

Artigo

Estudo de Células Solares Híbridas de TiO₂ com Corantes Naturais

Tractz, G. T.; Maia, G. A. R.; Dias, B. V.; Banczek, E. P.; Cunha, M. T.; Rodrigues, P. R. P.*

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (4), 1074-1086. Data de publicação na Web: 6 de agosto de 2018

<http://rvq.s bq.org.br>

Study of TiO₂ Hybrid Solar Cells with Natural Dyes

Abstract: Dye-sensitized solar cells (DSSC's) are devices that can convert sunlight to energy and have in composition a semiconductor oxide and a suitable photosensitizer. Due to the high cost, the research for new materials applied in solar cells arouses great interest. This work aims to study hybrid solar cells of FTO/TiO₂/dye interface, produced with different low cost natural photosensitizers, extracted in acidified ethanoic solution of different natural products: plum, grape, urucum and eggplant. The techniques of characterization used were: UV-VIS Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Open Circuit Potential as function of time (V_{oc}), Photocronoamperometry curves (PCA) and Photocurrent Density Curves as function of Potential (j -V). The dyes tested in the DSSC presented the character of photosensitivity, with the adsorption in TiO₂ films and the maximum absorption on the visible region. The DSSC with the best photovoltaic parameters was using the dye extracted from the plum, generating a solar cell with $\eta = 0.12 \pm 0.03\%$, $V_{oc} = 572 \pm 12$ mV, $FF = 0.57 \pm 0.01$ and $j_{sc} = 0.40 \pm 0.09$ mA cm⁻².

Keywords: Sustentability; DSSC; Gratzel Cell.

Resumo

Células solares sensibilizadas por corante (CSSC) são dispositivos que aproveitam a luz do sol para gerar energia e possuem na composição um óxido semiconductor e um fotossensibilizador adequado. Devido ao custo elevado, a pesquisa por novos materiais aplicados nas células solares desperta grande interesse. Este trabalho tem como objetivo estudar células solares híbridas de interface FTO/TiO₂/corante produzidas com diferentes fotossensibilizadores naturais de baixo custo, extraídos em solução etanoica acidificada, de diferentes produtos naturais: ameixa, uva, urucum e berinjela. As técnicas de caracterização utilizadas foram: Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF), medidas do Potencial de Circuito Aberto em função do tempo (E_{ca}), curvas Fotocronoamperométricas (FCA) e Curvas de Densidade de Fotocorrente em função do Potencial (j -E). Os corantes testados nas CSSC apresentaram caráter de fotossensibilidade, com adsorção nos filmes de TiO₂ e absorção máxima na região do visível. A CSSC com melhores parâmetros fotovoltáicos foi empregando-se o corante extraído da ameixa, gerando uma célula solar com $\eta = 0,12 \pm 0,03$, $E_{ca} = 572 \pm 12$ mV, $FF = 0,57 \pm 0,01$ e $j_{cc} = 0,40 \pm 0,09$ mA cm⁻².

Palavras-chave: Sustentabilidade; CSSC; Célula de Gratzel.

* Universidade Estadual do Centro Oeste, Departamento de Química, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, n°03, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

 prprodriues@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20180075](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180075)

Estudo de Células Solares Híbridas de TiO₂ com Corantes Naturais

Gideã T. Tractz, Guilherme A. R. Maia, Bianca V. Dias, Everson do P. Banczek, Maico T. da Cunha, Paulo Rogério P. Rodrigues*

Universidade Estadual do Centro Oeste, Departamento de Química, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, nº03, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

* prprodrigues@gmail.com

Recebido em 12 de abril de 2018. Aceito para publicação em 1 de agosto de 2018

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação e montagem da célula

2.2. Caracterização do corante

2.3. Caracterização eletroquímica

3. Resultados e Discussão

3.1. Espectroscopia UV VIS

3.1. Espectroscopia infravermelho

3.3. Medida do potencial de circuito aberto em função tempo

3.4. Fotocronoamperometria

3.5. Densidade de fotocorrente em função do potencial

4. Conclusões

1. Introdução

Nas últimas décadas, a sociedade humana se deparou com uma crise energética, o que acarretou em novos meios de aproveitamento de energia. Dentre as várias classes de dispositivos fotovoltaicos sendo estudados, com propósito de reduzir a emissão de gases poluentes e suprir a demanda energética

mundial, os sistemas solares híbridos são uma alternativa promissora para o aproveitamento de energia solar.¹ Células solares sensibilizadas por corante (CSSC), descobertas por Michael Gratzel e divulgadas no ano de 1991,² são baseadas no uso de um óxido semiconductor de elevada porosidade, sendo nele impregnado um material fotossensível (S), capaz de absorver energia, gerando um fluxo de elétrons, como apresentado na Figura 1.^{3,4}

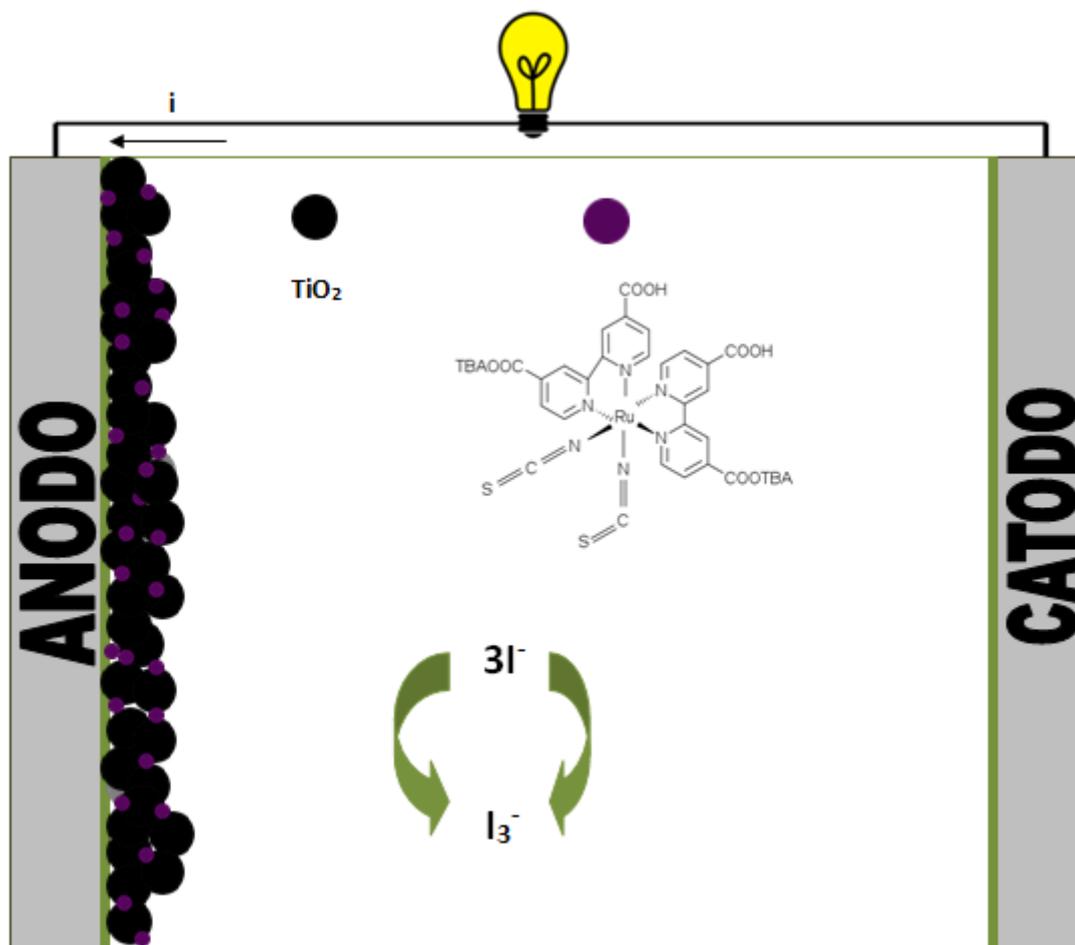
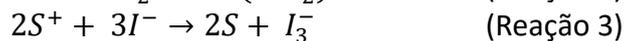
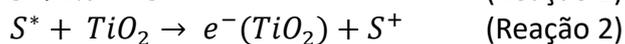


Figura 1. Esquema de funcionamento de uma CSSC com corante Di- tetrabutilamônio cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil-4,4' dicarboxilato) rutênio (II) conhecido comercialmente como N719²⁻⁴

O anodo é composto por TiO_2 e o corante e, são responsáveis por fornecerem os elétrons para o circuito externo.⁵ O cátodo por sua vez recebe esses elétrons, fechando o circuito. A célula é montada pela junção do catodo e do anodo, tendo na composição um

intermediador de cargas ($I_3^-/3I^-$) responsável por realizar o transporte dos elétrons nas interfaces do dispositivo. As principais reações que regem o sistema são descritas nas Reações 1-4.^{6,7}



Os fotossensibilizadores mais utilizados na fabricação de dispositivos fotovoltaicos e que apresentam maiores valores de eficiência energética são os sintéticos, com base em rutênio, como o N719

(estrutura química disponível na Figura 1).⁸ Estes, porém apresentam um custo elevado, o que faz com que seja necessário a pesquisa e o desenvolvimento de novos corantes

capazes de serem aplicados nestes dispositivos.

Corantes extraídos de produtos naturais apresentam uma eficiência inferior em aproveitamento energético, quando comparada aos corantes comerciais, visto que estes apresentam uma menor região de absorção no espectro eletromagnético, com baixa capacidade de ancoragem na superfície do óxido, entre outros fatores,⁹⁻¹¹ porém podem ser utilizados nestes dispositivos fotovoltaicos.⁹ A presença de metabólitos secundários, como taninos, antocianinas e outros flavonoides em geral, fornecem a fotossensibilidade para esses materiais, o que comprova que diferentes produtos, podem apresentar distintas capacidades de absorção energética quando aplicados em dispositivos solares.¹⁰

Este trabalho tem como objetivo caracterizar células solares produzidas com TiO₂ e diferentes frutos ricos em antocianinas, determinando assim, qual material é mais promissor para o desenvolvimento de

sistemas solares híbridos.

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação da célula

A pasta de TiO₂ foi preparada por uma mistura de 3 g de TiO₂ anatase (Sigma Aldrich), 0,1 mL de acetil acetona (VETEC), 0,1 mL triton x (VETEC), 1 mL de polietileno glicol 200 (VETEC) e 4 mL de água deionizada, seguida de maceração por 30 minutos.¹² A deposição foi feita sob substrato vítreo condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO ~ 7Ω sq⁻¹) via *Doctor Blading*.¹³ Os filmes de TiO₂ depositados foram calcinados a 450 °C por 30 minutos e submetidos à imersão por 24 horas em diferentes soluções de corantes naturais extraídos sob solução etanoica (ANIDROL) (70%) acidificada em ácido cítrico (NEON) (pH= 3).¹⁴ Os corantes naturais foram extraídos da ameixa, urucum, berinjela e uva (Figura 2).

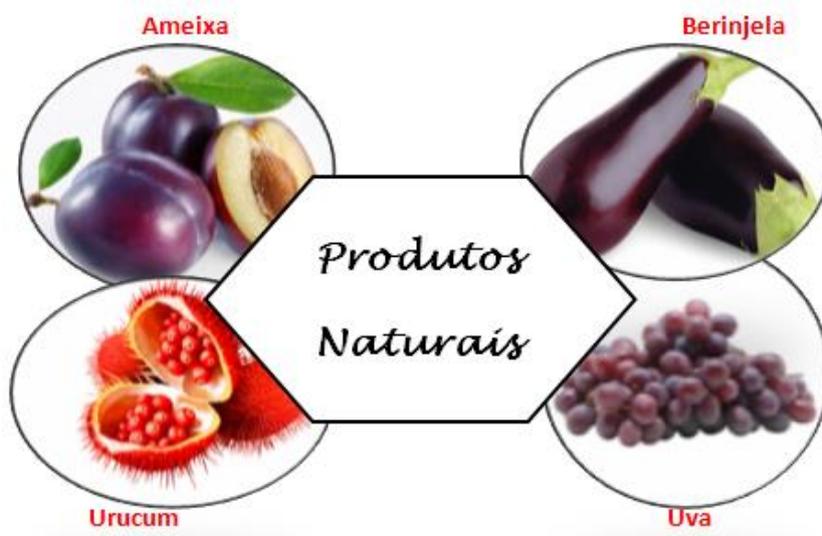


Figura 2. Matérias - primas utilizadas como fonte de corante

A célula foi montada em formato sanduíche do fotoanodo (FTO/TiO₂, corante) e do catodo (FTO/Pt), com área ativa de 0,2 cm² e com intermediador de cargas contendo par redox I⁻/I₃⁻.^{12,13,15} Para a preparação do contra eletrodo, foi utilizado platina eletrodepositada sob FTO, via voltametria cíclica.

2.2. Caracterização do Corante

Foram realizadas medidas absorptivas do corante a fim de se determinar em quais comprimentos de onda ocorre a absorção e se há presença de alguma banda característica da presença das antocianinas, na estrutura do material. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro UV-VIS 320G Gehaka com feixe duplo, em uma faixa de 320 a 800 nm, com temperatura de 25 °C.

O filme produzido foi caracterizado utilizando a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, a fim de verificar se há presença do corante adsorvido na superfície do TiO₂. Para análise foi utilizado o equipamento Agilent Technologies, modelo Cary 600 FTIR, com faixa espectral de 400 a

2500 cm⁻¹. Para as análises, foram preparadas pastilhas de KBr 10%, do TiO₂ após a impregnação do corante.

2.3. Caracterização eletroquímica

Para caracterização das células foi utilizada a técnica do potencial de circuito aberto em função do tempo que fornece o valor do potencial (E) que a célula é capaz de gerar.¹⁶ É utilizada na análise de recombinação de elétrons no interior do dispositivo, sendo esse fator que limita a conversão em eletricidade, gerando perdas por calor, pois impede com que o elétron atravesse o circuito externo.^{13,17}

Nas curvas fotocronoamperométricas é possível observar a capacidade de carregamento e descarregamento do dispositivo. Pode-se calcular também a eficiência fotocronoamperométrica do corante utilizado (η_{FCA}),¹⁸ comparando com uma célula solar produzida sem corante (Equação 1), que diz respeito a capacidade de recobrimento do corante na superfície do TiO₂. Na equação, $J_{TiO_2+corante}$ representa o filme após a adsorção do corante e J_{TiO_2} , antes da impregnação.^{19,20}

$$\eta_{FCA} = \frac{J_{TiO_2+corante} - J_{TiO_2}}{J_{TiO_2+corante}} \quad (\text{Equação 1})$$

As curvas de densidade de corrente em função do potencial (j-E), fornecem parâmetros fotovoltaicos para cálculo da eficiência em conversão de energia, empregando-se a Equação 2, em que J_{cc}

corresponde a densidade de corrente de curto circuito, E_{ca} o potencial de circuito aberto, P_{in} a potência incidente e FF o fator de preenchimento.^{13,16}

$$\eta = \frac{J_{cc} E_{ca} FF}{P_{in}} \times 100\% \quad (\text{Equação 2})$$

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato Zhenium Zahner®, com sistema de simulação solar Lot Oriel LS0106 controlado por um potenciostato auxiliar Xpot, com lâmpada de Xenônio e intensidade solar de 100 mW cm⁻², com espectro padrão de AM 1.5G.

3. Resultados e Discussão

3.1. Espectroscopia UV-VIS

Os espectros UV-VIS da Figura 3 mostram as regiões de absorção no espectro eletromagnético para os corantes utilizados.¹⁵

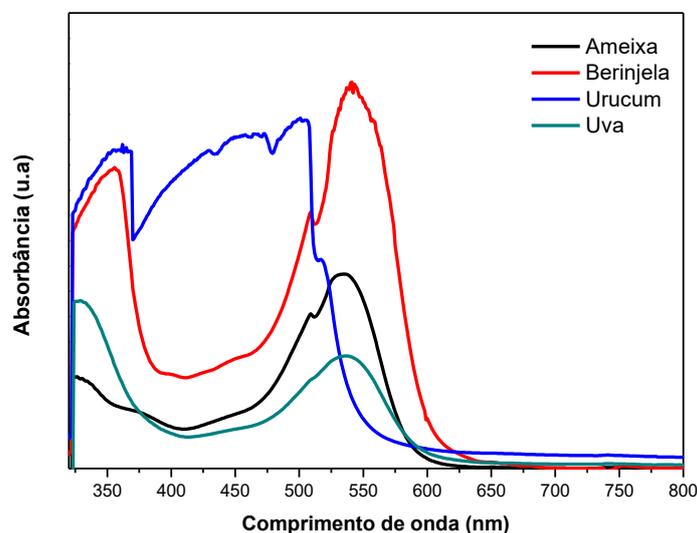


Figura 3. Espectros UV-VIS para os corantes utilizados extraídos em solução etanoica acidificada em pH= 3

De acordo com espectros da Figura 3, todos os corantes com exceção do urucum, apresentam alta absorção na região de 540 nm, característico da presença de antocianinas na composição do corante, caracterizado pelo grupo pirano na estrutura do material.²¹ Já o urucum, por apresentar uma coloração menos intensa comparado aos demais, pode absorver apenas até a região de 500 nm, específico da coloração verde. É importante destacar que não foram testadas outras metodologias de extração, que pudessem proporcionar uma maior concentração de espécies ativas e consequentemente deslocar e/ou aumentar a banda energética.⁸

Nenhum dos corantes testados foi

capaz de absorver energia na região do infravermelho, como acontece com os corantes comerciais sintéticos, devido à presença de grupos auxocromos eficientes, o que limita parcialmente a conversão de energia do dispositivo com corantes naturais.²²

3.2. Espectroscopia no Infravermelho

Na Figura 4, são apresentados os resultados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho para os filmes de TiO₂ com a adsorção dos corantes.

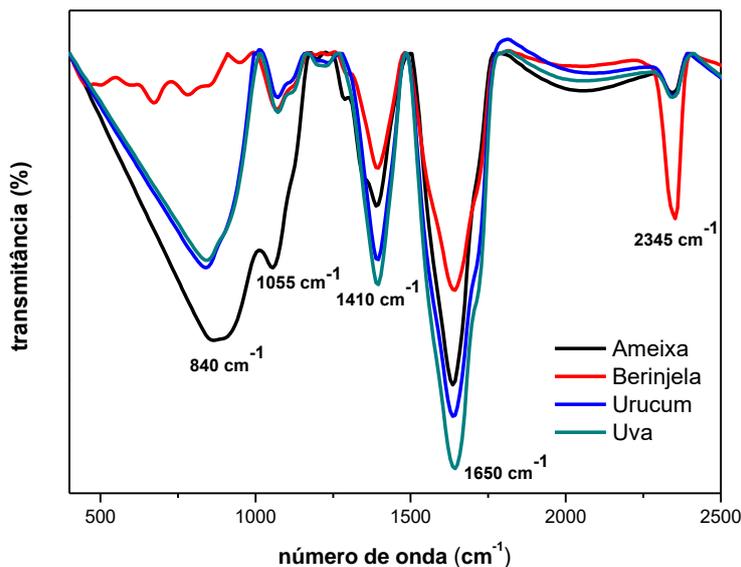


Figura 4. Espectro no Infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) para os sistemas estudados de TiO_2 com corante

A presença do corante nos filmes foi verificada pela mudança de coloração a um vermelho intenso, quando ácido clorídrico concentrado foi adicionado, como descrito por Lim e colaboradores.²³

De acordo com os espectros (Figura 4), observa-se bandas intensas nas regiões de 840 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} e 2345 cm^{-1} . Todos os corantes apresentaram bandas equivalentes, comprovando que as mesmas espécies se adsorveram na superfície do TiO_2 , visto que apenas uma metodologia de extração foi utilizada. A diferença na intensidade está relacionada com a concentração das espécies ativas, pois alguns produtos naturais apresentam espécies ativas em maior concentração, quando comparado a outros.²⁴

A banda da região de 840 cm^{-1} refere-se a presença de grupos $\text{CH}=\text{CH}_2$, adsorvido no semicondutor, em uma maior concentração para o corante da ameixa.²⁵ A banda da região

de 1055 cm^{-1} está relacionada com a presença de grupos OH, já esperado na estrutura das antocianinas e a banda na região de 1410 cm^{-1} refere-se a presença de grupos CN e CH_2 presentes em maiores concentrações no corante da uva.²⁵ A região de 1650 cm^{-1} é devido a presença de grupos aromáticos.²⁵ Em 2345 cm^{-1} a banda é atribuída a presença do grupo nitrila, mais intensa para o corante extraído da berinjela.²⁵ Estiramentos do TiO_2 aparecem em regiões de menor número de onda no espectro do infravermelho, sendo encobertos pela presença do corante.²⁶

3.3. Medida do potencial do circuito aberto em função do tempo

Na Figura 5 são apresentadas as curvas de potencial de circuito aberto obtidas para os sistemas estudados.

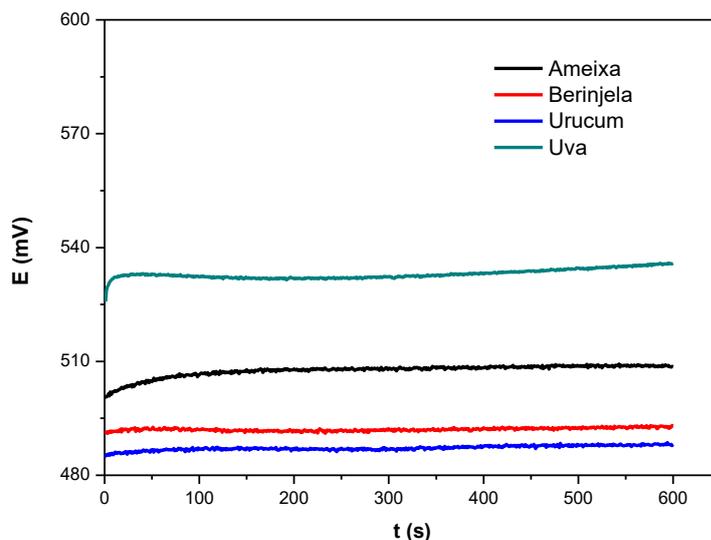


Figura 5. Potencial de circuito aberto em relação ao tempo para os sistemas com os diferentes corantes testados sob iluminação de 100 mW cm^{-2}

Na Figura 5 foi possível observar um aumento no potencial dos sistemas com relação ao tempo, sendo este relacionado ao tempo necessário para que a célula atinja a mesma temperatura da lâmpada, pois sabe-se que quanto maior o tempo de exposição a luz, maior é temperatura do dispositivo, até que o equilíbrio seja alcançado, o que aumenta a cinética das reações e conseqüentemente os parâmetros fotovoltaicos.^{27,28} Todos os sistemas apresentaram um potencial constante em um tempo próximo a 100 s, tempo necessário para que a temperatura do dispositivo se estabilize.

Como o E_{ca} está relacionado com os efeitos de recombinação nas células e quanto menor o seu valor, mais pronunciável são as perdas, nota-se que a célula produzida com o urcum ($E_{ca} = 486 \text{ mV}$) tem maior dificuldade em converter energia solar em eletricidade quando comparada aos demais.¹³ Isto também está relacionado com os espectros da

Figura 3, pois dentre os corantes testados, o urucum foi o que apresentou menor região de absorção.

3.4. Fotocronoamperometria (FCA)

Na Figura 6 são apresentados os resultados da fotocronoamperometria e na Tabela 1 as eficiências fotocronoamperométricas (η_{FCA}) obtidas para os corantes estudados.

Nas curvas FCA (Figura 6) nota-se que todos os dispositivos são fotossensíveis, pois quando há a incidência de luz ocorre um aumento instantâneo da corrente e quando a iluminação é interrompida a corrente é diminuída drasticamente. As células apresentam um perfeito tempo de carregamento e descarregamento adequado, pois o aumento/diminuição de corrente é imediato.²⁹

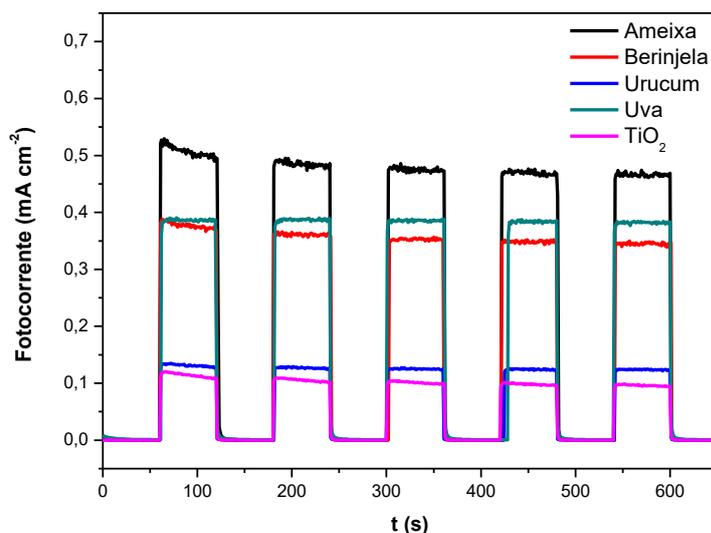


Figura 6. Curvas FCA para os sistemas estudados com os diferentes corantes testados sob iluminação de 100 mW cm^{-2}

Tabela 1. η_{FCA} obtidas empregando-se a Equação 1

Corante	η_{FCA} (%)
Berinjela	$0,73 \pm 0,06$
Uva	$0,72 \pm 0,01$
Urucum	$0,19 \pm 0,04$
Ameixa	$0,75 \pm 0,06$

De acordo com os dados extraídos das curvas FCA (Tabela 1), o sistema que apresentou maior eficiência em produção de corrente foi a célula solar com o corante extraído da ameixa, com $\eta_{\text{FCA}} = 0,75 \pm 0,06\%$. Segundo Hangfeldt *et al.*,⁸ a presença de correntes mais altas estão relacionadas a maior concentração de grupos cromóforos e na eficiência destes em absorver energia, verificada por uma análise visual, após a extração do mesmo, devido a uma coloração mais intensa e característica do filme quando comparada aos demais. Como a eficiência obtida está relacionada com a questão do recobrimento de espécies ativas no filme de TiO_2 ,²⁰ pelas moléculas do corante, sugere-se que o corante extraído da ameixa, apresenta maior capacidade de recobrimento.

As células solares estudadas não apresentaram degradação acelerada, pois a corrente se manteve em patamares próximos durante o tempo da análise (Figura 6). É esperado que células solares produzidas com corantes naturais apresentem uma rápida degradação do corante, levando consequentemente a um decaimento dos parâmetros fotovoltaicos, porém, Patrocínio e Ilha,³⁰ comprovaram que estes sistemas podem ser utilizados por até 20 semanas, sem que apresentem deterioração.

O TiO_2 sem presença de um material fotossensibilizante é capaz de gerar uma célula solar com certa eficiência, porém com baixo valor, visto que como estudado por O'Regan e colaboradores,¹ o TiO_2 é capaz de absorver energia na região do ultravioleta do

espectro eletromagnético, o que garante certa fotossensibilidade a esse material, porém com baixa eficiência energética.

3.5. Curvas de densidade de corrente em função do potencial

Na Figura 7 estão apresentadas as curvas de j - E e na Figura 8A-D, os parâmetros fotovoltaicos determinados para as células produzidas.

Na Figura 8A-D nota-se que os sistemas apresentaram parâmetros fotovoltaicos (η ; E_{ca} ; FF e J_{cc}) inferiores quando comparado ao uso de corantes comerciais, o que já era esperado, pois corantes extraídos de produtos naturais ricos em antocianinas apresentam a limitação de absorverem energia até a região do visível.³¹ Esta limitação foi comprovada nos espectros da Figura 3 e pela ausência de grupos auxocromos eficientes, como COOH, SCN, entre outros (Figura 4), que se ancoram facilmente na superfície do TiO_2 e deslocam a banda energética absorptiva para maiores comprimentos de onda.⁸

Para o fator de preenchimento (Figura 8C), que está relacionado com a idealidade da célula, o maior valor encontrado foi de FF =

$0,57 \pm 0,01$ para o sistema com corante da ameixa. Esse valor é um resultado bastante promissor, visto em trabalhos que utilizam corantes naturais o fator de preenchimento é inferior, para alguns frutos ricos em antocianinas, como a berinjela, jabuticaba e o hibisco, descrito e estudado por Narayan.⁶

A célula que apresentou maior eficiência em aproveitamento energético foi a produzida com corante da ameixa, fornecendo um sistema com $\eta = 0,12\% \pm 0,03$.^{8,16} De acordo com Kumara e colaboradores¹¹ e Hosseinezhad e colaboradores,³² as antocianinas presentes nestes compostos são convertidas a antocianidinas em meio ácido, estrutura essa que apresenta um menor impedimento estérico na molécula, devido a retirada do grupo glicosídeo em valores baixos de pH. Este resultado de eficiência obtida comprova que para o TiO_2 , o corante da ameixa atingiu uma série de exigências, como gap adequado,²³ boa ancoragem do corante na superfície do óxido,⁸ longo tempo de vida do estado excitado,²³ entre outros fatores,⁸ quando comparado aos demais corantes testados, indicando também uma maior concentração de antocianidinas na composição do corante extraído da ameixa.³³

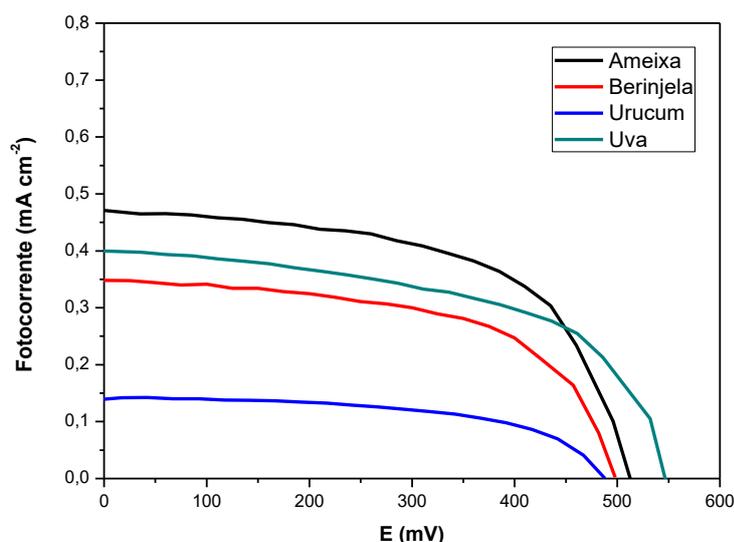


Figura 7. Curvas de fotocorrente em função do potencial para os sistemas estudados com os diferentes corantes testados sob iluminação de 100 mW cm^{-2}

Em geral, células solares produzidas com corantes naturais apresentam eficiência próxima a valores de 0,05%,³⁴ 0,15%¹¹ e 0,37%³⁴ raramente chegando a valores maiores que 1%.¹¹ O método extrativo

utilizado e a selagem do dispositivo para as análises fotoeletroquímicas estão relacionados com os parâmetros aqui encontrados, porém não foram avaliados.²⁹

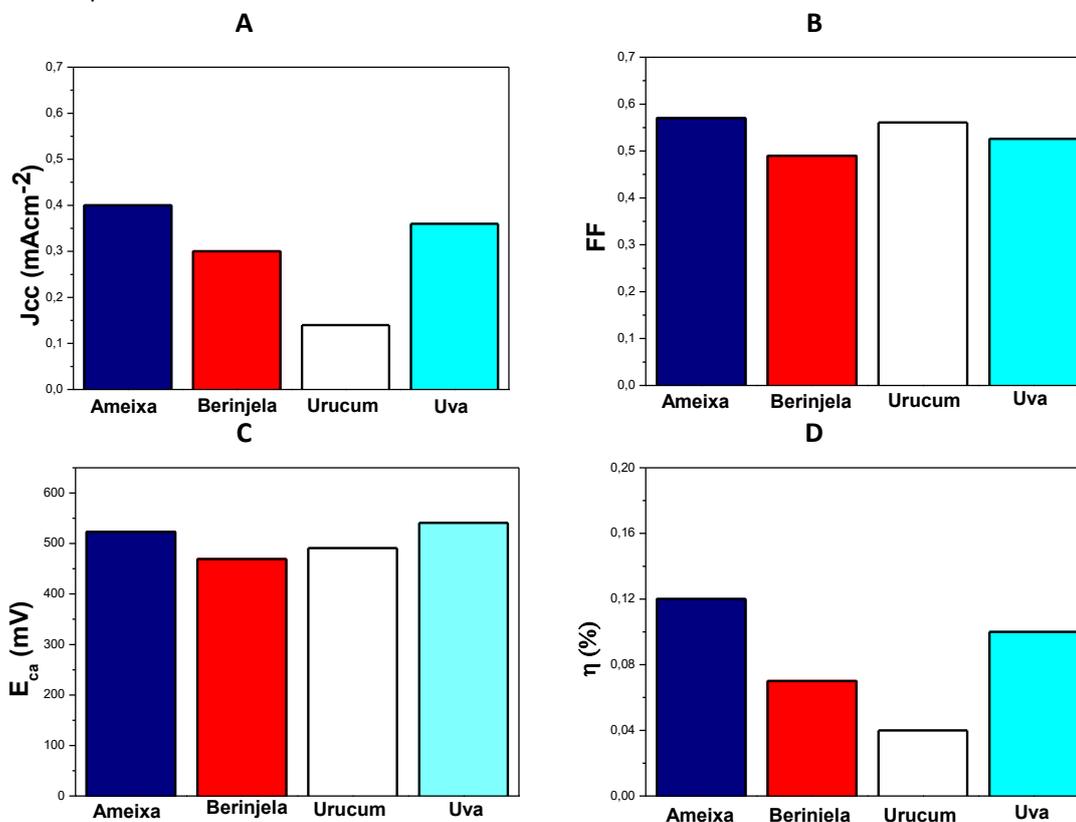


Figura 8A-D. Parâmetros fotovoltaicos obtidos para os sistemas estudados com iluminação de 100 mW cm^{-2} , sendo *A*, a corrente de curto circuito, *B*, fator de preenchimento, *C* o potencial de circuito aberto e *D* a eficiência de aproveitamento energético

4. Conclusões

Todos os dispositivos produzidos tiveram a adsorção do corante na superfície como comprovado pelas análises no infravermelho e foram fotossensíveis, como comprovado nas curvas FCA, com um bom tempo de carregamento/descarregamento, apresentando uma densidade de corrente média equivalente a $0,34 \pm 0,07 \text{ mA cm}^{-2}$.

A célula solar produzida com corante de ameixa apresentou os maiores valores em termos de eficiência em aproveitamento energético $\eta = 0,12 \pm 0,03\%$, tendo como parâmetros fotovoltaicos um $E_{ca} = 572 \pm 12 \text{ mV}$, $FF = 0,57 \pm 0,01$ e uma $j_{cc} = 0,40 \pm 0,09 \text{ mA cm}^{-2}$, sendo que este também apresentou um maior recobrimento de espécies ativas na superfície

do TiO_2 , como mostrado no resultado das eficiências fotocronoamperométricas.

Agradecimentos

Ao CNPq, Capes, SETI/UGF e Finep.

Referências Bibliográficas

¹ Lima, R. M. C; Medeiro, R. A; Fonseca, M. G; Dere, N. G; Shinde, o; Schneller, E; Pinheiro, W. A; Ferreira, I. C; Cruz, R. L. Caracterização de células solares de filmes finos de CIGS. *Revista Matéria* **2007**, 22, 3. [CrossRef]

² O'Regan, Brian; Gratzel, M. A low – cost, high

- efficiency solar cell based on dye – sensitized solar cell. *Letters to Nature* **1991**, 353, 6346. [CrossRef]
- ³ Gratzel, M. Photoelectrochemical Cells, *Letters to Nature* **2001**, 414, 15. [CrossRef]
- ⁴ Gratzel, M. Dye – sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, 4, 2. [CrossRef]
- ⁵ Thavasi, V; Renugoparakrishnan, V; Ramakrishna, R. J. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering R* **2009**, 63, 3. [CrossRef]
- ⁶ Narayan, M. Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16, 12. [CrossRef]
- ⁷ Agnaldo, J. S; Bastos, J. B. V; Cressoni, J. C.; Viswanathan, G. M. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. *Revista Brasileira do Ensino de Física* **2005**, 28, 1. [Link]
- ⁸ Hangfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye Sensitized solar cells, *Chemical Reviews* **2010**, 110, 11. [CrossRef]
- ⁹ Calogero, G; Di Marco, G. Red sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye – sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, 92, 11. [CrossRef]
- ¹⁰ Sonai, G. G; Junior, M. A. M; Nunes, J. H. B; Junior, J. D. M; Nogueira, A. F. Células solares sensibilizadas por corantes naturais: um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. *Química Nova* **2015**, 38, 10. [CrossRef]
- ¹¹ Kumara, N. T. R. N; Lim, A; Lim, C. M; Petra, M. I; Ekanayake, P. Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 78. [CrossRef]
- ¹² Parussulo, A. L. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade estadual de São Paulo, 2013. [Link]
- ¹³ Viomar, A; Maia, G. A. R; Scremin, F. R; Khalil, M. N; Cunha, M. T; Antunes, A. C; Rodrigues, P. R. P. Influência do método de obtenção de partículas de Nb₂O₅ empregadas em células solares sensibilizadas por corante compostas de TiO₂/Nb₂O₅. *Revista Virtual de Química* **2016**, 8, 3. [CrossRef]
- ¹⁴ Manhita, A; Ferreira, T; Candelas, A; Dias, C. B. Extracting natural dyes from wool- an evaluation of extraction methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2011**, 400, 5. [CrossRef]
- ¹⁵ Vinutha, K. V; Naveen, K. K. B; Tejas, M. K; Jai, K. B; Sumanth, K. D; Mahesh, H. M. Natural dye sensitized solar cells using anthocyanins pigment os strawberry as sensitizers. *Imperial Journal of interdisciplinary Research* **2016**, 2, 10. [Link]
- ¹⁶ Al – Alwani, M. A. M; Mohamad, A. B; Ludin, N. A; Kadhun, A. A; Sopian, K. Dye sensitized solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterization, synthesis materials and natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 65. [CrossRef]
- ¹⁷ Frank, A; Kopidakis, N; Lagemaat, J. V., “Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248. [CrossRef]
- ¹⁸ Maia, G. A. R; Larsson, L. F. G; Viomar, A; Maia, E. C. R; Santana, H; Rodrigues, P. R. P. Aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares. *Cerâmica* **2016**, 62, 361. [CrossRef]
- ¹⁹ Abodurin, T. J.; Boyo, A. A. O.; Olugbuyiro, J. A. Photo degradation in dye sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering Process* **2016**, 1. [Link]
- ²⁰ Rodrigues, P. R. P; Aoki, I. V; Andrade, A. H. P; Oliveira, E; Agostinho, S. M. L. Effect of benzotriazole on electrochemical and corrosion behavior of type 304 stainless steel in 2M sulfuric acid solution. *British corrosion* **1996**, 31, 4. [CrossRef]
- ²¹ Lopes, T. J; Xavier, M. F; Quadri, M. G. N. Antocianinas: uma breve revisão das

- características estruturais e da estabilidade. *Revista Brasileira de Agrociência* **2007**, *13*, 3. [[CrossRef](#)]
- ²² Guimaraes, R. R; Parussulo, A. L. A; Matias, T. A; Toma, H. E; Araki, K. Electrostatic blocking barrier as an effective strategy to inhibit electron recombination in DSSCs. *Electrochimica Acta* **2008**, *255*, 20. [[CrossRef](#)]
- ²³ Lim, A; Ekanayake, P; Lim, L. B. L; Bandara, J. M. R. Co-dominant effect os selected natural dye sensitizers in DSSC performance. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2016**, 167. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Teixeira, L. N; Stringheta, P. C; Oliveira, F. A. Comparação de métodos para quantificação de antocianinas. *Revista Ceres* **2008**, *55*, 4. [[Link](#)]
- ²⁵ Pavia, D. L; *Introdução a Espectroscopia*, 4a.ed, São Paulo, 2010.
- ²⁶ Navio, J. A.; Colon, G.; Macias, M.; Real, C.; Litter, M. I. Iron – doped titânia semiconductor powders prepared by a sol gel method. Part I: synthesis and characterization. *Applied Catalysis A: General* **1999**, 177. [[Link](#)]
- ²⁷ Ocakoglu, K; Yakuphanoglu; Durrant, J. R; Icli, J. S. The effect of temperature on the charge transport and transient absorption properties of K27 sensitized DSSC. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92*, 9. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Guimarães, R. R.; Tese de Doutorado, Universidade estadual de São Paulo, 2016. [[Link](#)]
- ²⁹ Tractz, G. T; Viomar, A; Matheus, A. P. C; Maia, G. A. R; Banczek, E. P; Cunha, M. T; Rodrigues, P. R. P. Produção de célula solar com corante natural extraído da acacia decurrens. *Sodebras* **2008**, *13*, 147. [[Link](#)]
- ³⁰ Patrocínio, A. O. T; Ilha, N. Y. M. Em busca da sustentabilidade: Células solares sensibilizadas por extratos natuais. *Química Nova* **2010**, *33*, 03. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Godibo, D. J.; Anshebo, S. T; Anshebo, T. Y. Dye sensitized solar cells using natural pigments from five plants and Quasi-solid state electrolyte. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2014**, *26*, 01. [[CrossRef](#)]
- ³² Hosseinnezhad, M.; Rouhani, S.; Gharanjig, K. Extraction and application of natural pigments for fabrication of green dye-sensitized solar cells. *Opto Electronics Review* **2018**, *26*, 165. [[CrossRef](#)]
- ³³ Tractz, G. T.; Maia, G. A. R.; Dias, B. V.; Ignachewski, F.; Rodrigues, P. R. P. Avaliação da adsorção e estudo eletroquímico de células solares produzidas com TiO₂ e corante extraído do Hibiscus. *Química Nova* **2008**, *41*, 5. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Wongcharee, K.; Meeyoo, V.; Chavadej, S. Dye – sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, 7. [[CrossRef](#)]