



Recebido em: 18/05/2024.

Aceito em: 21/06/2024.

Revista SODEBRAS – Volume 19

Nº 221 – MAIO/ JUNHO - 2024

PRODUÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE $TiO_2:Nb$ SENSIBILIZADAS COM CORANTES NATURAIS

SOLAR CELLS PRODUCTION USING $TiO_2: Nb$ AND SENSITIZED WITH NATURAL DYES

Marcel Ricardo Nogueira de Oliveira ¹

Julianno Pizzano Ayoub ²

Gideã Taques Tractz ³

André Lazarin Gallina ⁴

Paulo Rogério Pinto Rodrigues ⁵

Resumo - Células solares sensibilizadas por corantes (CSSC) são geradas pela combinação de um semicondutor e um corante fotossensível. Com intuito de aumentar a eficiência desse sistema, é possível empregar uma mistura de óxidos. Corantes provenientes de fontes naturais também são úteis para desenvolver sistemas de baixo custo. O propósito deste estudo é fabricar e analisar CSSC utilizando titânio (Ti) e nióbio (Nb) sensibilizados pelos corantes extraídos da *Capsicum Anuum* e da *Curcuma Longa*. Foram realizadas medições eletroquímicas, incluindo curvas j-V (corrente-tensão), fotocronoamperometria (j-t) e potencial de circuito aberto (Eca). Os resultados da síntese do óxido indicaram que é viável gerar partículas de Ti/Nb com alta cristalinidade utilizando a metodologia Pechini, resultando em uma mescla rutilo e anatase. As análises eletroquímicas revelaram um aumento de 25% na eficiência das células ao utilizar o corante da *Curcuma longa* e de 12% ao empregar o corante da *Capsicum Anuum*, com a inclusão de nióbio.

Palavras-chave: CSSC. Dispositivo Fotovoltaico. Eletroquímica. Bioenergia.

Abstract - Dye-sensitized solar cells (CSSC) are generated by combining a semiconductor and a photosensitive dye. To optimize the photovoltaic conversion efficiency of this system, it is possible to employ a mixture of oxides. Dyes from natural sources are also useful for developing low-cost systems. The purpose of this study is to manufacture and analyze CSSC using titanium (Ti) and niobium (Nb) sensitized by dyes extracted from *Capsicum Anuum* and *Curcuma Longa*. Electrochemical measurements will be carried out, including j-V

¹Mestrando em Bioenergia na Universidade Estadual do Centro-Oeste. Contato: eng.mdeoliveira@gmail.com.

²Mestre em Bioenergia pela Universidade Estadual do Centro-Oeste. Contato: juliannopa@hotmail.com.

³Doutor em Química Aplicada pela Universidade Estadual do Centro-Oeste. Contato: gideatractz@ufpr.edu.br.

⁴Doutor em Química pela Universidade Estadual do Centro-Oeste. Contato: andregallina@unicentro.br

⁵Doutor em Química (Físico-Química) pela Universidade de São Paulo. Contato: prprodrigues@unicentro.br.

curves (current-voltage), photochronoamperometry (j-t) and open circuit potential (E_{ca}). The partial results of the oxide synthesis indicated that it is feasible to produce Ti/Nb particles with high crystallinity using the Pechini methodology, resulting in a mixture of rutile and anatase phases. Electrochemical analyzes revealed a 25% increase in cell efficiency when using the Curcuma longa dye and a 12% increase when using the Capsicum Anuum dye, with the inclusion of niobium.

Keywords: *DSSC. Photovoltaic Device. Electrochemical Measurements. Bioenergy.*

I. INTRODUÇÃO

Objetivando mitigar a emissão de gases prejudiciais ao meio ambiente, surgem abordagens alternativas com alto potencial para atender à crescente necessidade de energia global. Entre essas soluções, destaca-se o desenvolvimento de células solares, que têm a capacidade de transformar a luz solar em eletricidade (Grätzel, 2001).

As células solares sensibilizadas por corante (CSSC) são fabricadas utilizando um semicondutor de óxido e um corante fotossensível que se adsorve em sua superfície. Quando a luz solar atinge o dispositivo, os elétrons do corante são transferidos para a banda de condução do semicondutor. Esses elétrons então fluem através de um circuito externo, gerando uma corrente elétrica utilizável. O circuito é completado com a presença de um contraeletrodo, que recebe esses elétrons, e de um eletrólito que facilita o transporte de cargas, oxidando as espécies reduzidas e reduzindo as espécies oxidadas (Grätzel, 2001; Tractz, 2022). As pesquisas existentes evidenciam a utilização de metabólitos secundários, tais como antocianinas e curcuminas, nesses sistemas fotovoltaicos. No entanto, isso resulta na fabricação de células solares com uma eficiência menor em comparação com a utilização dos corantes rutenados (Tractz, 2022). Os processos que governam o funcionamento do dispositivo são denominados fotoexcitação, injeção, transporte, difusão e regeneração. Entretanto, reações de recombinação podem interferir no fluxo dos elétrons e reduzir a eficiência da conversão de energia fotovoltaica. Por esse motivo, são empregadas novas metodologias que visam reduzir as reações de recombinação, aumentando assim o potencial de eficiência da célula.

A introdução de novos óxidos, que possam criar uma barreira energética na interface óxido/corante/eletrólito, representa uma estratégia viável para evitar a recombinação das cargas. (Tractz, 2022). Vários óxidos podem ser utilizados com este intuito, como o CeO, ZnO, Nb₂O₅, entre outros. O nióbio possui diversos estados de oxidação, e seus óxidos estão presentes em diversas estequiometrias, o que abre um amplo leque de possibilidades de produção e aplicação. O Nb₂O₅, por ser estável, gap adequado e demais parâmetros foto-eletródicos, é viável para utilização nesses sistemas de terceira geração (Carvalho; Calvete, 2010; Bronzati; Neto, 2008; Lavras-MG, 2008; Aneel, 2005).

Células solares sensibilizadas por corante teve sua origem na descoberta de Michael Gratzel em 1991. Ele observou que um óxido semicondutor mesoporoso, ao ser sensibilizado por um corante com alto coeficiente de extinção molar, exibia propriedades de fotossensibilidade e transporte de cargas (O'Regan; Grätzel, 1991). A estrutura da célula consiste em um óxido semicondutor altamente poroso e um corante fotossensível depositados sobre um filme condutor. Além disso, é essencial ter um contraeletrodo, frequentemente feito de platina eletrodepositada, e um eletrólito que desempenha o papel de mediador de cargas, isto é, oxidando as espécies reduzidas e reduzindo as espécies oxidadas por meio de processos difusionais.

O corante tem uma função essencial ao fornecer os elétrons que fluem pelo circuito interno, provendo energia e, a partir de uma análise do estado da arte no que se refere ao uso de corantes, percebeu-se que a aplicação de uma mistura de óxidos, com o intuito de reduzir a reação de recombinação e aumentar os parâmetros fotoeletroquímicos da célula portanto é uma opção viável.

II. OBJETIVO

O propósito deste estudo é fabricar e analisar CSSC utilizando titânio (Ti) e nióbio (Nb) sensibilizados pelos corantes extraídos da *Capsicum Anuum* e da *Curcuma Longa*.

III. METODOLOGIA

As partículas de TiO_2 foram sintetizadas com a inclusão de 5% em massa de Nb. Para isso, empregou-se a técnica Pechini, na qual ácido cítrico foi dissolvido em etileno glicol sob agitação até atingir 70°C . Em seguida, adicionou-se isopropóxido de titânio, complexo amoniacal e nióbio até alcançar 100°C de temperatura (Viomar, 2019).

Em seguida o polímero formado foi calcinado até temperatura de 400°C , desaglomerado com auxílio de um pistilo, calcinado novamente até uma temperatura de 550°C .

A pasta de TiO_2 aquosa foi preparada de acordo com a metodologia descrita por Paurussulo (2013), utilizando-se 3g do óxido sintetizado, 0,1 mL de acetil acetona, 0,1mL de Triton X, 1 mL de polietileno glicol 200 e 4 mL de água bidestilada (Parussulo, 2013).

A pasta foi depositada sob substrato condutor FTO (Óxido de estanho dopado com flúor- Sigma Aldrich®), via Doctor Blading, sinterizada a 450°C por 30 minutos e depois impregnada por imersão em 25 mL da solução dos corantes por 12 horas (Tractz *et al.*, 2018; Mennig *et al.*, 2004).

Montou-se o dispositivo em FTO/Óxido semiconductor/Corante) e cátodo (contra eletrodo).

Como contra eletrodo utilizou-se de Platina depositada sob FTO ($\sim 7\Omega \text{ sq}^{-1}$) produzida por eletrodeposição, em célula composta de 3 eletrodos: eletrodo de trabalho, o de vidro FTO, o eletrodo de referência um prata cloreto de prata (Ag/AgCl) e como contra eletrodo uma placa de platina. A solução eletrolítica de K_2PtCl_6 $1.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvida em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl foi empregada. Foram realizados quatro ciclos com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} vs (Ag/AgCl) de $E = -0,5\text{V}$ a $E = 0,5 \text{ V}$.

A junção do ânodo e do cátodo da célula deu-se com um eletrólito a base de iodo, consistindo de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de tercbutil piridina, $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de iodeto de tetrabutílamônio, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de iodeto de lítio e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de iodo ressublimado, solubilizado em metoxipropionitrila (Parussulo, 2013).

A verificação da faixa de absorção dos corantes foi realizada por Espectroscopia na região do UV-Vis em um espectrofotômetro UV-Vis 320G Gehaka com feixe duplo, em uma faixa de 320 a 800 nm.

Em seguida foram realizadas medidas eletroquímicas que permitiram uma análise abrangente de todos os parâmetros fotoeletroquímicos dos sistemas. Essas medidas foram conduzidas utilizando o Potenciostato Zahner® em conjunto com uma lâmpada de Xenônio, além do potenciostato da Autolab® com lâmpadas de LED de diferentes comprimentos de onda. As técnicas eletroquímicas empregadas, juntamente com suas funções correspondentes, são detalhadas a seguir.

- Potencial de circuito aberto: Determinação do potencial de circuito aberto e do tempo necessário para estabilidade dos parâmetros eletroquímicos.

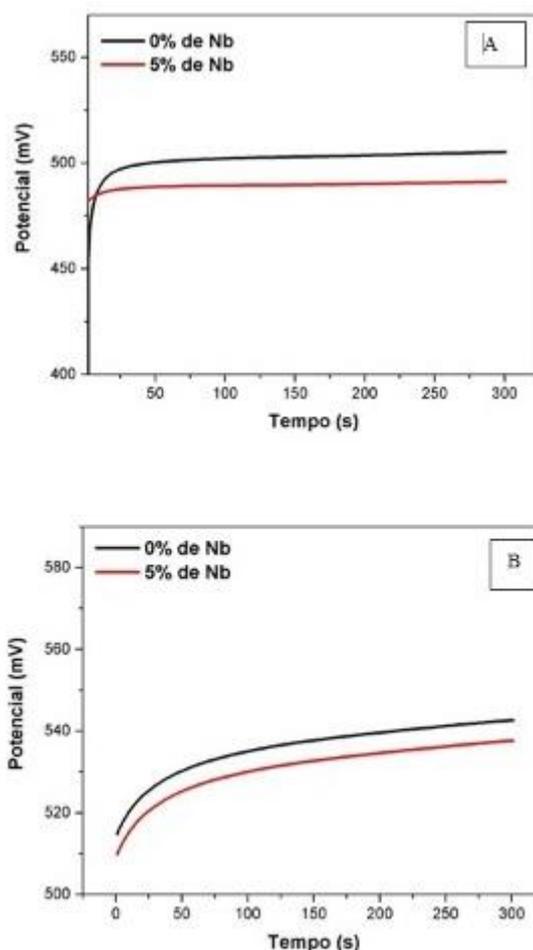
- Curvas j-V: Cálculo da eficiência em conversão de energia solar em energia elétrica, empregando-se a Equação 1 e a determinação dos parâmetros fotoeletroquímicos da célula. Onde j representa a densidade de foto-corrente, E_{ca} o potencial de circuito aberto, FF o fator de forma e P_{in} a potência incidente.
- Foto-cronoamperometria: Verificação da estabilidade de todos os dispositivos e determinação da densidade de foto-corrente (j).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para avaliar a eficácia das partículas em um sistema solar, a célula fotovoltaica foi configurada com sensibilização utilizando corantes de açafrão e páprica, e os resultados estão apresentados abaixo.

Na Figura 1 é demonstrado os gráficos de potencial de circuito aberto, para os sistemas analisados.

Figura 1 - Potencial de circuito aberto para os sistemas de TiO_2 e $TiO_2:Nb$ sensibilizados com açafrão em A e páprica em B.

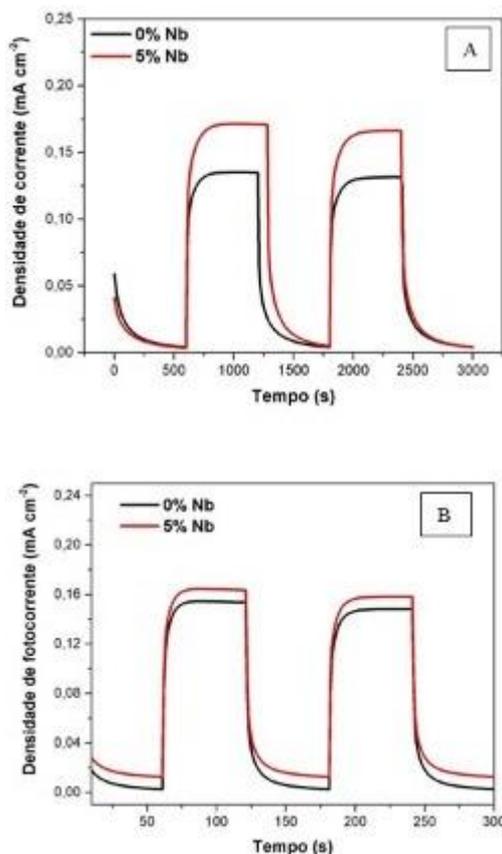


Fonte: Autor (2022).

Ambas as células demonstraram uma diminuição nos valores de potencial quando o nióbio foi empregado. Isso se deve ao fato de que o nióbio é capaz de criar estados abaixo da banda de condução do TiO_2 (Zhang *et al.*, 2015). Como o potencial de uma célula é determinado pela diferença entre o potencial redox do eletrólito e o potencial da banda de condução, a adição de nióbio reduz o potencial de circuito aberto

da célula. No entanto, isso tende a ter um impacto positivo na injeção de elétrons e nos valores de fotocorrente obtidos Lü *et al.* (2010). O valor máximo de potencial registrado foi de aproximadamente 540 V, quando o corante extraído da páprica foi utilizado. Para verificar a formação da corrente elétrica, as medidas de foto-cronoamperometria foram realizados e encontram-se disponíveis na Figura 2.

Figura 2 - Foto-cronoamperometria para os sistemas de TiO₂ e TiO₂:Nb sensibilizados com açafrão em A e páprica em B.



Fonte: Autor (2022).

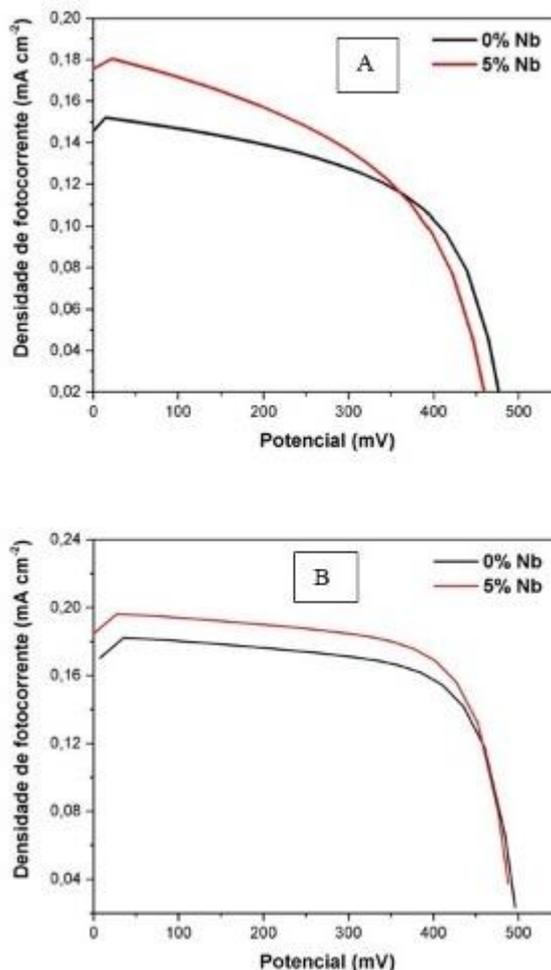
A análise da Figura 2 revela que houve uma resposta sensível à luz, e queda nos valores de corrente quando a luz foi interrompida, confirmando a ausência de injeção de carga na ausência de incidência solar, uma característica típica de sistemas fotovoltaicos TRACTZ *et al.* (2021).

Além disso, observa-se nas curvas fotocronoamperométricas que a presença de nióbio aumentou a injeção de elétrons, resultando em valores mais elevados de corrente em ambas as células contendo Nb. Explicações plausíveis para esse comportamento incluem a criação de estados abaixo da banda de condução que podem influenciar na injeção eletrônica e evitar a recombinação (Gonçalves *et al.*, 2006; Gonçalves *et al.*, 2008), bem como a quantidade de corante adsorvido, já que o nióbio pode afetar significativamente a área ativa do filme para uma melhor absorção de corante.

Os valores mais elevados de fotocorrente também sugerem uma redução nas reações de recombinação e uma maximização das reações de coleta HAGFELDT *et al.* (2010). Há a sugestão de que esses estados criados atuem como uma barreira energética, impedindo que os elétrons reajam com o eletrólito oxidado VIOMAR *et al.* (2016). Assim, a utilização do nióbio, nas condições testadas, parece aumentar a

eficiência de conversão fotovoltaica do dispositivo produzido com corantes naturais. O aumento nos valores de corrente com ambos os corantes pode, por conseguinte, afetar os valores de eficiência em fotoconversão. Para avaliar esse desempenho, as curvas j-E foram realizadas e estão representadas na Figura 3, juntamente com os respectivos parâmetros foto-eletródicos na Tabela.

Figura 3 A-B - Curvas j-E para os sistemas de TiO₂ e TiO₂:Nb sensibilizados com açafrão em A e páprica em B



Fonte: Autor (2022)

Tabela 1 – Parâmetros foto-eletródicos para os sistemas de TiO₂ e TiO₂: Nb sensibilizados com açafrão em A e páprica em B.

	$E_{CA}(mV)$	$J (mA cm^{-2})$	FF	$\eta \times 10^{-3}(\%)$
TiO₂ Açafrão	0,463	0,1404	0,494	32,11
TiO₂Nb Açafrão	0,438	0,1894	0,485	40,23
TiO₂ Páprica	0,599	0,1712	0,582	59,68
TiO₂:Nb Páprica	0,577	0,2036	0,569	66,84

Verifica-se na Tabela 1, que os sistemas que incorporaram nióbio demonstraram um incremento de eficiência tanto para o açafrão ($32,11 \times 10^{-3}$ para $40,23 \times 10^{-3}$), quanto para a páprica, com a inserção de Nb no filme ($59,68 \times 10^{-3}$ para $66,84 \times 10^{-3}$). Este aumento nos valores de η , isso ocorre devido à melhoria das correntes observadas

quando o nióbio foi utilizado. Nas células que empregaram os dois corantes, foi observado um aumento nos valores de corrente, o que indica uma melhoria na adsorção do corante e/ou na injeção/transporte dos elétrons.

A inclusão de um dopante no filme condutor de elétrons, ou mesmo apenas sua combinação, tem o potencial de introduzir novos estados energéticos na banda de condução e na banda de valência. Esses estados podem mitigar a recombinação de elétrons e fortalecer o sistema. No entanto, essa hipótese precisa ser investigada detalhadamente para uma compreensão completa (Tractz, 2022).

Os baixos índices de eficiência, quando comparados aos corantes utilizados atualmente em módulos de grande escala, são atribuídos à sua baixa capacidade de absorção no espectro eletromagnético, em contraste com o N719, que abrange até mesmo regiões do infravermelho. A falta de grupos cromóforos e auxocromos eficazes (-COOH, -COH, -SCN etc), que também influenciam na coordenação do corante na superfície do óxido para uma injeção efetiva de elétrons, pode ser uma das razões para os resultados encontrados, embora exijam uma análise orgânica mais aprofundada (Maestrin *et al.*, 2009; Sanjay *et al.*, 2019).

Apesar da eficiência relativamente baixa em comparação com os sistemas fotovoltaicos atualmente distribuídos e comercializados, do ponto de vista econômico, essa abordagem pode ser considerada viável. Os resíduos de alimentos (cascas, frutas etc.), em conjunto com a busca e pesquisa por um futuro sustentável, podem impulsionar as propriedades desses materiais em um futuro próximo.

V. CONCLUSÃO

É viável obter partículas de óxidos semicondutores contendo titânio (Ti) e nióbio (Nb) com alta cristalinidade utilizando a metodologia Pechini. A adição de aproximadamente 5% de Nb durante a síntese de TiO_2 por meio da metodologia Pechini resulta na formação de TiO_2 com uma mistura de fases anatase e rutilo. O Nb aumenta o tamanho do raio das partículas devido à formação de um grande número de aglomerados, conforme esperado na aplicação da metodologia Pechini. Após a adição de 5% de nióbio, foi observada uma redução no intervalo de energia do óxido, de 3,17 eV para 3,14 eV, o que se acredita estar relacionada à criação de novos estados abaixo da banda de condução.

Os sistemas fabricados mostraram reatividade à luz, como foi percebido pela diminuição tanto na corrente quanto no potencial quando a luz foi bloqueada. Os resultados fotoeletroquímicos sugerem que a célula solar sensibilizada com o corante proveniente da páprica exibiu uma eficiência de conversão fotovoltaica superior àquela obtida com o corante derivado do açafrão. A baixa eficiência observada foi atribuída à falta de grupos cromóforos e auxocromos eficazes.

VI. REFERÊNCIAS

- ANEEL [Agência Nacional de energia Elétrica] (2005) Energia Solar. Atlas Energ. Elétrica do Bras., 243. Células Solares Sensibilizadas Por Pontos Quânticos. Quim. Nova, 40 (4), 436–44.
- BRONZATI, F.L.; NETO, A.I. (2008) Matrizes energéticas no Brasil: cenário 2010-2030. XXVIII Encontro Nac. Eng. Produção, 1–15.
- CARVALHO, E.F.A.; CALVETE, M.J.F. (2010) Solar energy: past, present... a whole future. Rev. Virtual Quim., 2 (Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 192–203.

- GONÇALVES, A.D.S.; ANTONIO, S.; LIMA, M. DE; DAVOLOS, M.R.; PAIVA-SANTOS, C.D.O. (2006) The effects of ZnGa₂O₄ formation on structural and optical properties of ZnO: Ga powders. *J. Solid State Chem.*, 179, 1330–1334.
- GONÇALVES, A.S.; NOGUEIRA, A.F.; DAVOLOS, M.R.; MASAKI, N.; YANAGIDA, S.; ANTÔNIO, S.G.; CARLOS, O. (2008) Ga-Modified Nanostructured ZnO: Characterization and Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Mater. Sci. Forum*, 593, 13–17.
- GRÄTZEL, M. (2009) Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Acc. Chem. Res.*, 42 (11), 1788–1798.
- GRÄTZEL, M. (2001) Photoelectrochemical cells. *Nat.* 2001 4146861, 414 (6861), 338–344.
- HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. (2010) ChemReview_Hagfeldt.pdf. 6595–6663.
- LAVRAS-MG, U.F.D.E. (2007) Uso da energia solar para geração de eletricidade e para aquecimento de água.
- LÜ, X.; MOU, X.; WU, J.; ZHANG, D.; ZHANG, L.; HUANG, F.; XU, F.; HUANG, S. (2010) Improved-Performance Dye-Sensitized solar cells using Nb-Doped TiO₂ electrodes: Efficient electron Injection and transfer. *Adv. Funct. Mater.*, 20 (3), 509–515.
- MAESTRIN, A.P.J.; NERI, C.R.; DE OLIVEIRA, K.T.; IAMAMOTO, O.A.S.E.Y. (2009) Extração e purificação de clorofila a, da alga spirulina maxima: um experimento para os cursos de química. *Quim. Nova*, 32 (6), 1670–1672.
- MENNIG, M.; SCHMIDT, H.; BERNI, A. (2004) Doctor Blade. *Sol-Gel Technol. Glas. Prod. Users*, 89–92.
- O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. (1991) A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737–740.
- PARUSSULO, A.L.A. (2013) Conceitos supramoleculares e morfologia interfacial em células solares de TiO₂.
- SANJAY, P.; ISAIVANI, I.; DEEPA, K.; MADHAVAN, J.; SENTHIL, S. (2019) The preparation of dye sensitized solar cells using natural dyes extracted from *Phytolacca icosandra* and *Phyllanthus reticulatus* with ZnO as photoanode. *Mater. Lett.*, 244, 142–146.
- TRACTZ, G.T.; MAIA, G.A.R.; DIAS, B.V.; BANCZEK, E.D.P.; MOLINARES, M.A.; DA CUNHA, M.T.; RODRIGUES, P.R.P. (2018) Influence of deposition methodology and heating treatment on dye sensitized solar cell with natural extract. *Orbital*, 10 (3).
- TRACTZ, G.T.; STACIAKI, F.; ANTUNES, S.R.M.; BANCZEK, E.P.; DA CUNHA, M.T.; RODRIGUES, P.R.P. (2021) Nb₂O₅ synthesis and characterization by Pechini method to the application as electron transport material in a solar device. *Sol. Energy*, 216 (January), 1–6.
- TRACTZ, G.T. (2022) Óxidos de TiO₂ dopados com Nb: Síntese e aplicação em células solares de terceira geração.
- VIOMAR, A.; MAIA, G.A.R.; SCREMIN, F.R.; KHALIL, N.M.; DA CUNHA, M.T.; ANTUNES, A.C.; RODRIGUES, P.R.P. (2016) Influência do Método de Obtenção de

Partículas de Nb₂O₅ Empregadas em Células Solares Sensibilizadas por Corante Compostas de TiO₂/Nb₂O₅. Rev. Virtual Quim., 8 (3), 889–900.

VIOMAR, A. (2019) Desenvolvimento e Caracterização de Célula Solar Sensibilizada por Corantes Composta De TiO₂ e Nb₂O₅.

VII. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPQ, CAPES, FINEP E A UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE DO PARANÁ.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior-Brasil (Capes) código de financiamento 001.

VIII. COPYRIGHT

Direitos autorais: Os autores são os únicos responsáveis pelo material incluído no artigo.