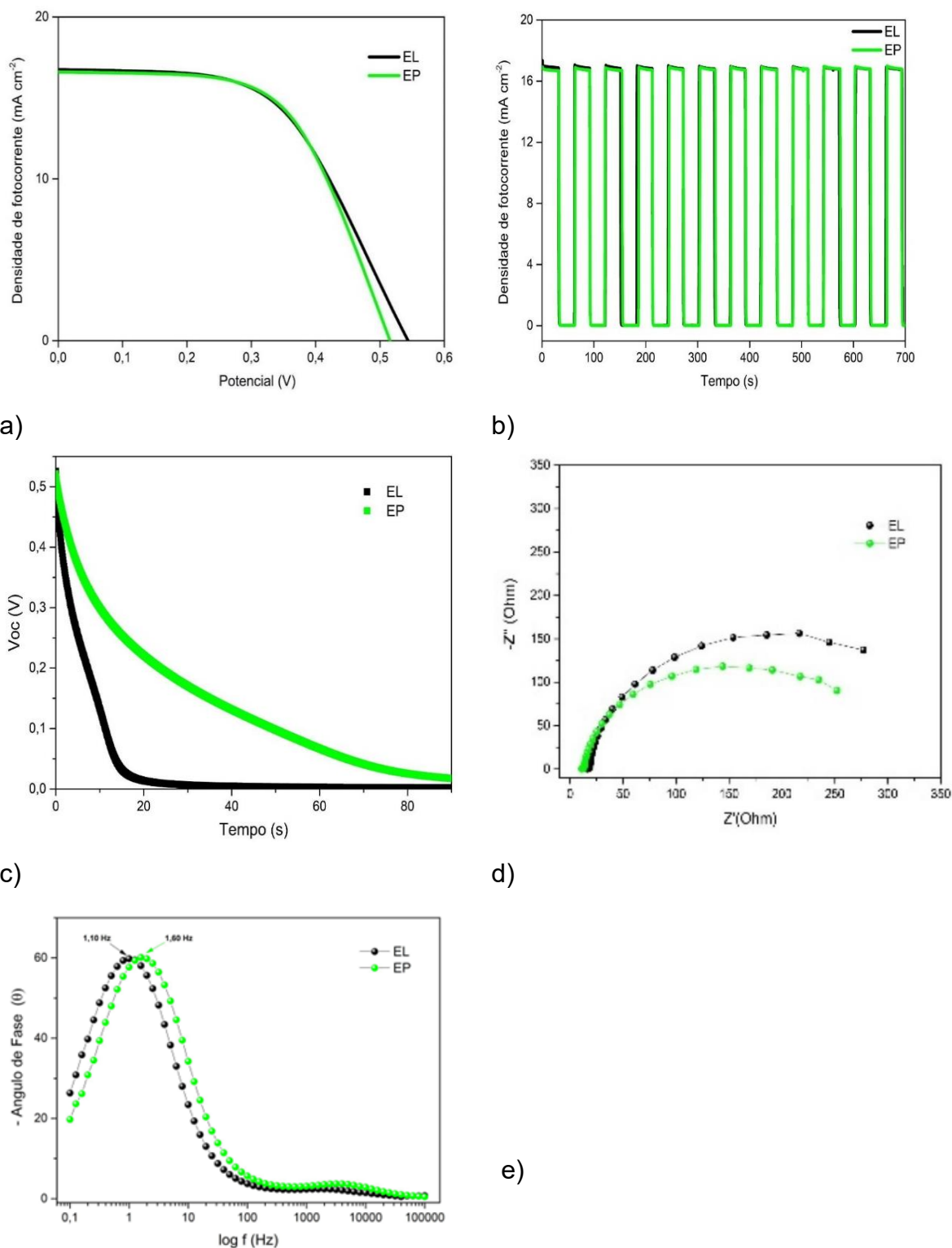
4.4.1 Aplicação de eletrólito polimérico usando PQ CdSe/CdS

Após a definição da melhor concentração de íons polissulfeto no eletrólito polimérico, o desempenho da célula foi avaliado utilizando a configuração do fotoanodo otimizado de CdSe/CdS. A Figura 42 apresenta uma comparação entre o eletrólito polimérico (EP) e o eletrólito líquido (EL), ambos empregados nas mesmas condições experimentais durante a síntese de CdSe na glovebag.

Embora as eficiências de conversão tenham sido numericamente muito próximas (EP = 5,02% e EL = 4,97%), outros parâmetros indicam diferenças importantes entre os dois eletrólitos. Por exemplo, a cronoamperometria revela comportamentos similares, mas o decaimento do potencial de circuito aberto (OCP) sugere que a célula com o eletrólito polimérico possui um tempo de vida útil de recombinação maior do que aquela com o eletrólito líquido.

A análise da cronoamperometria (Fig. 42b) confirma que ambas as células exibem uma resposta de fotocorrente estável ao longo do tempo. Esse comportamento indica uma boa estabilidade fotoquímica dos eletrodos em contato com ambos os eletrólitos.

Figura 42 - Caracterizações elétricas dos dispositivos utilizando o biopolímero (EP) e o eletrólito líquido (EL): (a) curvas I-V; (b) fotocronoamperometria; (c) curva de potencial de circuito aberto (OCP); (d) gráfico de Nyquist; e (e) gráfico de Bode.



O gráfico de decaimento do potencial de circuito aberto (OCPD) (Fig. 42c) é um indicador direto da cinética de recombinação. A célula com eletrólito polimérico (EP,

linha verde) apresenta um decaimento significativamente mais lento do que a célula com eletrólito líquido (EL, linha preta). Essa desaceleração do decaimento de Voc indica um tempo de vida do elétron consideravelmente mais longo para a célula com eletrólito polimérico, sugerindo uma supressão mais eficaz dos processos de recombinação elétron-buraco na interface TiO_2 /eletrólito (Bisquert; Mora-Seró, 2009).

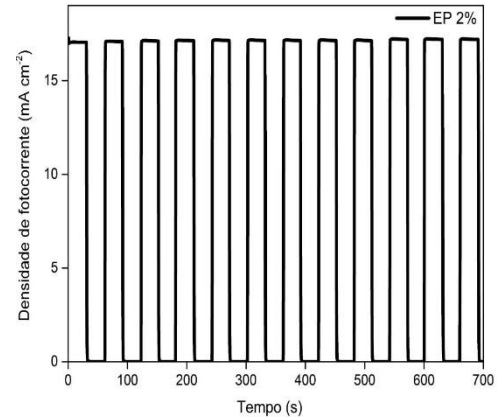
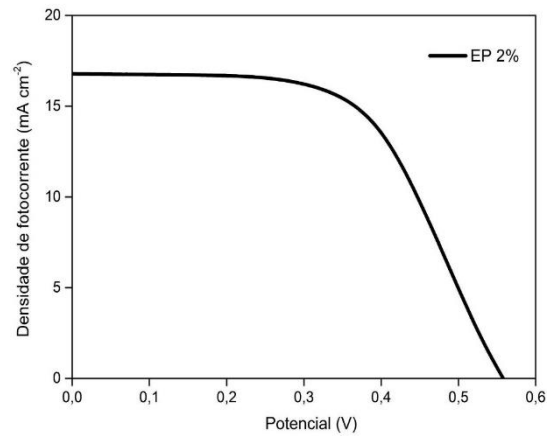
Essa conclusão é corroborada pela análise de Bode (Fig. 42e). A frequência de pico da célula EP (1,10 Hz) é menor do que a da célula EL (1,80 Hz). Como o tempo de vida do elétron é inversamente proporcional à frequência de pico ($\tau = 1/(2\pi f_{\text{pico}})$), a célula EP possui um tempo de vida mais longo, confirmando a redução da recombinação.

A análise de Nyquist (Fig. 42d) fornece informações sobre a resistência de transferência de carga na interface. O semicírculo no gráfico de Nyquist é tipicamente associado à resistência de transferência de carga na interface (R_{ct}) do eletrólito. A célula com eletrólito polimérico (EP, linha verde) exibe um semicírculo de diâmetro menor do que a célula com eletrólito líquido (EL, linha preta), indicando uma resistência de transferência de carga interfacial menor. Esse resultado é crucial, pois demonstra que, apesar de o eletrólito polimérico ter uma mobilidade iônica inerentemente menor que a do eletrólito líquido, a sua estrutura pode facilitar a transferência de carga na interface, compensando essa desvantagem.

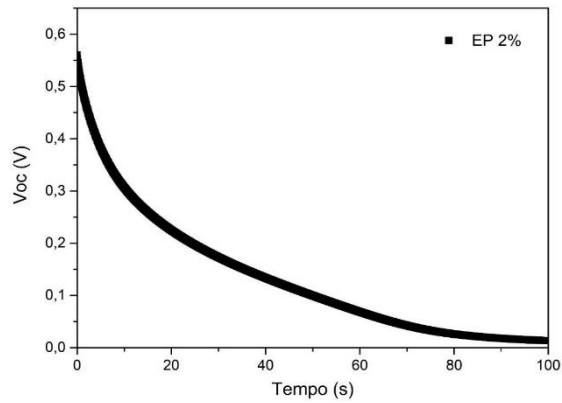
A Figura 43 destaca as propriedades elétricas dos dispositivos dopados com 2% de perclorato de lítio (EP 2%). A dopagem resultou em uma melhoria significativa na eficiência de conversão do dispositivo, principalmente devido ao aumento da condutividade do polímero, que reduziu o índice de recombinação.

Como resultado, o dispositivo EP 2% alcançou uma eficiência de 5,51%, demonstrando também uma boa estabilidade cronoamperométrica on-off. A EIE indicou que os resultados foram semelhantes ao EL e EP, mas com menor recombinação do dispositivo comparado ao EL e EP. Esses resultados indicam que a dopagem com perclorato de lítio pode ser uma estratégia eficaz para melhorar o desempenho e a estabilidade de dispositivos fotovoltaicos baseados em biopolímeros de goma de mandioca.

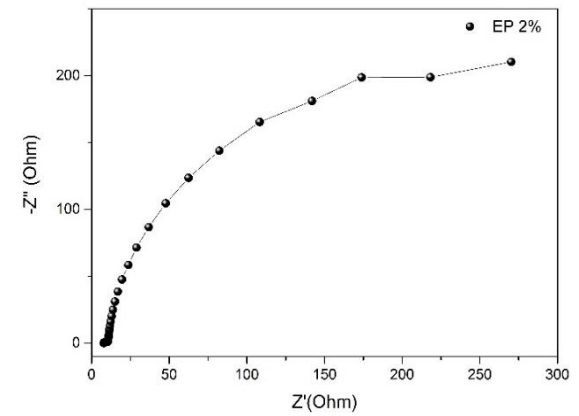
Figura 43 - Caracterizações elétricas de dispositivos usando biopolímero dopado.



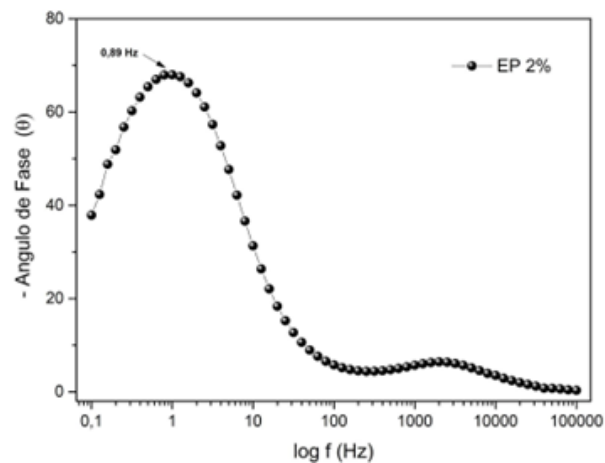
a)



b)



c)



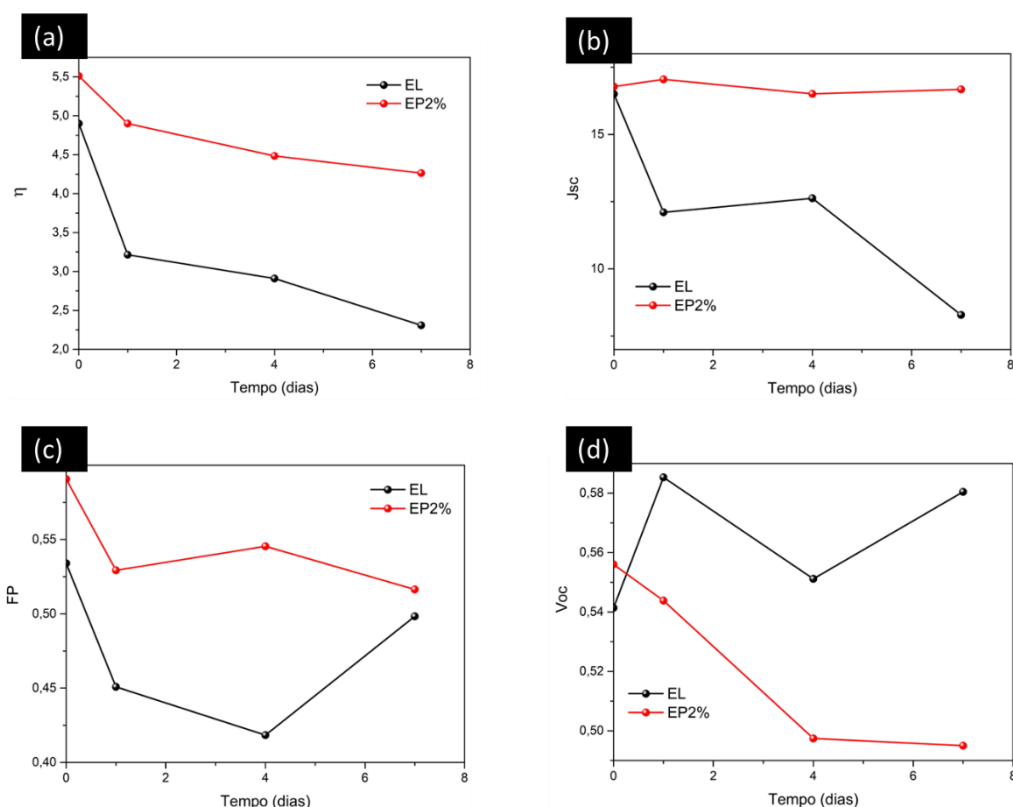
d)

e)

Para comparar o comportamento do eletrólito polimerico otimizado e o eletrolítico foram realizadas medidas J-V durante 7 dias armazenados no mesmo pote

hermético e a evolução dos parâmetros fotoeletroquímicos são mostrados na Figura 44. A eficiência do eletrólito polimérico foi mais estável e com patamares maiores após 7 dias de acompanhamento. O EL perdeu 52,9% de eficiência, enquanto, que o EP reduziu apenas 22,63%. O fator que mais contribuiu para essa diferença de desempenho foi a J_{sc} , que para o EP ficou numericamente próximos durante o período, mas para o EL caiu pela metade. Em contrapartida, o EP perdeu no FF e V_{oc} , que pode estar relacionada com uma maior dinâmica de recombinação.

Figura 44 - Variação do parâmetro fotovoltaico de QDSSCs sensibilizados com CdSe/CdS com eletrólito líquido e polimérico otimizado em função do tempo para (a) η , (b) J_{sc} , (c) FF (d) V_{oc} .

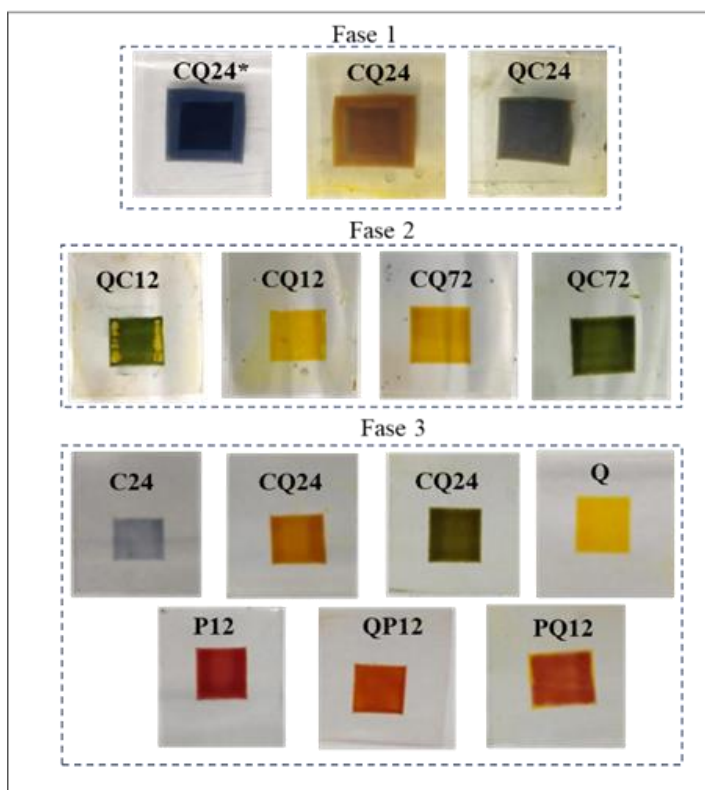


4.5 Cossensibilização das células com corante natural de Jenipapo (Genipa americana L) e PQ

Os resultados obtidos nas colorações dos fotoanodos após a sensibilização com os diferentes classes de sensibilizadores, o corante de jenipapo e o CdS,

ofereceram características diferentes. Para as células sensibilizadas com o corante de jenipapo (CQ24*), a coloração azul-escuro-intensa (Figura 45) sugere que o sensibilizador natural foi eficaz na absorção da luz na faixa do espectro visível, refletindo seu potencial como sensibilizador em células solares. No entanto, a mudança para um tom mais amarronzado (CQ24) após a sensibilização com CdS pode indicar uma possível interação complexa entre os sensibilizadores e o TiO_2 , que pode impactar na eficiência da conversão de energia. As células QC24, que foram sensibilizadas primeiro com o CdS e, em seguida, com o corante de jenipapo, apresentaram uma coloração azul-esverdeada (QC24), sugerindo que a ordem de aplicação dos sensibilizadores pode influenciar a absorção de luz e, conseqüentemente, o desempenho das células solares.

Figura 45 - Imagens fotográficas representativa dos diferentes fotoanodos de vidro/FTO/ TiO_2 sensibilizados.



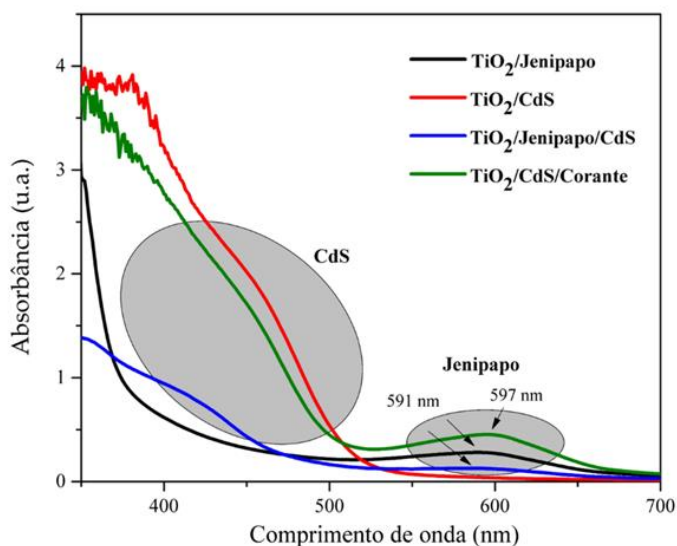
Esses resultados ressaltam a importância de investigar a sequência de camadas para otimizar a eficiência das células solares. Por outro lado, as células CQ12 adquiriram uma coloração alaranjada, indicando uma possível perda de tingimento do corante de jenipapo.

Já as células QC72 apresentaram uma coloração alaranjada mais escura, o que pode sugerir que o tempo de imersão do CdS afeta a eficácia da cossensibilização. Isso destaca a necessidade de otimizar os parâmetros de deposição e tempo de imersão para alcançar os melhores resultados. As células QC72, visualmente similares às células QC12, podem indicar que um curto tempo de imersão no corante natural não é suficiente para atingir a eficiência máxima na sensibilização.

Uma das estratégias adotadas para melhorar a homogeneidade do corante natural na superfície do TiO_2 foi a adição de ácido quenodesoxicólico. Essa abordagem visou otimizar a organização das moléculas do corante no TiO_2 , fundamental para uma absorção de luz eficiente. E uma investigação das interações entre o corante N3 e os sensibilizadores naturais contribui para a compreensão mais profunda do comportamento do sistema de cossensibilização.

As curvas características de absorbância dos fotoanodos em diferentes configurações de cossensibilizadores estão apresentadas na Figura 46.

Figura 46 - Gráfico de absorbância por comprimento de ondas dos fotoanodos à base de TiO_2 com diferentes sensibilizadores.



Os filmes híbridos (cossensibilização), por sua vez, apresentam características de absorção tanto dos pontos quânticos como das moléculas de corante, tanto na camada de corante quanto na camada invertida. Isso revela a ampliação da faixa de absorção de resposta da luz solar, que pode beneficiar a eficiência das células solares. Entretanto, as características dos espectros foram distintas. No caso do filme híbrido

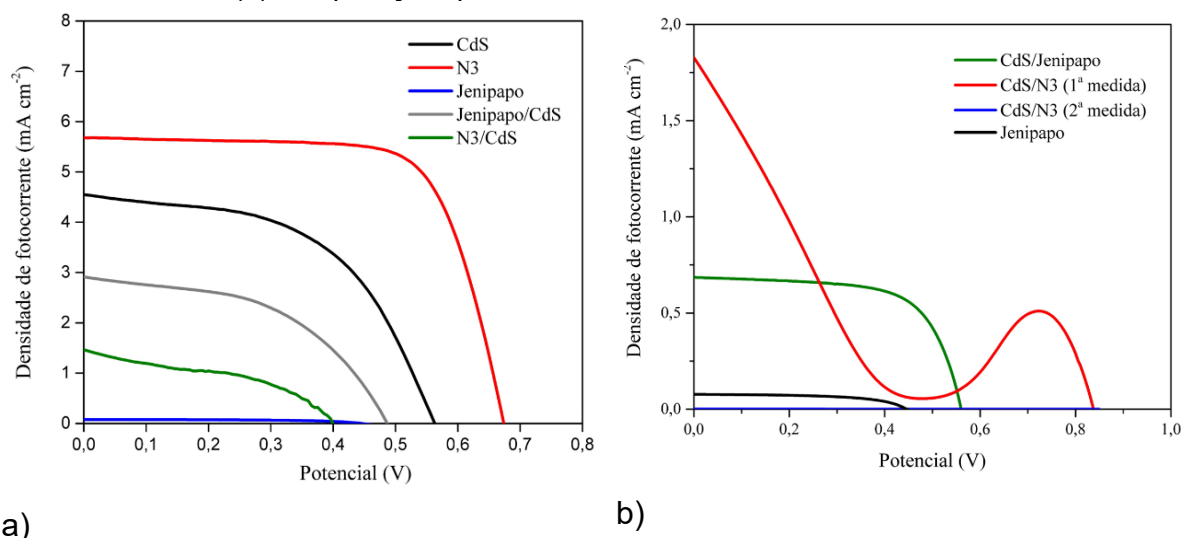
de ponto quântico/corante, houve um deslocamento batocrômico da banda de absorção relacionada ao corante de jenipapo, levando a um aumento no comprimento de onda máximo de absorção, que foi de 597 nm. Além disso, a intensidade da absorção desse filme híbrido foi maior do que a do filme contendo apenas o corante.

Para os fotoanodos em que o primeiro sensibilizador foi o corante de jenipapo, não foi observado um deslocamento de banda, mas houve uma diminuição na intensidade da absorção, tanto da banda do jenipapo quanto do CdS. Esse comportamento sugere que a presença do corante de jenipapo pode ter impactado negativamente na absorção do CdS nessas configurações.

Com o objetivo de aprofundar a compreensão da adsorção e do desempenho dos sensibilizadores nos fotoanodos, procedeu-se à caracterização fotoeletroquímica das células solares na Fase 3. Além disso, essas células foram otimizadas com o uso de ácido quenodesoxicólico e do iodólito padrão, conforme detalhado anteriormente. As células solares sensibilizadas por pontos quânticos são análogas às aquelas sensibilizadas por corantes, porém ao se alterar o sensibilizador, o eletrólito e o contraeletrodo também devem ser modificados, de modo que numa cossensibilização híbrida de ponto quântico e corante a configuração deve ser avaliada. Assim, neste trabalho, buscou-se também avaliar o que acontece quando essas configurações são alteradas para corante natural e sintético, com destaque para o primeiro. As curvas corrente-potencial (I-V) são apresentadas nas Figura 47.a-b.

A Figura 47a apresenta uma comparação das curvas de densidade de corrente em função do potencial para diferentes células solares, abrangendo aquelas sensibilizadas com CdS (pontos quânticos), o corante sintético padrão N3, o corante natural de jenipapo, a combinação de corante natural de jenipapo e CdS, e a combinação de corante sintético padrão N3 e CdS. Ao analisar as curvas das células cossensibilizadas, torna-se evidente que a célula com a cossensibilização do corante de jenipapo e CdS supera significativamente a curva correspondente à combinação de corante sintético e CdS, mesmo quando ambos utilizam a mesma configuração de contraeletrodo e eletrólito. Este resultado revela um indicativo positivo da eficácia da estratégia de cossensibilização proposta.

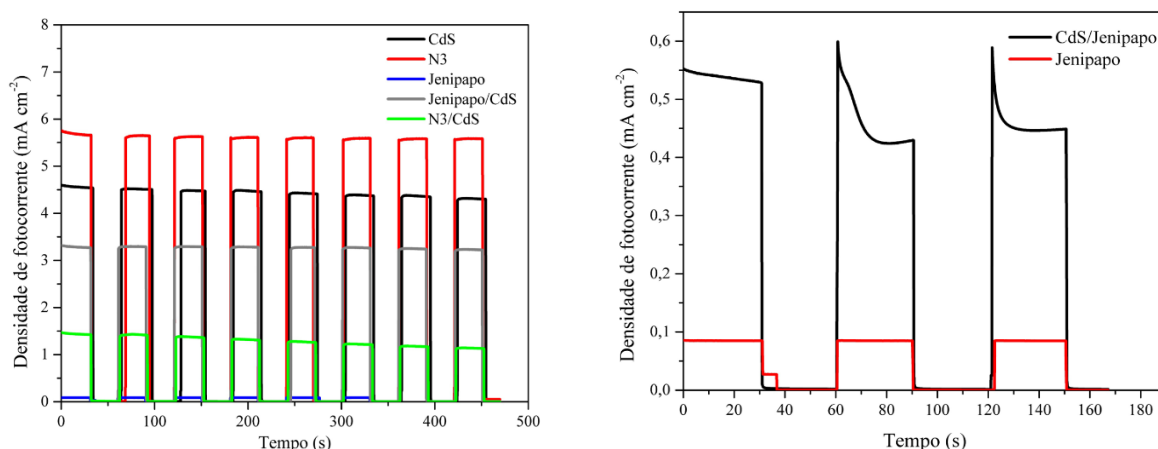
Figura 47 - Curvas de fotocorrente em função do potencial dos dispositivos fotovoltaicos: (a) comparação entre as diferentes configurações de cossensibilização envolvendo corantes natural e sintético; (b) comparação quando o cossensibilizador foi o CdS.



A Figura 47b, por sua vez, compara as curvas das células cujos fotoanodos foram cossensibilizados inicialmente com CdS e, posteriormente, com o corante. Notavelmente, nas células em que ocorre a cossensibilização de CdS com o corante N3, observa-se que o sistema, em combinação com o iodólito, passa por processos de oxidação, tanto que ao se repetir a análise (segunda medida) a célula perdeu o seu funcionamento, não apresentando corrente. Essa observação contrasta significativamente com as células de CdS cossensibilizadas com o corante de jenipapo, as quais exibem uma resposta superior em comparação com as células sensibilizadas com o corante à base de rutênio, mostrando maior estabilidade. Essa influência dos corantes na dinâmica de oxidação-redução nos fotoanodos cossensibilizados indica possíveis implicações na eficiência geral das células solares.

Na Figura 48, que apresenta o gráfico de cronoamperimetria on-off das células solares, destaca-se que a célula cossensibilizada pelo corante de jenipapo e CdS exibiu uma densidade de corrente significativamente superior, juntamente com uma resposta estável ao longo do tempo, em comparação com a célula cossensibilizada pelo corante N3 e CdS.

Figura 48 - Curvas cronoamperiométricas on-off dos dispositivos fotovoltaicos: (a) Comparação entre as configurações contendo CdS, N3 e corante de jenipapo; (b) Comparação entre CdS/corante jenipapo e corante de jenipapo.



a)

b)

O que se ressalta é que o corante de jenipapo obteve maior eficiência na transferência de carga. Ao analisar as Figuras 48 (a-b), observa-se que a célula cossensibilizada por CdS e corante de jenipapo demonstrou um pico de corrente no momento da incidência de luz, seguido por uma diminuição ao longo do tempo. Este comportamento pode ser atribuído à utilização de um eletrólito à base de iodo.

Apesar da camada de corante visualmente uniforme, a eficácia do par redox pode estar comprometida, uma vez que este tipo de eletrólito pode não ser o mais adequado para uma célula cossensibilizada. Contudo, esse resultado serve como um indicativo valioso para análises mais aprofundadas de outros parâmetros da célula. Conforme evidenciado na Tabela 8, ao se comparar o desempenho do fotoanodo sensibilizado com o corante natural de jenipapo com o fotoanodo sensibilizado com o corante sintético padrão N3, observa-se que este último apresenta parâmetros superiores em todos os aspectos analisados.

Tabela 8 - Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos estudados.

Fotoanodo	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
Corante Jenipapo	0,49	0,08	0,54	0,02
CdS	0,56	4,50	0,54	1,36
N3	0,67	5,68	0,71	2,72
CdS/Corante natural (Dye)	0,56	0,68	0,66	0,25
Corate Jenipapo (Dye)/CdS	0,49	2,90	0,50	0,70
N3/CdS	0,40	1,43	0,44	0,25

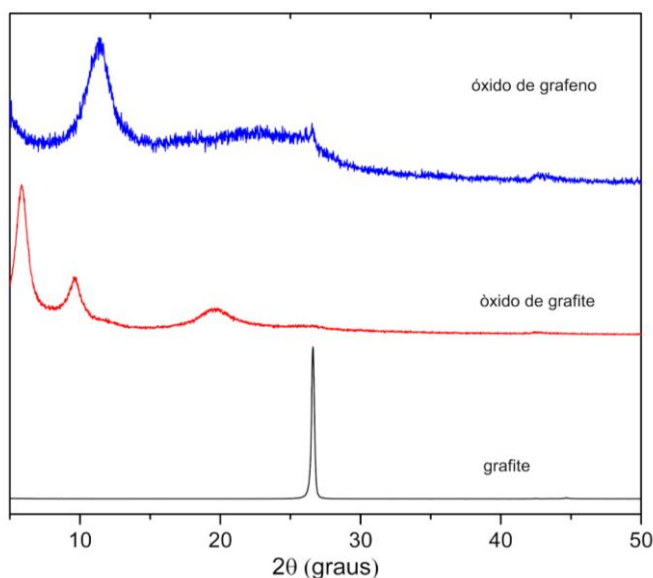
No entanto, quando os fotoanodos em cossensibilização são comparados, o corante natural em combinação com CdS exibe consistentemente parâmetros superiores. Esses parâmetros incluem o potencial de circuito aberto, densidade de corrente de curto-circuito, fator de preenchimento e eficiência de fotoconversão. Destaca-se dentre os resultados deste trabalho a melhora do parâmetro FF quando se utiliza o corante natural após a cossensibilização de CdS. Este resultado é importante pois melhorou muito a eficiência da célula na configuração DSSC, que se pode atribuir à melhora nas posições dos níveis eletrônicos dos sensibilizadores.

4.6 Obtenção de compósitos grafeno-metais

4.6.1 Análise de DRX e FTIR da obtenção de grafeno

Na Figura 49, são apresentados os difratogramas com intensidade normalizada para a grafite utilizada, o óxido de grafite e o óxido de grafeno obtido através da esfoliação no ultrassom.

Figura 49 - Difratogramas de raios x de grafite, óxido de grafite e óxido de grafeno.

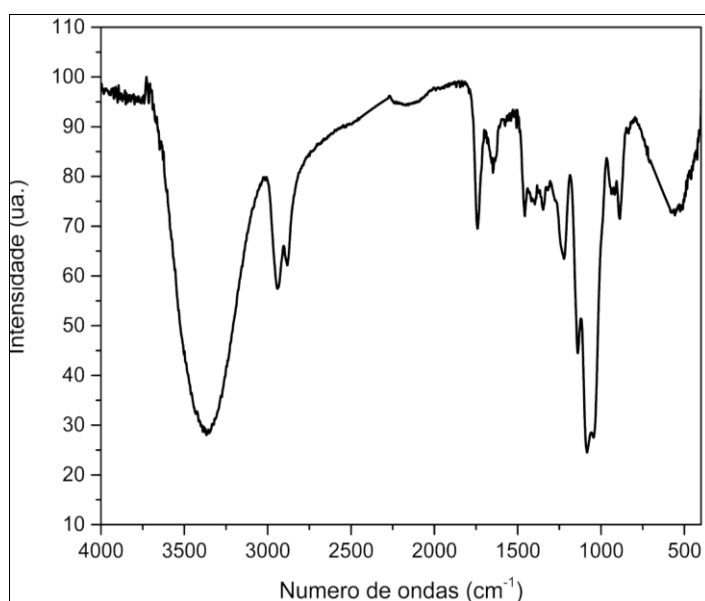


Observa-se que o difratograma do grafite exibe um pico intenso e estreito em $2\theta = 26,6^\circ$, de acordo com a ficha JCPDS nº 41-1487. Ao realizar o processo de oxidação do grafite para obter o óxido de grafite, houve uma mudança significativa no difratograma, revelando três picos em $2\theta = 19,7^\circ$, $9,95^\circ$ e $6,02^\circ$. Esses novos picos são atribuídos à inserção de grupos funcionais oxigenados na estrutura dos planos de

carbono. Notavelmente, o pico característico da estrutura do grafite desaparece, indicando a eficácia do processo oxidativo. O difratograma do óxido de grafeno exibe um pico largo e intenso em $2\theta = 11,5^\circ$, característico do plano (002) do grafite.

Para verificar a inserção dos grupos oxigenados, o espectro de FTIR do óxido de grafeno foi consultado. Na Figura 50, é possível observar a presença de grupos funcionais oxigenados, como evidenciado pelo pico em 1746 cm^{-1} , correspondente aos grupos carbonila presentes no óxido.

Figura 50 - FTIR do óxido de grafeno obtido



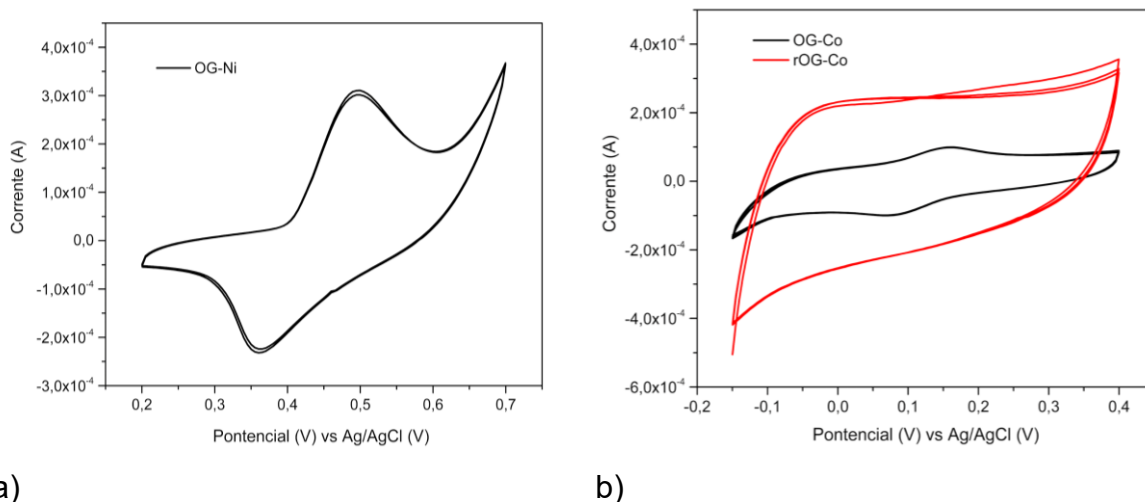
4.6.2 Análise de voltametria cíclica de compósitos grafeno-metal

O objetivo deste estudo foi preparar contra eletrodos baseados em compósitos de grafeno-metais, para melhorar os parâmetros dos dispositivos fotovoltaicos. Durante o processo de produção do óxido de grafeno, sais de cobalto e níquel foram adicionados na razão de 1:2 em peso para formar os compósitos desejados. Os compósitos resultantes foram caracterizados por Voltametria Cíclica (VC) a uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} , utilizando uma solução de hidróxido de potássio (KOH) $1,0\text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito.

Para o estudo do compósito óxido de grafeno-níquel (OG-Ni), uma faixa de potencial de 0,2 a 0,7 V foi aplicada, enquanto para o compósito de óxido de grafeno-cobalto (OG-Co) foi utilizada a faixa de -0,15 V a 0,4 V. O compósito OG-Co foi

posteriormente submetido a uma redução com agente redutor sódio borohidreto, resultando no composto de óxido de grafeno reduzido-cobalto (rOG-Co). Os resultados das análises estão apresentados na Figura 51.

Figura 51 – Voltamogramas cíclicos de compostos de OG-metais na velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} (a) composto OG-Ni e (b) composto OG-Co (preto) e em seu estado reduzido rOG-Co (vermelho).



Para o composto OG-Ni (Fig. 51a), durante a varredura na direção anódica e catódica, observa-se um par de picos redox correspondentes à presença de níquel. O pico anódico em +0,50 V indica a oxidação do Ni do estado Ni (II) para Ni (III), enquanto acima de +0,6 V o aumento da corrente está relacionado à evolução do oxigênio. Na região catódica, o pico catódico em +0,37 V corresponde à redução do Ni do estado Ni (III) para Ni (II), com um aumento de corrente semelhante a partir de +0,6 V devido à evolução do oxigênio. Esses resultados indicam a presença de níquel no composto de óxido de grafeno, sugerindo que o método de preparação foi eficaz na obtenção de espécies eletroativas de Ni. A presença de níquel torna o composto interessante para processos catalíticos devido ao seu baixo custo, disponibilidade e excelente estabilidade.

Para o composto OG-Co (Fig. 51b), durante a varredura anódica e catódica, observa-se um par de picos redox correspondentes à presença de cobalto. O pico de oxidação em +0,163 V na região anódica indica a oxidação do Co do estado Co (II) para Co (III), enquanto o pico de redução em +0,76 V na região catódica representa a redução do Co do estado Co (III) para Co (II). Isso sugere a presença de cobalto no

compósito de óxido de grafeno, indicando que o método de preparação foi eficaz na obtenção de espécies eletroativas de Co.

Na Figura 51b, o voltamograma do compósito rOG-Co, obtido após a redução do OG-Co com sódio borohidreto, mostra que as espécies eletroativas de cobalto foram reduzidas, e, portanto, o par redox do Co não é mais observado. Isso indica que os íons metálicos foram totalmente reduzidos no compósito. O perfil apresentado no voltamograma é característico de óxido de grafeno reduzido, governado por efeitos apenas de natureza capacitiva, sugerindo que o método de redução foi eficaz tanto para o óxido de grafeno quanto para o cobalto.

Foram preparadas tintas com os materiais e tentativas de confecção de filme compatível com eletrólito de polissulfeto, mas por esta metodologia não foi obtido êxito na formação de filmes para utilizá-lo em células solares. Por isso, optou-se por metodologia alternativa cujo resultados são apresentados a seguir.

4.6.3 Obtenção de contraeletro a base de grafeno por eletrodeposição

A eletrodeposição simultânea de óxido de grafeno e metal (níquel, cobalto ou níquel-cobalto) é apresentada na Figura 52. O potencial de -1,5V é considerado apropriado para o processo simultâneo de redução e eletrodeposição de óxido de grafeno, conforme indicado na literatura (ALONSO et al., 2017). Nesse potencial, ocorre a redução dos grupos funcionais à base de oxigênio presentes no óxido de grafeno, resultando na formação de um eletrodo contendo o óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente (erGO).

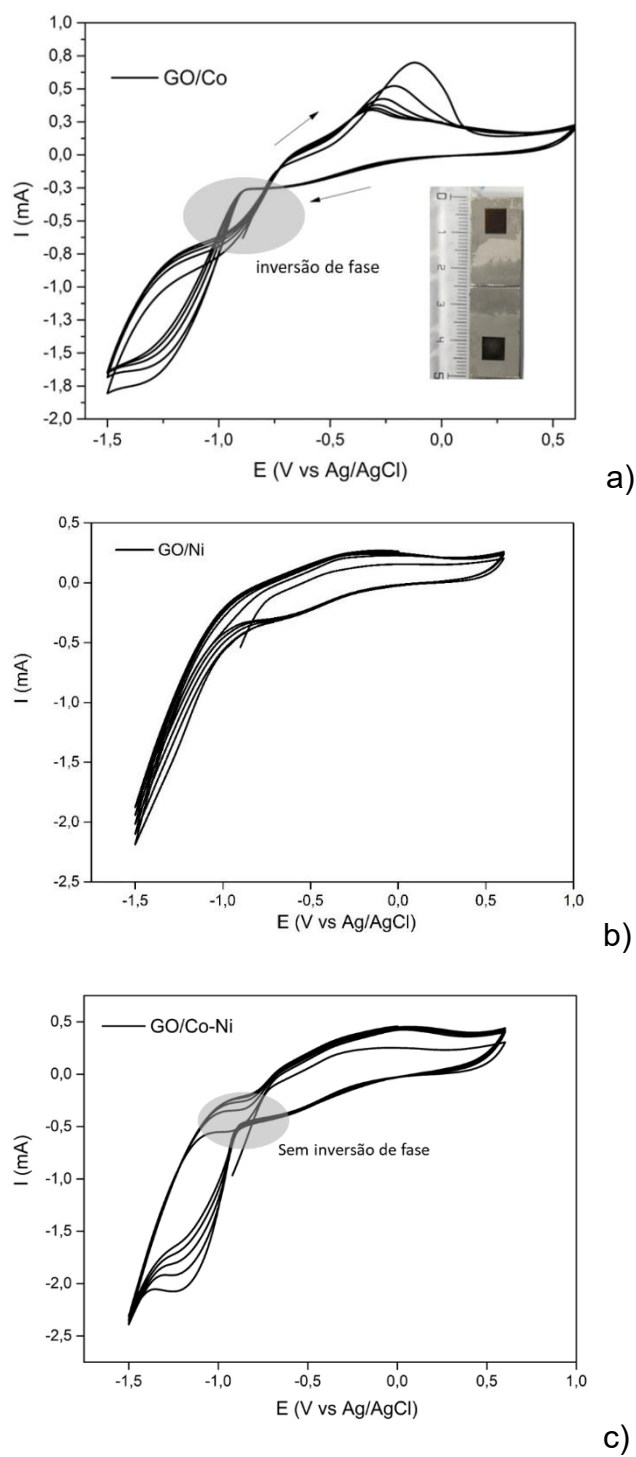
É relevante notar que os potenciais de redução para os metais níquel e cobalto são próximos, conforme relatado na literatura. Isso sugere que as propriedades catalíticas desses metais podem ser aproveitadas para a co-deposição simultânea com o erGO.

Durante a eletrodeposição do óxido de grafeno reduzido (erGO), a incorporação de metais como níquel e cobalto pode conferir propriedades catalíticas ao material resultante, aumentando sua utilidade em várias aplicações.

O substrato de aço inoxidável é preferido devido à sua excelente condutividade elétrica e custo acessível. Essas características fazem do aço inoxidável uma escolha atrativa como substrato em diversos processos eletroquímicos. Sua alta condutividade elétrica permite uma transferência eficiente de elétrons durante reações eletroquímicas, favorecendo a deposição eletroquímica de materiais como o óxido de

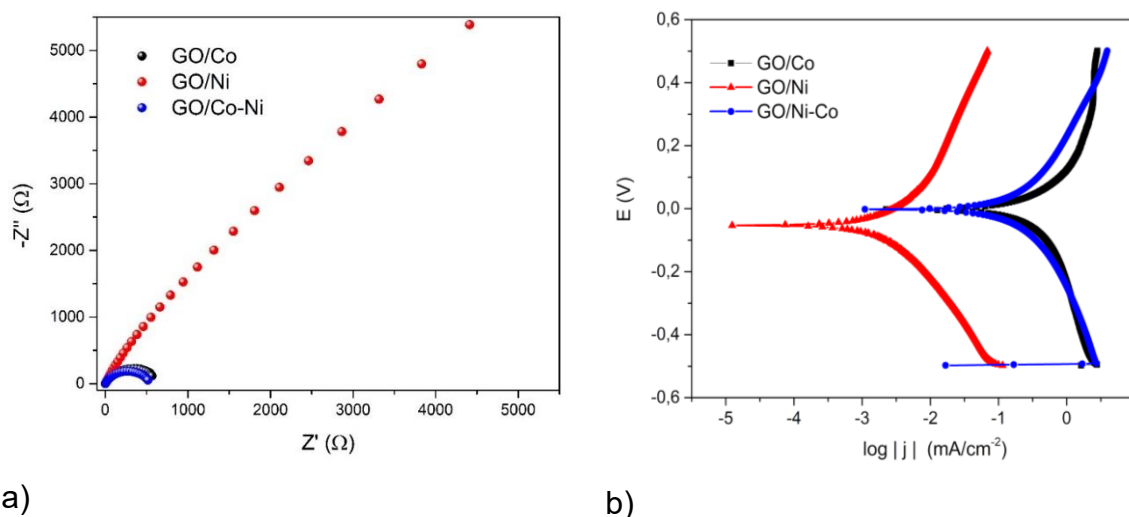
grafeno reduzido (erGO) e contribuindo para a obtenção de revestimentos homogêneos e de alta qualidade no substrato.

Figura 52 – Eletrodeposição de metais em aço inoxidável 304 (a) OG/Co, (b) OG/Ni e (c) OG/Co-Ni.

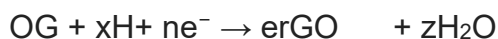


Os resultados da eletrodeposição simultânea de óxido de grafeno e metal (Ni, Co e Ni-Co) em substrato de aço são apresentados na Figura 53, oferecendo uma representação visual do processo.

Figura 53 - (a) Curvas de Nyquist e (b) Curvas de Tafel dos contra eletros utilizando uma célula sanduíche simétrica.



Na região catódica, iniciando em $-1,2\text{V}$, ocorre a redução eletroquímica irreversível do óxido de grafeno (OG), conforme descrito por Jiang et al. (2017). Essa redução eletroquímica pode ser representada pela seguinte reação:



Desta maneira, o óxido de grafeno (GO), que originalmente é não-condutivo, é convertido em óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido (erGO), melhorando significativamente a condutividade do filme eletrodepositado.

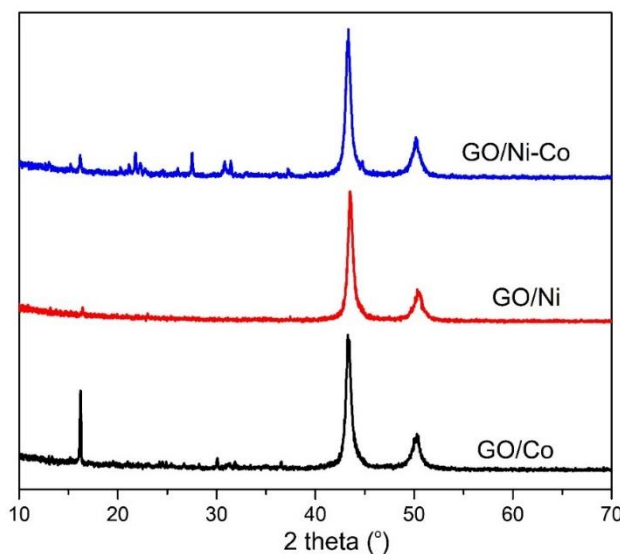
Os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica, Figura 53a, mostram que o filme GO/Ni apresenta uma resistência significativa ao transporte de íons polissulfetos, como evidenciado pelo grande semicírculo no gráfico de Nyquist. No entanto, ao utilizar o cobalto como precursor, observou-se uma melhoria na atividade catalítica, reduzindo o semicírculo e, portanto, a resistência ao transporte de carga dos íons polissulfetos. Além disso, a adição de níquel durante a eletrodeposição do cobalto parece ter contribuído para aprimorar ainda mais a atividade do contra-eletrodo, resultando em uma redução adicional na resistência ao transporte. Esses resultados sugerem que o uso de cobalto, especialmente quando combinado com

níquel, pode melhorar significativamente o desempenho dos contra-eletrodos em células simétricas, tornando-os mais eficientes no transporte de carga.

As características cinéticas eletroquímicas foram investigadas pela curva de Tafel, Figura 53b. O maior valor da densidade de corrente de troca, J_0 , foi para o CE contendo CE GO/Co ($J_0 = -0,430 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{\text{corr}} = -0,00068 \text{ V}$) e do GO/Co-Ni ($J_0 = -0,726 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{\text{corr}} = 0,0097 \text{ V}$). O CE GO/Ni apresentou o valor mais negativo de J_0 e potencial de corrosão mais elevado ($J_0 = -2,70 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{\text{corr}} = -0,060 \text{ V}$). Esses dados sugerem que o eletrodo contendo CE GO/Co apresenta uma taxa de reação eletroquímica mais rápida, indicada pelo maior valor de densidade de corrente de troca (Yang et al, 2017; Wang et al, 2012).

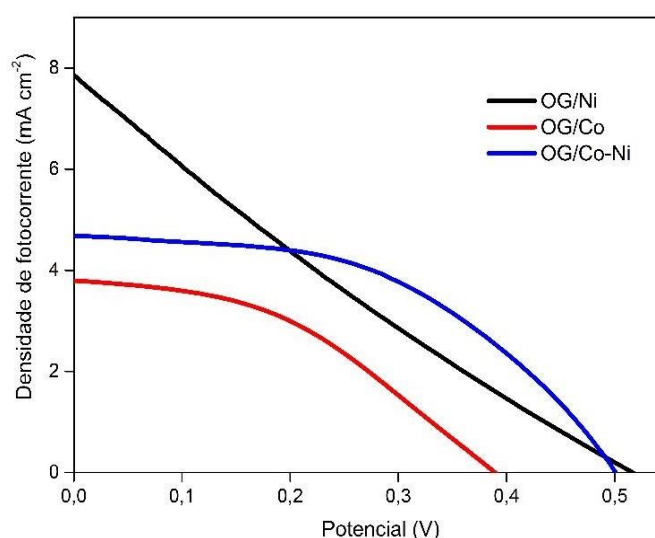
Os difratogramas obtidos diretamente do CE de OG e metais tiveram prevalência do substrato de aço nas medidas (Figura 54). Muito devido a esperar dos filmes e intensidade do padrão do aço.

Figura 54 - Difratogramas obtidos para os contra eletrodos de OG/Co, OG/Ni e OG/Co-Ni



Foram aplicados os eletrodos em dispositivos fotovoltaicos utilizando o sensibilizador de CdSe/CdS/ZnS e eletrólito polimérico de GM (Figura 55). No entanto, os resultados foram discretos, com os melhores obtidos com contra-eletrodo à base de OG/Ni-Co. Pela curva do OG/Ni, percebe-se uma grande resistência ao transporte de elétrons do dispositivo que pode ser atribuída a interface do CE/eletrólito, o que é coerente com os resultados já apresentados.

Figura 55 Curvas de fotocorrente em função do potencial dos dispositivos fotovoltaicos utilizando diferentes CEs.



Quando se consulta os parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos, Tabela 9, observa-se que o eletrodo contendo níquel apresentou melhor patamar de potencial e densidade de fotocorrente e por isso, que quando incrementado o cobalto no dispositivo ocorreu no fator de preenchimento, por isso a melhorar a eficiência fotovoltaica.

Tabela 9 - Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos com diferentes contra eletrodos.

Contra eletrodo	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
OG/Ni	0,51	7,87	0,22	0,90
OG/Co	0,39	3,80	0,40	0,60
OG/Ni-Co	0,50	4,69	0,48	1,14

Apesar de os resultados serem inferiores aos obtidos em estudos anteriores com contra-eletrodos de latão, eles abrem caminho para novas pesquisas. A demonstração de desempenho, mesmo que modesto, válida a exploração de um processo de fabricação rápido e de baixo custo para contra-eletrodos alternativos em células solares sensibilizadas por pontos quânticos.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho demonstrou o potencial dos polímeros naturais como alternativa sustentável para eletrólitos em células solares sensibilizadas por pontos quânticos. Entre os materiais avaliados, a goma de mandioca — amplamente disponível na região amazônica — apresentou desempenho superior, destacando-se como eletrólito viável para essa aplicação. Sua formulação otimizada, contendo polissulfeto a 1 mol L⁻¹, possibilitou a fabricação de dispositivos com eficiência competitiva, em torno de 3,5%.

A dopagem do eletrólito com perclorato de lítio evidenciou ganhos adicionais de condutividade iônica, alcançando valores próximos de 10⁻² S cm⁻¹, o que reforça a versatilidade da goma de mandioca como matriz para eletrólitos poliméricos. A integração do eletrólito otimizado com pontos quânticos de CdSe/CdS resultou em aumento expressivo na eficiência dos dispositivos, demonstrando o impacto direto da engenharia de materiais no desempenho fotovoltaico.

Além disso, a investigação do corante natural de jenipapo como cossensibilizador revelou sua contribuição positiva para a conversão de energia, abrindo caminho para novas estratégias de combinação entre corantes orgânicos e inorgânicos. Tais abordagens podem ampliar a faixa espectral de absorção e favorecer a otimização de futuras células fotossensibilizadas.

Quanto aos contraeletrodos, os ensaios indicaram limitações para eletrodos compostos apenas por níquel em sistemas contendo polissulfeto, enquanto composições baseadas em grafeno dopado com cobalto e níquel apresentaram melhor desempenho catalítico, adequando-se às condições operacionais dos dispositivos desenvolvidos.

Portanto, os resultados obtidos confirmam o potencial dos recursos naturais amazônicos no desenvolvimento de tecnologias fotovoltaicas inovadoras e sustentáveis. O desempenho promissor dos eletrólitos à base de goma de mandioca, aliado à cossensibilização com corantes naturais e ao uso de contraeletrodos avançados, sinaliza perspectivas relevantes para a evolução de dispositivos sensibilizados por pontos quânticos. Esses avanços reforçam a importância de explorar materiais alternativos e renováveis, contribuindo tanto para melhorias tecnológicas quanto para o aproveitamento científico da biodiversidade regional.

REFERÊNCIAS

- Alavi, M.; Rahimi, R.; Maleki, Z.; Hosseini-Kharat, M. Improvement of Power Conversion Efficiency of Quantum Dot-Sensitized Solar Cells by Doping of Manganese into a ZnS Passivation Layer and Cosensitization of Zinc-Porphyrin on a Modified Graphene Oxide/Nitrogen-Doped TiO₂ Photoanode. **ACS Omega**, v. 5, n.19, p.11024–11034, 2020.
- Alcázar-Alay, S. C., & Meireles, M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology** (Brazil), v. 35, n. 2, p.215–236, 2015.
- AlGhamdi, J. M., AlOmar, S., Gondal, M. A., Moqbel, R., & Dastageer, M. A. Enhanced efficiency of dye co-sensitized solar cells based on pulsed-laser-synthesized cadmium-selenide quantum dots. **Solar Energy**, v. 209, p. 108–117, 2020.
- Alonso, R. M., San-Martín, M. I., Sotres, A., & Escapa, A. Graphene oxide electrodeposited electrode enhances start-up and selective enrichment of exoelectrogens in bioelectrochemical systems. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 2017.
- Amadelli, R.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Scandola, F. Design of antenna-sensitizer polynuclear complexes. Sensitization of titanium dioxide with[Ru(bpy)₂(CN)₂]²⁺[Ru(bpy)(COO)₂]²⁻. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 20, p.7099–7103, 1990.
- Ananthakumar, S. et al. Role of co-sensitization in dye-sensitized and quantum dot-sensitized solar cells. **SN Applied Sciences** 1, v.186, 2019.
- Anitha, A. E.; Dotter, M. A Review on Liquid Electrolyte Stability Issues for Commercialization of Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC). **Energies**, 16 (13), 5129, 2023.
- Bandara, T. M. W. J., Furlani, M., Albinsson, I., Wulff, A., & Mellander, B.-E. Diatom frustules enhancing the efficiency of gel polymer electrolyte based dye-sensitized solar cells with multilayer photoelectrodes. **Nanoscale Advances**, v. 2, n. 1, p. 199–209, 2020.
- Bang, J. H.; Kamat, P. V. Quantum Dot Sensitized Solar Cells. A Tale of Two Semiconductor Nanocrystals: CdSe and CdTe. **ACS Nano**, v. 3, n. 6, p. 1467–1476, 2009.
- Baranowska-Wójcik, E.; Szwajgier, D.; Oleszczuk, P.; Winiarska-Mieczan, A. (2019). Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles Exposure on Human Health—a Review. **Biological Trace Element Research**, v.193, n.1, p.118–129, 2019.
- Bard, A. J. ; Faulkner, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, Wiley, Edition: 2nd, 2000.
- Becker, M. A., Radich, J. G., Bunker, B. A., & Kamat, P. V. How Does a SILAR CdSe Film Grow? Tuning the Deposition Steps to Suppress Interfacial Charge

Recombination in Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 9, p. 1575–1582, 2014.

Berninger, T., Dietz, N., & González López, Ó. water-soluble polymers in agriculture: xanthan gum as eco-friendly alternative to synthetics. **Microbial Biotechnology**, p. 1882, 2021.

Bisquert, J.; Mora-Seró, I. Simulation of Steady-State Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells and the Interpretation of the DiFFusion Length. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 1, p. 450–456, 2009.

Bonanno, N. M., Jeeva, F., Bhattacharjee, A., Garrard, C. N., LeBlanc, J., Hunter, H. N., & Caputo, C. B. Substituent eFFects of amines on genipin dye formation – Insights into dye origin. **Dyes and Pigments**, v. 220, 2023.

Bouich, A.; Pradas, I.G.; Khan, M.A.; Khattak, Y.H. Opportunities, Challenges, and Future Prospects of the Solar Cell Market. **Sustainability**, v. 15, p. 15445, 2023.

Buraidah, M. H. et al. High eFFicientdyesensitized solar cellsusingphthaloylchitosan based gel polymerelectrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 245, p. 846–853, 2017.

Chakraborty, I., N, P., Mal, S. S., Paul, U. C., Rahman, M. H., & Mazumder, N. An Insight into the Gelatinization Properties Influencing the Modified Starches Used in Food Industry: A review. **In Food and Bioprocess Technology**, v. 15, n. 6, p. 1195–1223, 2022.

Chalkias, D.A., Stathatos, E. An Overview of Solar Cell Technologies Toward the Next-Generation Agrivoltaics. In: The Emergence of Agrivoltaics. **Green Energy and Technology**. pp.69-129, 2024.

Chang, H.; Chen, T.L.; Huang, K.D.; Chien, S.H.; Hung, K.C. Fabrication of highly eFFicient flexible dye-sensitized solar cells. **J. Alloys Compd.** v. 504, S435–S438, 2010.

Chattopadhyay, J.; Pathak, T.S.; Santos, D.M.F. Applications of Polymer Electrolytes in Lithium-Ion Batteries: A Review. **Polymers**, v. 15, p. 3907, 2023.

Chauhan, J.; Mehto, V.R.; Mehto, A.; Thakur, P. Structural and Optical Study of CdSe Q-dots. **Int. J. Nanomater. Nanostruct.** v. 8, p. 25–30, 2021.

Chen, S., Pei, J., Pang, Z., Wu, W., Yu, X., & Zhang, C. Axial-symmetric conjugated group promoting intramolecular charge transfer performances of triphenylamine sensitizers for dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 174, 2020.

Chen, X. et al. High permittivity nanocomposites embedded with Ag/TiO₂ core-shell nanoparticles modified by phosphonic acid. **Polymers**, v. 10, n. 6, 2018.

Ciriminna, R.; Forest, B.; Meneguzzo, F.; Pagliaro, M.; Hamann, M. T. Technical and economic feasibility of a stable yellow natural colorant production from waste lemon peel. **Applied Sciences (Switzerland)**, v.10, n. 19, 2020.

Cîrstea N, Nour V, Boruzi AI. Effects of Pork Backfat Replacement with Emulsion Gels Formulated with a Mixture of Olive, Chia and Algae Oils on the Quality Attributes of Pork Patties. **Foods**. v.12, n. 3, p. 519, 2023.

Cole, J. M. et al. Cosensitization in Dye-Sensitized Solar Cells. Chemical Reviews. **American Chemical Society**, v. 119, n. 12, p. 7279-7327, 2019.

Dissanayake, M. A. K. L., Jaseetharan, T., Senadeera, G. K. R., Mellander, B.-E., Albinsson, I., Furlani, M., & Kumari, J. M. K. W. Solid-state solar cells co-sensitized with PbS/CdS quantum dots and N719 dye and based on solid polymer electrolyte with binary cations and nanofillers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 405, p. 112915, 2021.

Druzian, J. I; Pagliarini, A. P. Produção de goma xantana por fermentação do resíduo de suco de maçã. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 26– 31, 2007.

Dwivedi, G.; Munjal, G.; Bhaskarwar, AN; Chaudhary, A. Polyaniline dye-sensitized solar cells: a review. **Inorganic Chemistry Communications**, v.135, p.109087, 2022.

El-Khawaga, M.; Zidan, A; El-Mageed, A. I. A. Preparation methods of different nanomaterials for various potential applications: A review, **Journal of Molecular Structure**, v. 1281, p.135148, 2023.

El-Nahass, M. M. et al. Electrical and dielectric properties of chromotrope 2R in pellet and thin film forms. **Organic Electronics**, v. 14, n. 11, p. 2847–2853, 2013.

Frederichi, D.; Scaliante; M. H. N. O.; Bergamasco, R. Structured photocatalytic systems: photocatalytic coatings on low-cost structures for treatment of water contaminated with micropollutants—a short review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 19, p.23610–23633, 2020.

Furtado, I. F. S. P. C., Sydney, E. B., Rodrigues, S. A., & Sydney, A. C. N. Xanthan gum: applications, challenges, and advantages of this asset of biotechnological origin. **Biotechnology Research and Innovation**, v. 6, n. 1, e202204, 2022.

Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., & Zhou, Z. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 234–246, 2017.

Graetzel, M. Transition Metal Complexes as Sensitizers for Efficient Mesoscopic Solar Cells. **Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry**, v.51, p.3–12, 2008.

Gunasekaran, A. et al. Guar gum-based polymer gel electrolyte for dye-sensitized solar cell applications. **Solar Energy**, v. 208, p. 160–165, 2020.

Hailegnaw, B., Sariciftci, N. S., & Scharber, M. C. Impedance Spectroscopy of Perovskite Solar Cells: Studying the Dynamics of Charge Carriers Before and After Continuous Operation. **Physica Status Solidi (a)**, 2000291. 2020.

Halme J, Vahermaa P, Miettunen K, Lund P, Janne H, Paula V, Kati M, Peter L. Device physics of dye solar cells. **Adv Mater**, v. 22, n. 35, p. E210–E234, 2010.

Han, L., Koide, N., Chiba, Y., Islam, A., & Mitate, T. Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells: improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reducing internal resistance. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5-6, p. 645–651, 2006.

Hanmin, T., Xiaobo, Z., Shikui, Y., Xiangyan, W., Zhipeng, T., Bin, L., ... Zhigang, Z. An improved method to estimate the equivalent circuit parameters in DSSCs. **Solar Energy**, v. 83, n. 5, p. 715–720, 2009.

Haque, S. A.; Palomares, E.; Cho, B. M.; Green, A. N. M.; Hirata, N.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. Charge Separation versus Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: the Minimization of Kinetic Redundancy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 10, p. 3456–3462, 2005.

Hegazy, B.M.; Othman, H.; Hassabo, A.G. Natural polycation materials to improve textile dyeing and functional performance. **J. Text. Color. Polish. Science**, v.19, p.155–178, 2022.

Hong, H. et al. Performance assessment of hybrid solar energy and coal-fired powerplant based on feed-water preheating. **Energy**, v. 128, p. 830–838, 2017.

Huang, X. et al. A novel polymer gel electrolyte based on cyanoethylated cellulose for dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 80, p. 219–226, 2012.

Hunt, J. D.; Stilpen, D.; de Freitas, M. A. V. A review of the causes, impacts and solutions for electricity supply crises in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 208–222, 2018.

Hwang, I.; Yong, K. Counter Electrodes for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. **Chem ElectroChem**, v. 2, n. 5, p. 634–653, 2015.

Iftikhar, K., & Hasan, N. Synthesis, crystal structure and photoluminescence studies of [Eu(dbm)3(imp)] and its polymer based hybrid film. **New Journal of Chemistry**, 2019.

Irfan, M.; Stephen, K. D.; Lenn, C. P. An experimental study to investigate novel physical mechanisms that enhance viscoelastic polymer flooding and further increase desaturation of residual oil saturation. **Upstream Oil and Gas Technology**, v. 6, p. 100026, 2021.

Jadav, Mahima et al. Advances in Xanthan Gum-Based Systems for the Delivery of Therapeutic Agents. **Pharmaceutics**, v. 15, n. 2, p. 402, 2023.

Jiang, J., Feng, C., Qian, W., Zhu, L., Han, S., & Lin, H. Effect of graphene oxide nanosheets and ultrasonic electrodeposition technique on Ni–Mo/graphene oxide composite coatings. **Materials Chemistry and Physics**, v. 199, p. 239–248, 2017.

Khalili, M. et al. Comparison of chitosan and chitosan nanoparticles on the performance and charge recombination of water-based gel electrolyte in dye-sensitized solar cells. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 1–6, 2017.

Kim, M. G., Kang, J. M., Lee, J. E., Kim, K. S., Kim, K. H., Cho, M., & Lee, S. G. Effects of Calcination Temperature on the Phase Composition, Photocatalytic Degradation, and Virucidal Activities of TiO₂ Nanoparticles. **ACS Omega**, v. 6, n. 16, p. 10668–10678, 2021.

Kim, M. R.; Ma, D. Quantum-Dot-Based Solar Cells: Recent Advances, Strategies, and Challenges. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 1, p. 85–99, 2014.

Kohli, D.; Garg, S.; Jana, A. K. Synthesis of cross-linked starch based polymers for sorption of organic pollutants from aqueous solutions. **Indian Chemical Engineer**, v. 54, n. 3, p. 210–222, 2012.

Kong, F. T.; Dai, S. Y.; Wang, K. J. Review of recent progress in dye-sensitized solar cells. **Adv. Opto Electron**, p. 1–13, 2007.

Kuang et al. Elongated nanostructures for radial junction solar cells. **Rep. Prog. Phys.**, v. 76, p. 106502, 2013.

Kuang, D.; Ito, S.; Wenger, B.; Klein, C.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. High Molar Extinction Coefficient Heteroleptic Ruthenium Complexes for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 12, p. 4146–4154, 2006.

Kumara, N. T. R. N. et al. Recent progress and utilization of natural pigments in dye-sensitized solar cells: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, n. April, p. 301–317, 2017.

Lamkaouane, H.; Ftouhi, H.; Louarn, G.; Mir, Y.; Morsli, M. et al. Investigation of the different possible energy band structure configurations for planar heterojunction organic solar cells. **Solid-State Electronics**, v. 191, p. 108254, 2022.

Li, N.; Wang, Q.; Zhou, J.; Li, S.; Liu, J.; Chen, H. (2022). Insight into the Progress on Natural Dyes: Sources, Structural Features, Health Effects, Challenges, and Potential. **Molecules**, v. 27, n. 10, 2022.

Li, P. et al. Synthesis of a grafted cellulose gel electrolyte in an anionic liquid ([Bmim]I) for dye-sensitized solar cells. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1216–1220, 2011.

Li, Z. et al. Effect of ion diffusion on dielectric properties of ferroelectric-dielectric composite ceramics. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 295, 2023.

Luther, J. M.; Gao, J.; Lloyd, M. T.; Semonin, O. E.; Beard, M. C.; Nozik, A. J. Stability assessment on a 3% bilayer PbS/ZnO quantum dot heterojunction solar cell. **Adv. Mater.**, v. 22, p. 3704–3707, 2010.

Ma, J.; Li, C.; Yu, F.; Chen, J. 3D Single-Walled Carbon Nanotube/Graphene Aerogels as Pt-Free Transparent Counter Electrodes for High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. **Chem SusChem**, v. 7, p. 3304–3311, 2014.

Mahbubur Rahman, M., Chandra Deb Nath, N., & Lee, J.-J. Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Sensitization-Based Solar Cells. **Israel Journal of Chemistry**, v. 55, n. 9, p. 990–1001, 2015.

Marchini, E.; Caramori, S.; Bignozzi, C.A.; Carli, S. On the Use of PEDOT as a Catalytic Counter Electrode Material in Dye-Sensitized Solar Cells. **Applied Sciences**, v. 11, n. 9, p. 3795, 2021.

Mehl, H., Matos, C. F., Neiva, E. G. C., Domingues, S. H., & Zarbin, A. J. G. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Quimica Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639–1645, 2014.

Mehmood, U.; Rahman, S.; Harrabi, K.; Hussein, I. A.; Reddy, B. V. S. Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells. **Advances in Materials Science and Engineering**, p. 1–12, 2014.

Melrose, J.; Perroy, R.; Careas, S. World Population Prospects: The 2015 Revision, Key Findings and Advance Tables. Working Paper No. ESA/P/WP.241. United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, v. 1, p. 1–59, 2015.

Mohammed, S. S.; Devaraj, D. Simulation and analysis of stand-alone photovoltaic system with boost converter using MATLAB/Simulink. **2014 International Conference on Circuits, Power and Computing Technologies**, 2014.

Mohmeyer, N.; Wang, P.; Schmidt, H.-W.; Zakeeruddin, S. M.; & Grätzel, M. Quasi-solid-state dye sensitized solar cells with 1,3:2,4-di-O-benzylidene-d-sorbitol derivatives as low molecular weight organic gelators. **J. Mater. Chem.**, v. 14, n. 12, p. 1905–1909, 2004.

MozaFFari, S.; Nateghi, M. R.; Zarandi, M. B. An overview of the Challenges in the commercialization of dye sensitized solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 675–686, 2017.

Mutta, G. R. et al. Sol-gel spin coated well-adhered MoO₃ thin films as an alternative counter electrode for dye sensitized solar cells. **Solid State Sciences**, v. 61, p. 84–88, 2016.

Nadia, S. R. et al. Quasi-solid-state agar-based Polymer electrolytes for dye-sensitized solar cell applications using imidazolium-based ionic liquid. **Ionics**, v. 23, n. 6, p. 1585–1590, 2017.

Neri-Numa, I. A., Pessôa, M. G., Arruda, H. S., Pereira, G. A., Paulino, B. N., Angolini, C. F. F., Ruiz, A. L. T. G., & Pastore, G. M. Genipap (*Genipa americana* L.) fruit extract as a source of antioxidant and antiproliferative iridoids. **Food Research International**, v. 134, 2020.

NOFAL, M. M. et al. Studies of Circuit Design, Structural, Relaxation and Potential Stability of Polymer Blend Electrolyte Membranes Based on PVA:MC Impregnated with NH₄I Salt. **Membranes**, v. 12, n. 3, 2022.

Nozik, A. Quantum dot solar cells. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 14, n. 1–2, p. 115–120, 2002.

Omar, A., Ali, M. S., & Abd Rahim, N. Electron transport properties analysis of titanium dioxide dye-sensitized solar cells (TiO₂-DSSCs) based natural dyes using electrochemical impedance spectroscopy concept: A review. **Solar Energy**, v. 207, p. 1088–1121, 2020.

Patil, A. B. et al. Solar energy assisted palladium nanoparticles synthesis in aqueous medium. **Materials Letters**, v. 79, p. 1–3, 2012.

Petri, D. F. S. Xanthan gum: A versatile biopolymer for biomedical and technological applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 23, 2015.

Phuc, D. H.; Tung, H. T. Quantum dot sensitized solar cell based on the different photoelectrodes for the enhanced performance. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 196, p. 78–83, 2019.

Pizzicato, B.; Pacifico, S.; Cayuela, D.; Mijas, G.; Riba-Moliner, M. Advancements in Sustainable Natural Dyes for Textile Applications: A Review. **Molecules**, v. 28, n. 16, 2023.

Polman, A. et al. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. **Science**, v. 352, n. 6283, 2016.

Praveen, E. et al. Performance of ZnO/ZnS nanocomposite based dye-sensitized solar cell with chitosan-polymer electrolyte. **Materials Today: Proceedings**, 2019.

Prima, E. C.; Rusliani, P. F.; Suhendi, E.; Yuliarto, B. Performance of dye-sensitized solar cells with mixed three natural pigments and reduced graphene oxide as a counter electrode. **Results in Optics**, v. 14, 2024.

RADICH, J. G.; Dwyer, R.; Kamat, P. V. Cu₂S Reduced Graphene Oxide Composite for High-Efficiency Quantum Dot Solar Cells. Overcoming the Redox Limitations of S²⁻/Sn²⁻ at the Counter Electrode. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 19, p. 2453–2460, 2011.

Rahman, N. A. et al. Chitosan as a paradigm for biopolymer electrolytes in solid-state dye-sensitized solar cells. **Polymer**, v. 230, 2021.

Raja, D. et al. Improving the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells via the Impact of Triphenylamine-Based Inventive Organic Additives on Biodegradable Cellulose Polymer Gel Electrolytes. **Energy and Fuels**, v. 35, n. 5, p. 4273–4282, 2021.

Rani, J. L. E. A. et al. Correlation Study on Biopolymer-Blended Cobalt and Iodine Gel Electrolytes to Enhance the Efficiency of Natural Dye-Based DSSCs. **Energy and Fuels**, v. 35, n. 18, p. 15033–15044, 2021.

Raphael, E.; Jara, D. H.; Schiavon, M. A. Optimizing photovoltaic performance in CuInS₂ and CdS quantum dot-sensitized solar cells by using a agar-based gel polymer electrolyte. **RSC Advances**, v. 7, n. 11, p. 6492–6500, 2017.

Rasal, A. S. et al. Efficient quantum-dot-sensitized solar cells with improved stability using thixotropic polymer/nanoparticles-based gel electrolyte. **Materials Today Energy**, v. 19, 2021.

Reghunath, S.; Pinheiro, D.; Devi, S. A review of hierarchical nanostructures of TiO₂: Advances and applications. **Applied Surface Science Advances**, v. 3, p. 100063, 2021.

Rodrigues, A. A. M., Da Costa, R. R., Dos Santos, L. F., Silva, S. De M., De Britto, D., & De Lima, M. A. C. Properties and characterization of biodegradable films obtained from different starch sources. **Food Science and Technology (Brazil)**, v. 41, p. 476–482, 2021.

Roose, B., Pathak, S., Steiner, U. Doping of TiO₂ for sensitized solar cells. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 22, p. 8326–8349, 2015.

RUDHZIAH, S. et al. Biopolymer electrolytes based on blend of kappa-carrageenan and cellulose derivatives for potential application in dye sensitized solar cell. **Electrochimica Acta**, v. 175, p. 162–168, 2015.

Salado, M.; Lizundia, E. Advances, challenges, and environmental impacts in metal–air battery electrolytes. **Materials Today Energy**, v. 28, p. 101064, 2022.

Salavei, A.; Rimmaudo, I.; Piccinelli, F.; Romeo, A. Influence of CdTe thickness on structural and electrical properties of CdTe/CdS solar cells. **Thin Solid Films**, v. 535, p. 257–260, 2013.

Santra, P. K.; Kamat, P. V. Mn-doped quantum dot sensitized solar cells: A strategy to boost efficiency over 5%. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 134, p. 2508–2511, 2012.

Sasi, S.; Sajeev, A.; Sugunan, S. K.; Nair, P. R.; Mathew, S. Dye-Sensitized Solar Cells Based on a New Type of Non-Volatile Co (II)/Co (III) Electrolyte Delivering Higher Power Conversion Efficiency for Indoor Applications. **Micro Nanosyst**, v. 14, p. 77–82, 2022.

Selvanathan, V. et al. Organo soluble starch-cellulose binary polymer blend as a quasi-solid electrolyte in a dye-sensitized solar cell. **Polymers**, v. 12, n. 3, 2020.

Shah N., Shah A. A., Leung P. K., Khan S., Sun K., Zhu X., Liao Q. A Review of Third Generation Solar Cells. **Processes**, v. 11, n. 6, p. 1852, 2023.

Sharma, S.; Siwach, B.; Ghoshal, S. K.; Mohan, D. Dye sensitized solar cells: From genesis to recent drifts. **Renew. Sustain. Energy Ver**, v. 70, p. 529–537, 2017.

Shetty, s. K.; Nagaraj, h.; Ravi, m.; Saha, s. Insight into ion dynamics in a NaClO₄-doped polycaprolactone solid polymer electrolyte for solid-state batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2024.

Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of EFFiciency of P-N Junction Solar Cells. **Journal of Applied Physics**, v. 32, p. 510–519, 1961.

Singh, R. et al. Electrical, optical and electrophotochemical studies on agarose-based biopolymer electrolyte towards dye sensitized solar cell application. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 102, p. 214–219, 2017.

Skender, A.; Hadj-Ziane-Zafour, A.; Flahaut, E. Chemical functionalization of Xanthan gum for the dispersion of double-walled carbon nanotubes in water. **Carbon**, v. 62, p. 149–156, 2013.

Smith, C.; Binks, D. Multiple Exciton Generation in Colloidal Nanocrystals. **Nanomaterials**, v. 4, n. 1, p. 19–45, 2013.

Sogabe, T.; Shen, Q.; Yamaguchi, K. Recent progress on quantum dot solar cells: a review. **Journal of Photonics for Energy**, v. 6, n. 4, p. 040901, 2016.

Son, Y. J.; Kang, J. S.; Yoon, J.; Kim, J.; Jeong, J.; Kang, J.; Sung, Y.-E. Influence of TiO₂ Particle Size on Dye-Sensitized Solar Cells Employing an Organic Sensitizer and a Cobalt(III/II) Redox Electrolyte. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 13, p. 7051–7060, 2018.

Subramani, K.; Murugesan, G.; Nagaraj, K.; Sunmathi, D. Methods involved in the synthesis of selenium nanoparticles and their different applications – a review. **European Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences**, v. 6, n. 4, p. 189–194, 2019.

Sullivan, H.; Wang, B.; Jiang, L. Investigation of tropical plant-based natural dyes combination and adsorption optimization for natural dye-sensitized solar cell. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 41, n. 4, 2022.

Vitoreti, A. B. F. et al. Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. **Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 436–446, 2016.

Von HauFF, E. Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 18, p. 11329–11346, 2019.

Wang, D., Zheng, J., Wang, X., Gao, J., Kong, W., Cheng, C., & Xu, B. Improvement on the performance of perovskite solar cells by doctor-blade coating under ambient condition with hole-transporting material optimization. **Journal of Energy**, v. 38, 2019.

WANG, M. et al. Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 11, p. 9394–9401, 2012.

Wu, J.; Lan, Z.; Lin, J.; Huang, M.; Huang, Y.; Fan, L.; Wei, Y. Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. **Chem. Soc. Rev.**, v. 46, p. 5975–6023, 2017.

Wu, J.; Lan, Z.; Lin, J.; Huang, M.; Huang, Y.; Fan, L.; Wei, Y. Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. **Chem. Soc. Rev.**, v. 46, p. 5975–6023, 2017.

YANG, G. et al. Nickel- and cobalt-based electrocatalysts for dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 246, p. 1–19, 2017

Yeoh, M-E; Chan, K-Y. A review on semitransparent solar cells for real-life applications based on dye-sensitized technology. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 11, p. 354–361, 2012.

Yousif, E. I., Gadallah, M. G. E., & Sorour, A. M. Physico-chemical and rheological properties of modified corn starches and its effect on noodle quality. **Annals of Agricultural Sciences**, v. 57, n. 1, p. 19–27, 2012.

YU, J. et al. Quantum dot-sensitized solar cells with efficiency over 12% based on tetraethyl orthosilicate additive in polysulfide electrolyte. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 14124–14133, 2017.

Yusof, S. Z. et al. Gel electrolytes with I[−]/I₃[−] redox mediator based on methyl cellulose for dye-sensitized solar cells. **Optical Materials**, v. 79, p. 381–389, 2018.

Zhang, H.; Zhou, J.; Zang, X. F.; Hong, Y. P.; Chen, Z. E. An efficient strategy for designing high-performance DSSCs: Using the terminal auxiliary acceptor to improve electronic transitions. **Dye. Pigment.**, v. 206, p. 110642, 2022.

Zhao, F.; Guo, Y.; Wang, X.; Tao, J.; Jiang, J.; Hu, Z.; Chu, J. Enhanced performance of carbon-based planar CsPbBr₃ perovskite solar cells with room-temperature sputtered Nb₂O₅ electron transport layer. **Sol. Energy**, v. 191, p. 263–271, 2019.

Zheng, W.; Zhang, X. The improved performance of solar cells co-sensitized with CdS/Ag₂S quantum dots and N719 dye. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 886, 2021.

Zhou, H. et al. Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 219, n. 2–3, p. 188–194, 2011.

Zulkifli, A. M. et al. Electrochemical characteristics of phthaloyl chitosan based gel polymer electrolyte for dye sensitized solar cell application. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 15, p. 7434–7447, 2020.

ANEXOS

Anexo I - Otimização da sensibilização dos fotoaonodos com CdS

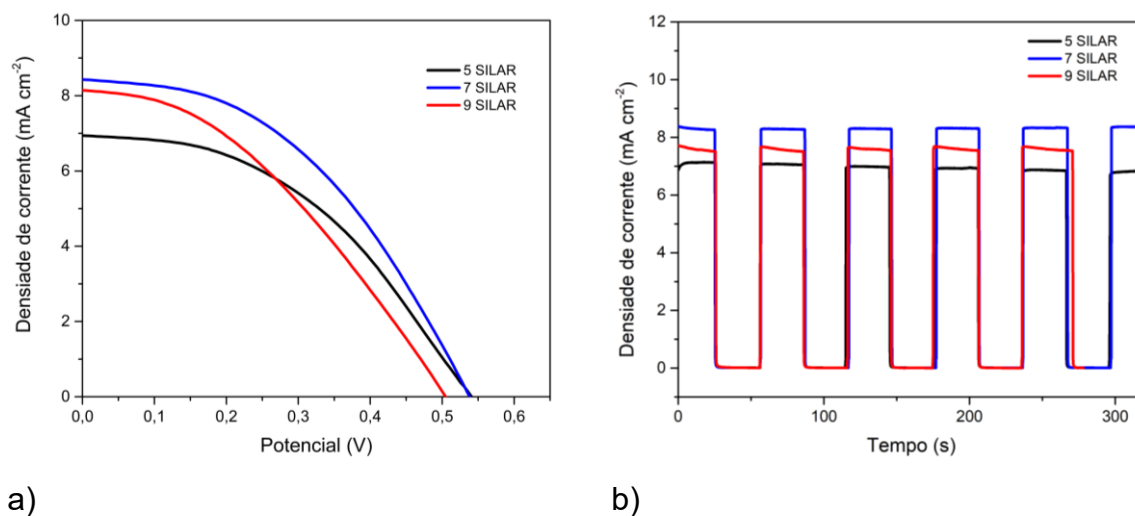
Os PQs possuem propriedades optoeletrônicas atrativas para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. Em um primeiro momento foi realizado o estudo de diferentes quantidades de ciclos SILAR com PQ de CdS, visando ajustar suas propriedades óticas. Este estudo foi uma forma de otimizar a célula e garantir a obtenção de um padrão para os estudos realizados. A ideia foi explorar ao máximo as propriedades dos PQs para potencializar a eficiência de conversão das QDSSCs (QDSSC)(Mohamed Mustakim et al., 2018).

Foram realizados diferentes ciclos de deposição SILAR de CdS (5, 7 e 9). Após as deposições SILAR de CdS, fez-se a deposição de único ciclo SILAR de ZnS. A Tabela 1 apresenta os parâmetros das células para diferentes ciclos de deposição. Como contra-eletrodo foi utilizado latão e como eletrólito o par redox de polissulfeto na concentração de 2 mol L⁻¹. A Figura 1(a, b) exibe as características das curvas I-V e a cronoamperometria on-off das células com diferentes ciclos SILAR.

Tabela 1 - Parâmetros fotovoltaicos das células solares de pontos quânticos de CdS com diferentes ciclos de SILAR

n° de ciclos	V _{oc} (V)	J _{sc} mA cm ⁻²	FF	η (%)
5	0,54	6,93	0,45	1,68
7	0,54	8,42	0,40	2,00
9	0,51	8,14	0,39	1,60

Figura 1 - Comportamento fotovoltaico de células de CdS com diferentes ciclos SILAR (a) curvas I-V e (b) cronoamperimetria on-off.



O desempenho ideal foi alcançado com os dispositivos fabricados usando 7 ciclos SILAR de CdS. Esses dispositivos registraram os maiores valores de densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), com 8,43 mA cm⁻², e uma eficiência de conversão de 2%. Curiosamente, o fator de preenchimento dessa célula (7 ciclos) foi numericamente inferior ao da célula de 5 ciclos, que, por sua vez, apresentou o menor J_{sc} entre as três condições estudadas.

O aumento dos ciclos SILAR além de 7 resultou em uma diminuição significativa de todos os parâmetros elétricos. Essa queda de desempenho sugere que ocorreu uma saturação no carregamento dos pontos quânticos. A saturação eleva a probabilidade de recombinação dos elétrons fotogerados, o que bloqueia a transferência de carga e, conseqüentemente, degrada o desempenho do dispositivo.

Já os resultados da cronoamperimetria on-off revelaram que os dispositivos fabricados possuem bom funcionamento na ativação e desativação do sistema, mantendo a corrente praticamente constante, e apresentou o melhor comportamento para a célula solar com 7 ciclos SILAR. A célula com 5 ciclos SILAR apresenta uma leve redução dos valores de correntes e com 9 ciclos a cinética de recombinação dos elétrons no eletrólito é comprometida (Parsi Benekohal et al., 2012).

Portanto, 7 ciclos SILAR de CdS foi o mais apropriado para continuidade dos estudos de desempenho das células solares, pois apresentou melhores resultados elétricos e estabilidade com o tempo do que os demais ciclos SILAR estudados. E os

resultados também serviram como referência do sistema para fins comparativos de modificações no eletrólito das células solares.

Anexo II - Estudos iniciais dos componentes empregados em Células Solares sensibilizadas por corantes.

No intuito de investigar os polímeros naturais para aplicações em dispositivos fotovoltaicos, fez-se um estudo preliminar das concentrações de KI e a atividade da platina nos materiais disponíveis. Foram utilizadas para esse estudo o corante a base de rutênio N3 e filme de camada ativa de TiO_2 . Foram realizadas curvas de I-V do disposto antes e depois da cronoamperometria. Os resultados e condições estudadas estão dispostos na Tabela 2 e na Figura 2 (a, b).

Tabela 2 - Otimização de parâmetros fotoeletroquímicos de células solares sensibilizadas por N3, em que é indicado os parâmetros antes e após cronoamperimetria on-off de 700s.

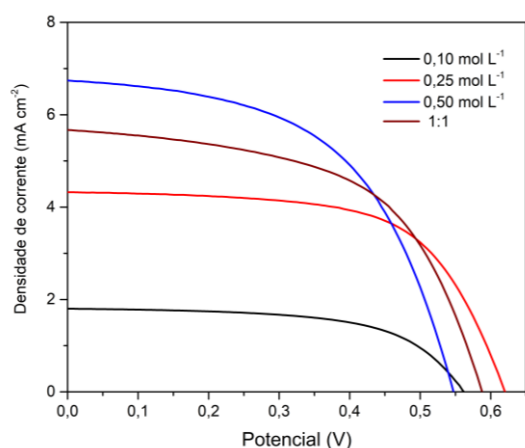
Fator estudado	J_{sc} mA cm ⁻²		V_{oc} (V)		FF		η (%)	
	Antes CA	Após CA	Antes CA	Após CA	Antes CA	Após CA	Antes CA	Após CA
0,10 mol L ⁻¹ KI	1,98	2,00	0,571	0,567	0,56	0,58	0,63	0,66
0,25 mol L ⁻¹ KI	4,22	4,14	0,610	0,603	0,63	0,63	1,61	1,57
0,50 mol L ⁻¹ KI	5,44	4,35	0,533	0,523	0,55	0,54	1,56	1,22
Pt (1/1 Isopropílico:água) em 0,25 mol L ⁻¹ KI	5,20	4,76	0,57	0,56	0,57	0,58	1,70	1,56

A concentração de KI no eletrólito de iodolito foi otimizada para tê-la como base para os demais estudos das células envolvendo corantes como sensibilizadores. Na tabela 5, a estabilidade do dispositivo, após cronoamperimetria por 700s, teve melhor resposta na concentração de 0,1mol L⁻¹ KI, para praticamente todos os parâmetros. Mas sua eficiência de conversão é numericamente inferior as demais concentrações. A concentração de 0,25 mol L⁻¹ KI demonstrou maior estabilidade tanto na eficiência quanto na análise geral dos parâmetros. Em comparação à concentração de 0,50mol L⁻¹ KI, os resultados de eficiência estiveram próximos. Vale destacar, que na

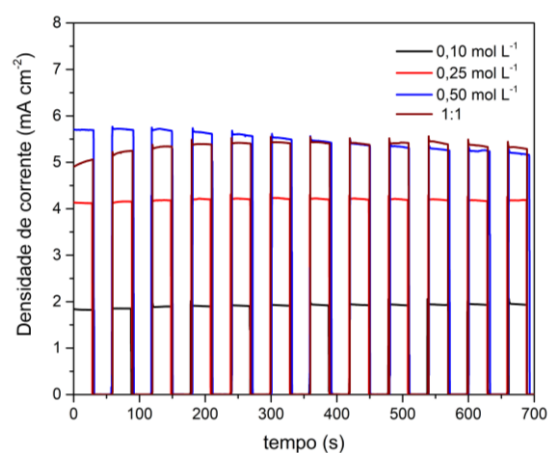
concentração de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ KI, o potencial da célula atingiu maior valor dentro do estudo. Por isso, a concentração de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ KI foi adotada para os estudos em células sensibilizadas por corantes.

Aproveitou-se para investigar a composição de solvente no preparo do contra-eletrodo de platina. Fazendo a proporção 1/1 com álcool isopropílico e água, o dispositivo teve melhoras na densidade de corrente, mas apresentou grandes perdas na estabilidade e na eficiência final do dispositivo. Ocorreu, principalmente, diminuição do fator de preenchimento da curva e nos valores de potencial, o que é justificado pelas maiores recombinações na célula e excesso de cargas no TiO_2 , respectivamente.

Figura 2 -Comportamento fotovoltaico de células sensibilizadas por corante de N3 com diferentes concentrações de KI e contra-eletrodo de platina 1:1 (água/álcool isopropílico) em (a) curvas I-V e (b) cronoamperimetria on-off.



a)



b)