

## Artigo

**Células Solares Sensibilizadas por Corante (CSSC): Perspectivas, Materiais, Funcionamento e Técnicas de Caracterização**

Tractz, G. T.; Dias, B. V.; Banczek, E. P.; da Cunha, M. T.; Alves, G. J. T.; Rodrigues, P. R. P.\*

*Rev. Virtual Quim.*, 2020, 12 (3), 748-774. Data de publicação na Web: 28 de Maio de 2020<http://rvq.s bq.org.br>**Dye Sensitized Solar Cells (CSSC): Perspectives, Materials, Functioning and Characterization Techniques**

**Abstract:** Human development is related to the discoveries of new energy sources. On the other hand, these search led to several climate changes and damages to environment, which became the concern of the century. Global Warming, acid rain, ozone layer depletion and others environmental problems lead to alternative energy methods. Solar cell is one of the most promissors devices to reduce the burning of fossil fuels, due to the use of an inexhaustibility energy source. The Dye sensitized solar cells (DSSC) with low cost, good efficiency and easy fabrication, discovered by Grätzel and co-workers, has received much attention as the reason of. These devices are produced by the use of a semiconductor material, a dye with a good molar coefficient absorpction, a redox mediator and a material reduction with catalic activity. The most varied electrochemical characterization methodologies have been applied to understand the operation of these systems. This paper presents a review in the field of DSSC, the materials used, the working principles, the major advances in devices fabrication which have been developed, and the most used characterization measurements.

**Keywords:** Grätzel cells; characterization measurements; efficiency; photovoltaic devices.

**Resumo**

O desenvolvimento humano está relacionado com a descoberta de novas fontes de energia. Por outro lado, esta busca conduziu a severas mudanças climáticas e danos ao meio ambiente, que acabou sendo o foco de pesquisa do século. Aquecimento global, chuva ácida, depleção da camada de ozônio dentre outros problemas ambientais, conduziram ao desenvolvimento de metodologias alternativas de energia. A célula solar é um dos dispositivos mais promissores para a redução da queima de combustíveis fósseis, por utilizar um recurso energético inesgotável. Células solares sensibilizadas por corante (CSSC), desde descobertas por Grätzel e colaboradores, tem apresentado grande foco de estudo, devido ao baixo custo de produção, boa eficiência e fácil produção. Estas, são fabricados pelo uso de um material semiconductor, um corante com alto coeficiente de extinção molar, um intermediador de cargas e um material com atividade catalítica. As mais variadas metodologias eletroquímicas de caracterização vêm sendo utilizadas para entender o princípio operacional destes dispositivos. Neste trabalho é apresentado uma revisão no campo das CSSC, os materiais utilizados, o princípio operacional, os avanços tecnológicos e as mais diversas técnicas de caracterização utilizadas.

**Palavras-chave:** Células de Grätzel; medidas de caracterização; eficiência; dispositivo fotovoltaico.

\* Universidade Estadual do Centro Oeste, Departamento de Química, Rua Simeão Camargo Varela de Sá 3, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

 [prprodrigues@gmail.com.br](mailto:prprodrigues@gmail.com.br)  
DOI: [10.21577/1984-6835.20200060](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200060)

## Células Solares Sensibilizadas por Corante (CSSC): Perspectivas, Materiais, Funcionamento e Técnicas de Caracterização

Gideã T. Tractz,<sup>a</sup> Bianca V. Dias,<sup>a</sup> Everson P. Banczek,<sup>a</sup> Maico T. da Cunha,<sup>a</sup> Guilherme J. T. Alves,<sup>b</sup> Paulo R. P. Rodrigues<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Estadual do Centro Oeste, Departamento de Química, Campus CEDETEG, Alameda Élio Antonio Dalla Vecchia, 838, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

<sup>b</sup> Instituto Federal do Paraná, Campus Cascavel, Av. das Pombas, 2020, CEP 85814-800, Cascavel-PR, Brasil

\*[prprodrigues@gmail.com](mailto:prprodrigues@gmail.com)

*Recebido em 8 de Janeiro de 2020. Aceito para publicação em 13 de Maio de 2020.*

### 1. Introdução

1.1. Células de terceira geração

### 2. Células Solares Sensibilizadas por Corante (CSSC)

2.1. Estrutura e funcionamento de uma CSSC

2.2. Recombinação de elétrons

2.3. Anodo

2.4. Cátodo

2.5. Eletrólito

### 3. Medidas de Caracterização

3.1. Curvas (j-E)

3.2. Eficiência de foto-conversão de fóton incidente em corrente elétrica (IPCE)

3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

3.4. Espectroscopias de foto-voltagem com intensidade modulada (IMVS) e de foto-corrente com intensidade modulada (IMPS)

3.5. Extração de carga

### 4. Conclusão

## 1. Introdução

A ascensão de novas metodologias alternativas de geração de energia teve ênfase com a assinatura do protocolo de Kyoto em 1997. Essa busca aconteceu com intuito de diminuir a queima de combustíveis fósseis, esses causadores de grandes problemas ambientais.<sup>1,2</sup> Neste contexto, a célula fotovoltaica apresenta grandes vantagens, pois faz uso de um recurso inesgotável de energia que

é o sol, apresenta fácil manutenção e instalação e pode ser utilizada em locais de difícil acesso.<sup>3</sup>

Mesmo com alta incidência solar em todas as regiões do país, o Brasil pouco investe em sistemas fotovoltaicos. Como demonstrado por Ribeiro e colaboradores,<sup>4</sup> apenas 21 MW de energia instalada é característica ao uso de placas solares no Brasil, o colocando em uma das últimas posições de capacidade energética via dispositivos fotovoltaicos. Este *ranking* é liderado pela China que apresenta cerca de 80 GW de energia solar instalada em regiões estratégicas.<sup>5</sup>

A tecnologia dominante no mundo hoje é baseada no uso do silício monocristalino e policristalino, produzido pela metodologia Czochralski,<sup>6</sup> onde a nucleação dos grãos ocorre de maneira otimizada. Controle de temperatura e pressão geram bastões cilíndricos de elevada pureza (99,9999 %), o que encarece o custo do produto final.<sup>7-9</sup> Estes sistemas, conhecidos como dispositivos de primeira geração, apresentam um fator limitante termodinâmico de conversão energética, conhecido como limite de Shockley e Queisser,<sup>10</sup> que demonstram por princípios termodinâmicos que a eficiência máxima de conversão energética para sistemas formados por silício é de 30 %.

As células de segunda geração, como as CIGS (cobre, índio, gálio, selênio), CdTe (telureto de cádmio), silício amorfo, entre outros são baseados na tecnologias de filmes finos.<sup>11,12</sup> Eficiências altas na margem de 20 % já são encontradas em escala laboratorial, no entanto, apresentam custo de produção próximo as de primeira geração.<sup>11</sup>

Com objetivo de reduzir o custo destes sistemas, foram desenvolvidos novos dispositivos fotovoltaicos, com materiais alternativos, produzidos pelas mais diversas metodologias e também capazes de extrapolar o limite termodinâmico de Shockley Queisser, conhecidos como sistemas de terceira geração.<sup>13-22</sup>

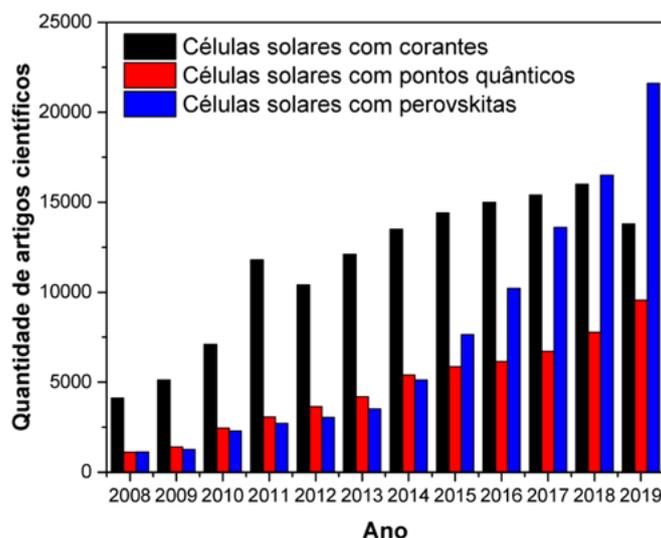
### 1.1 Células de terceira geração

Nesta classe de sistemas fotovoltaicos, destacam-se as células solares sensibilizadas por corante

(CSSC, ou DSSC, *Dye Sensitized Solar Cells*), células sensibilizadas por pontos quânticos (CSPQ, ou QDSC, *Quantum Dot-Sensitized Solar Cells*) e as células de perovskitas (CSPK, ou PKSC, *Perovskite Solar Cells*).

O crescimento de estudos de células solares de terceira geração é proeminente e, possuem o intuito de produzir sistemas mais baratos e substituírem o silício hoje encontrado na maior parte do mercado solar. Para verificar o crescimento da pesquisa e desenvolvimento dos sistemas solares de terceira geração aqui abordados, foi realizado um levantamento de dados na plataforma “Google Acadêmico” com as palavras célula solar sensibilizada por corante (*Dye-Sensitized Solar Cell*), Célula Solar Sensibilizada por Pontos Quânticos (*Quantum-Dots Sensitized Solar Cells*) e Célula Solar de Perovskita (*Perovskite Solar Cell*), nos anos de 2008 a 2019 e o resultado é demonstrado na Figura 1.

Em 1991, Grätzel e colaboradores,<sup>22</sup> verificaram que a sensibilização do TiO<sub>2</sub> de elevada porosidade, com corante baseado em rutênio (com elevado coeficiente de extinção molar), apresentava características únicas de aplicação em sistema fotovoltaico.<sup>23</sup> Desde então, diversas aplicações e materiais vem sendo aplicados nestes dispositivos, com o intuito de produzir sistemas com maior eficiência em conversão energética.<sup>24</sup> Contudo, vale ressaltar que apesar de tantas investigações nas últimas duas décadas, ainda as CSSCs tem atraído atenção como uma eficiente alternativa aos dispositivos fotovoltaicos econômicos, com o maior recorde de eficiência que aumentou de 7 para 14 %.<sup>22,23,25-38</sup>



**Figura 1.** Levantamento bibliográfico de células solares de terceira geração realizado na plataforma Google Acadêmico. Fonte: O autor

Em CSSCs, óxidos semicondutores como  $\text{TiO}_2$ ,<sup>39</sup>  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,<sup>40,41</sup>  $\text{ZnO}$ ,<sup>42</sup>  $\text{SnO}_2$ ,<sup>43,44</sup> entre outros podem ser aplicados em junção com os mais diversos corantes, tanto comerciais quanto naturais. A facilidade de produção, aliado a questão estética, são parâmetros de destaque que possibilitariam a comercialização destes em larga escala, fato esse que não ocorreu pela ainda baixa eficiência quando comparados às células solares baseadas em silício.

O recorde de conversão energética, para as CSSCs é hoje de 13,0 % alcançado em 2014 por Mathew e colaboradores,<sup>45</sup> característico da utilização de compostos porfirínicos e eletrólitos contendo cobalto, capazes de gerar uma célula com um alto valor de potencial (E). Com intuito de produzirem sistemas mais eficientes, surgiram as células solares sensibilizadas por pontos quânticos.

Os pontos quânticos (PQ) são materiais de dimensões em escala nanométrica e por isso apresentam variação da faixa de absorção de luz, dependente do tamanho do material.<sup>46-48</sup> São depositadas na superfície de um material semiconductor por técnicas diferentes como a *ex situ* e *in situ*. A primeira consiste no uso de ligantes adicionados ao PQ que pode ser depositado diretamente por imersão ou gotejamento. Já a segunda é baseada na imersão em um precursor aniônico seguido do precursor catiônico, ou vice versa, seguido da secagem do eletrodo, sendo que nessa metodologia o a espessura do filme pode ser facilmente controlada pelo número de imersões.<sup>47</sup>

Zhang e colaboradores<sup>49</sup> demonstram a sensibilização do  $\text{TiO}_2$  com pontos quânticos de CdSe alcançando uma eficiência de conversão energética de 5,42 %. O recorde de eficiência desse sistema atual, é de 12,65 %, com a utilização de pontos quânticos de CdSe co-sensibilizados com pontos quânticos de Zn-Cu-In e Se, alcançado por Wang e colaboradores.<sup>50</sup> Para um melhor entendimento das CSPQ, sugere-se a leitura do trabalho de Vitoreti e colaboradores.<sup>47</sup> No entanto, a baixa eficiência quando comparado as células de primeira geração não havia sido suprida, o que acarretou na pesquisa de novos materiais fotossensibilizadores, como as perovskitas, que desencadearam o desenvolvimento das células de perovskitas.

As células solares de perovskitas têm alto potencial para a fabricação em escala industrial, pois podem ser produzidas usando métodos de fabricação escaláveis estabelecidos.<sup>51-54</sup>

Descobertas por Kojima e colaboradores,<sup>55</sup> as células solares de perovskitas (CSPK) vem se

mostrando como a alternativa mais promissora para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos, devido sua eficiência ultrapassar 20 % em menos de dez anos. Perovskitas são materiais que apresentam a fórmula molecular  $\text{ABX}_3$  (A representa um cátion orgânico, B,  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Sn}^{2+}$  e X representa  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) onde os cátions A e B se coordenam com 6 e 12 ânions X, respectivamente.<sup>56-58</sup>

A perovskita de iodeto de metilamônio e chumbo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) apresenta alta capacidade de ser aplicada em um dispositivo fotovoltaico, devido a seu band gap próximo a 1,55 eV, seu alto coeficiente de absorção, que garante alta absorção de energia ao longo do espectro eletromagnético.<sup>59,60</sup> Alta simetria dos orbitais formadores das bandas de valência e condução do material, também garantem transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  efetivas, facilitando a geração de foto-corrente.<sup>61</sup>

As CSPK são preparadas pelo uso de um substrato vítreo óxido condutor, uma camada transportadora de elétrons (CTE), a perovskita com alta absorção de radiação depositada sobre o CTE, uma camada transportadora de buracos (CTB) e um contato metálico.<sup>56,59,62,63</sup>

Esses sistemas, por outro lado apresentam alta instabilidade em vias úmidas, sofrendo rápida degradação e perda de eficiência em um curto tempo, o que conduz a pesquisa a solucionar esses problemas, produzindo um grande aumento de artigos científicos em 2019, como mostrado na Figura 1.<sup>64</sup> Para uma leitura mais abrangente, sugerem-se os trabalho de Raphael e colaboradores,<sup>58</sup> de Wali e colaboradores<sup>65</sup> e o artigo de Shaikh e colaboradores.<sup>66</sup>

Entretanto, cabe destacar que, o trabalho de Park, Lee e Im,<sup>63</sup> é o que mostra uma eficiente combinação de perovskita-quantum dots para o desenvolvimento de células solares com boa eficiência.

Constata-se que desde o seu descobrimento, houve um grande aumento no desenvolvimento nas CSPK, com extenso número de trabalhos publicados. Uma minoria no desenvolvimento da pesquisa de CSPQ, a coloca como a célula hoje, menos estudada. No entanto verifica-se que as CSSC ainda ocupam posição interessante, com uma alta quantidade de trabalhos produzidos nos últimos anos.

Toda esta grande investigação e aplicabilidade tecnológica destes dispositivos fotovoltaicos<sup>17,67,68</sup> provam a extrema relevância de se estudar novos materiais para serem aplicados em sistemas fotovoltaicos a base de corante, pois em 2019 cerca de 14000 artigos foram publicados na área. Como mostrado, e por não haver na literatura

brasileira artigos científicos de revisão para CSSC, em português, para descrição mais detalhada das partes e dos processos envolvidos nos sistemas fotovoltaicos tipo CSSC, embora exista o artigo de Machado e Miranda,<sup>69</sup> que reporta uma concisa e interessante revisão sobre energia solar fotovoltaica, este artigo tem como objetivo trazer uma análise geral do funcionamento destes sistemas. Suas técnicas de caracterização também são abordadas, a fim de difundir o seu entendimento à iniciantes e mesmo versados na área.

## 2. Células Solares Sensibilizadas por Corante (CSSC)

A possibilidade de produção de um sistema fotovoltaico utilizando-se de um óxido semiconductor e corante impregnado já era estudado antes da publicação de Grätzel e O'Brian.<sup>22</sup> Matsumura e colaboradores,<sup>70</sup> em 1980 já demonstravam a utilização de eletrodos de cristais puros de ZnO impregnado com o corante Rosa Bengala, gerando um sistema com eficiência de 1 %, que não foi atrativo para a época. O problema da baixa eficiência foi solucionado em 1991,<sup>22</sup> onde verificou-se que um óxido nanoporoso de elevada rugosidade era capaz de gerar células com cerca de 7 % de eficiência.<sup>11</sup>

Sistemas porosos propiciam a adsorção de um maior número de moléculas de corante, que conseqüentemente fornecem um dispositivo com elevadas foto-correntes que influenciam na eficiência da mesma.<sup>71</sup> Por isso, óxidos semicondutores com área superficial elevada são extremamente necessários para células eficientes.

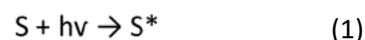
Em uma célula solar sensibilizada com corante padrão, ocorre o depósito de um óxido semiconductor nanoporoso, sobre substrato vítreo condutor.<sup>39,72,73</sup> Após, a impregnação com o corante ocorre, preenchendo todas as áreas ativas disponíveis. A junção destes materiais formam o anodo da célula, responsável por fornecer os elétrons que percorrem o circuito externo do sistema. O catodo, tem a função de receber esses elétrons e por processos difusionais na presença de espécies intermediadores óxi-redutoras, regeneram o corante, formando assim um ciclo de injeção/regeneração de cargas que propicia a conversão de energia solar a energia elétrica.<sup>41</sup>

A extensa quantidade de trabalhos publicados, como verificado na Figura 1, mostra a diversidade de materiais que podem ser aplicados nestes sistemas. A possibilidade de produção de dispositivos fotovoltaicos com eficiências mais altas que a encontrada por Grätzel e O'Brian e com custo reduzido passam a ser parâmetros necessários para substituição das células de silício.<sup>11</sup> No entanto, para essa substituição de sistemas acontecer, é necessário o entendimento detalhado das interfaces e dos materiais já empregados nessa classe de células, que encontram-se descritos a seguir.

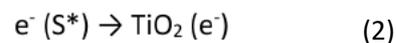
### 2.1 Estrutura e funcionamento de uma CSSC

Em uma típica CSSC, a separação dos elétrons foto-gerados e os processos de transporte são realizados por materiais distintos, as diferenciando das células de silício tradicionais.<sup>74</sup> A Figura 2 apresenta a estrutura e o processo de funcionamento das CSSC, com suas respectivas reações interfaciais.

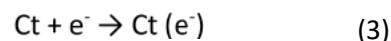
Quando a luz solar incide no dispositivo, elétrons do corante (S) são excitados para um estado de maior energia ( $S^*$ ), no processo conhecido como foto-excitação, como demonstrado na Equação 1 e na Etapa 1 da Figura 2.<sup>11,75</sup>



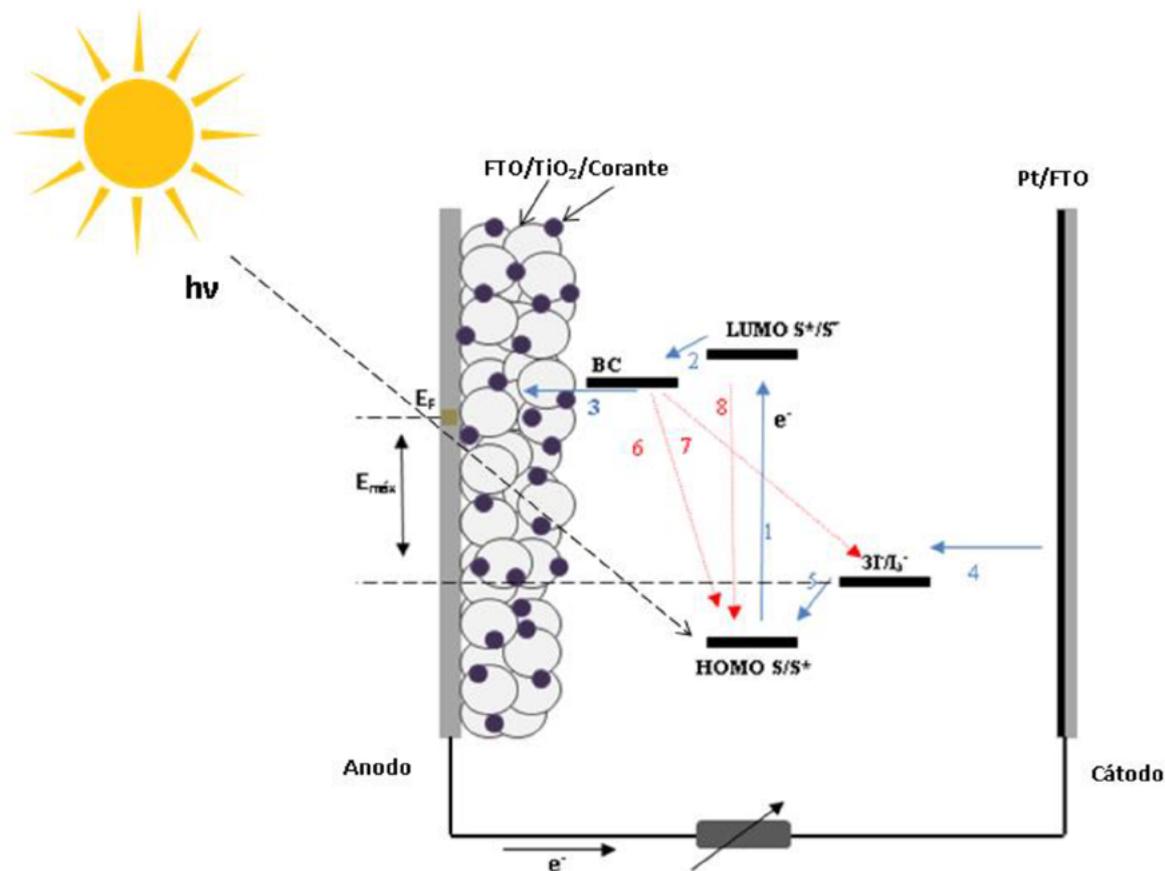
Após a excitação, elétrons no orbital LUMO do corante ( $S^*$ ), podem ser injetados para a banda de condução do óxido semiconductor ( $TiO_2(e^-)$ ), como demonstrado na Equação 2, no processo conhecido como injeção eletrônica (Etapa 2 da Figura 2).<sup>76</sup>



O elétron na banda de condução do óxido percorre o circuito externo, no processo conhecido como transporte, fluindo ao polo positivo da célula, denominado de cátodo (Ct). Nessa interface, ocorre a Equação 3 mostrada abaixo.

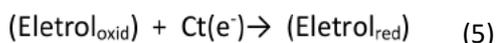
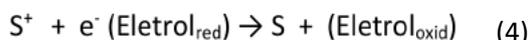


A partir dessa etapa, o eletrólito (Eletrol) inicia o seu papel nas interfases dos dispositivos, pois ele tem a função de intermediar as cargas, reduzindo o corante que havia sido oxidado ( $S^+$ ), como exemplificado na Equação 4 (Etapa 5 na Figura 2), sendo regenerado após esta reação, por



**Figura 2.** Esquema de funcionamento de uma CSSC, sendo: 1 fotoexcitação; 2 injeção; 3 transporte; 4 difusão; 5 regeneração; 6,7 e 8 reações de recombinação.  $E_F$  nível de Fermi,  $E_{máx}$  voltagem máxima da célula e BC Banda de Condução. Fonte: O autor.

processos difusionais no contra-eletrodo (Etapa 4 na Figura 2), como demonstrado na Equação 5.<sup>77,78</sup>

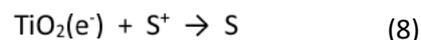
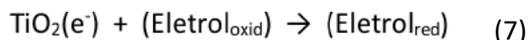


Todo esse processo conjunto de injeção, separação e transporte de cargas permite a movimentação dos elétrons e consequentemente a formação de uma corrente elétrica, que garante eficiência ao dispositivo. No entanto, existem alguns fatores que impedem essa formação, denominados processos de recombinação.<sup>79</sup>

### 2.2 Recombinação de elétrons

Os processos de recombinação de elétrons, demonstrados nas Equações 6,7 e 8 diminuem a eficiência em conversão energética do sistema. Na Equação 6, o elétron excitado na banda LUMO do corante ( $S^*$ ), decai ao seu estado inicial de energia (S). Na Equação 7, o eletrólito oxidado

( $\text{Eletról}_{oxid}$ ) reage com o elétron foto-injetado na banda de condução do semiconductor ( $\text{TiO}_2(e^-)$ ). Na Equação 8, o corante oxidado é reduzido devido à reação com o elétron foto-injetado.



A principal reação de recombinação, é característica da transferência do elétron na banda de condução do  $\text{TiO}_2$  para a espécie oxidada do eletrólito (Equação 7) sendo que a chave para uma célula solar eficiente é a competição desta reação com a de transporte. Isto ocorre, pois os elétrons/buracos formados são eficientemente separados e regenerados em tempos específicos, permitindo a difusão do elétron pelo circuito externo e consequentemente a formação de corrente elétrica.<sup>80</sup> Como demonstrado por Li e colaboradores,<sup>81</sup> e como observado na

Figura 3 em uma célula típica de rutênio e  $\text{TiO}_2$ , essas reações apresentam um tempo característico de transferência de carga de  $10^{-2}$  segundos para a recombinação e  $10^{-3}$  segundos para o transporte. Ou seja, os tempos de processamento dessas reações (descritas como 7 e 3 que competem entre si) são próximos e, portanto, ocorrem simultaneamente.

A injeção de elétrons do corante, para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$  ocorre em uma velocidade de  $10^{-13}$  segundos, sugerindo que o acoplamento entre a BC e o orbital LUMO é um processo mais rápido que o decaimento do estado excitado para o estado fundamental.<sup>11</sup> É digno de nota que na clássica “Célula de Grätzel”<sup>21,22</sup> até hoje o sistema de CSSC mais usual se tem a seguinte configuração: anodo de  $\text{TiO}_2$  transparente sensibilizado por corante inorgânico conhecido como **N3**,  $[\text{Ru}(\text{II})(2,2'\text{-bipiridil-4,4'\text{-dicarboxilato})}_2(\text{NCS})_2]$ , eletrólito com o par redox iodeto/triiodeto e contra-eletródo de platina.

As velocidades de transporte e de recombinação podem ser facilmente medidas por técnicas de iluminação com intensidade modulada, que estão descritas na seção “Medidas de caracterização” a seguir. A mensuração das velocidades destes processos possibilita a verificação destes tempos reacionais e permite o desenvolvimento de novos materiais para serem aplicados nestes sistemas, e a possibilidade de produção de dispositivos com eficiência potencializada.

Inúmeros trabalhos vêm sendo realizados com o intuito de diminuir os efeitos de recombinação nesses sistemas, ou seja, aumentar o tempo de recombinação e diminuir o tempo de foto-injeção do elétron na banda do óxido. Dentre esses Guimarães e colaboradores<sup>82</sup> demonstraram que

corantes com grupos orgânicos volumosos, quando desprotonados, tem a capacidade de repelir por efeito de cargas as moléculas do eletrólito de  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ , gerando células mais eficientes.

### 2.3. Anodo

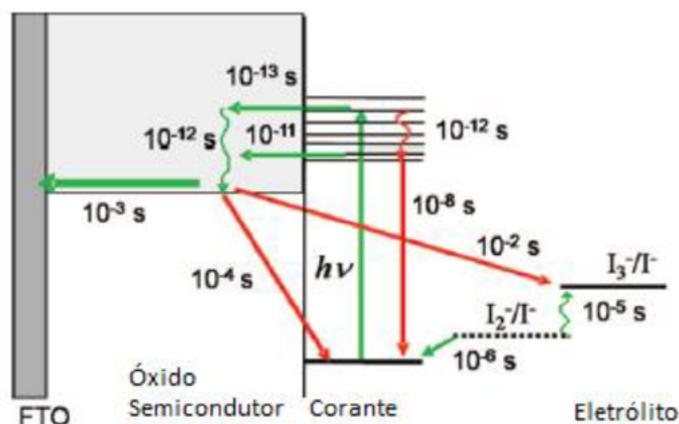
É o polo negativo da célula, fornece o fluxo de elétrons para geração da corrente elétrica aproveitável pelo dispositivo e é formada pelo óxido semiconductor e o corante fotossensível.<sup>11,78</sup>

#### Óxido semiconductor

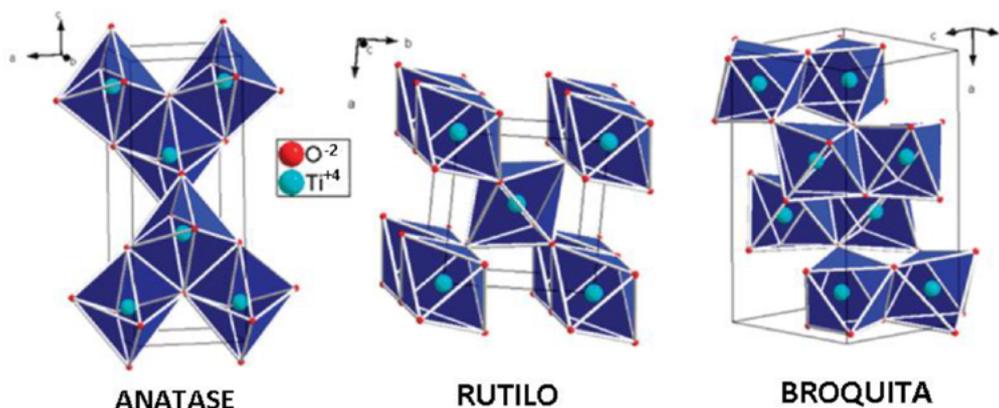
Dentre os materiais produzidos e aplicados em células solares de terceira geração, já descritos, o mais utilizado é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Este foi primeiramente estudado, com fins de propriedades fotoquímicas em 1972, por Fujishima e Honda.<sup>83,84</sup> É um polimorfo, sendo encontrado na natureza em três fases, a bruquita, rutilo e a anatase como mostrado na Figura 4, que se convertem entre si variando-se a temperatura e concentração dos reagentes durante a síntese.<sup>85</sup>

O  $\text{TiO}_2$  anatase é a fase mais utilizada em sistemas fotovoltaicos, pois apresenta uma maior área de superfície, posição das bandas de condução e de valência adequadas e boa orientação cristalográfica.<sup>86</sup> Devido à possibilidade da obtenção de óxidos com propriedades morfológicas e químicas diferenciadas, diversos métodos de produção vem sendo estudados e aplicados em células solares.

Óxidos uniformes de diâmetro na ordem de ~25 nm com porosidade de 50 a 65 % são ideais para



**Figura 3.** Velocidade das reações nas interfaces de uma célula solar sensibilizada por corante (Adaptada com permissão de Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, e colaboradores, *Chemical Reviews*. Copyright (2010) American Chemical Society)



**Figura 4.** Estrutura do  $\text{TiO}_2$  anatase em A, rutilo em B e brooquita em C. Adaptado com permissão de Damien Dambournet, Ilias Belharouak, Khalil Amine. Copyright (2010). *American Chemical Society. Chemistry of Materials*

aplicação em células solares sensibilizadas por corantes. Nestas condições, o corante é ancorado na superfície do óxido em grandes quantidades e, a extração de carga é facilitada, gerando altos valores de foto-corrente.<sup>74</sup> A otimização do foto-anodo com partículas que apresentam diferentes morfologias também vem sendo estudado.<sup>87</sup>

Guimarães e colaboradores relatam a produção de  $\text{TiO}_2$  anatase *via* síntese hidrotermal.<sup>88</sup> Para essa utilizou-se como precursores isopropóxido de titânio, isopropanol, e ácido acético glacial, em autoclave à 230 °C por 12 horas. As partículas produzidas apresentaram a morfologia de um elipsoide, com tamanho médio de 20 nm de diâmetro e 100 nm de comprimento, gerando uma célula com eficiência de 6 %.

A produção de  $\text{TiO}_2$  anatase, por processo menos oneroso também é possível, como mostrado no trabalho de Ribeiro e colaboradores.<sup>89</sup> Neste a produção de  $\text{TiO}_2$  foi realizada com isopropóxido de titânio, ácido cítrico e etileno glicol, *via* metodologia Pechini.<sup>90</sup> Foram testadas diferentes relações de concentração de ácido cítrico: cátion metálico, obtendo-se  $\text{TiO}_2$  na forma anatase para a relação 2:1 e mistura de fases de anatase e rutilo para relações 3:1 e 4:1 e partículas com diâmetro menor que 40 nm foram obtidas para todas as concentrações testadas. Dubey e colaboradores<sup>91</sup> também demonstram a síntese de partículas esféricas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  obtidas pela metodologia sol gel e aplicadas em CSSC.

Maia e colaboradores<sup>87</sup> relatam a síntese de partículas de ZnO pelo método de co-precipitação, obtendo três diferentes morfologias variando a concentração do precursor metálico, esférica,

hexagonal e sem morfologia definida. Segundo os autores as partículas sem forma foram mais eficientes na célula, devido à menor resistência de transferência de carga relacionado aos altos valores de foto-corrente obtidos.

O tamanho/forma das partículas também são chaves para evitar as perdas de energia. Segundo pesquisas, as perdas por recombinação podem ser evitadas/diminuídas, com a dopagem ou mistura de materiais com propriedades diferentes. Este efeito ocorre por causa da formação de uma barreira energética, que quanticamente dificulta a recombinação do elétron foto-excitado com o eletrólito oxidado.<sup>11,92</sup> O efeito da mistura/dopagem, também potencializa a injeção eletrônica, melhora a fotovoltagem e conseqüentemente conduz a uma melhora na eficiência conversão de energia da célula.<sup>93</sup>

No desenvolvimento células solares mais eficientes, descobriu-se que a mistura sinérgica (chamada de P25) de 70 % anatase com 30 % rutilo ou 75 % anatase, 30 % rutilo é capaz de potencializar os parâmetros fotovoltaicos. Dias e colaboradores<sup>92</sup> demonstraram que a mistura de  $\text{CeO}_2$  com partículas em torno de 80 nm, obtido pelo método de precipitação, nas moléculas de  $\text{TiO}_2$ , são capazes de diminuir o gap do óxido em cerca de 0,5 V, impulsionando o valor de foto-corrente, gerando uma célula cerca de 24 % mais eficiente que a configuração simples, sugerida devido a uma melhor foto-injeção de cargas.<sup>92</sup>

Dentro desta perspectiva, Su e colaboradores,<sup>94</sup> descrevem a metodologia de preparação de  $\text{TiO}_2$  dopado com diferentes concentrações de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , encontrando para a mistura dos óxidos de

2,0 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  um aumento de eficiência de 7,0 % para 8,4%. Este aumento resulta da supressão da reação de recombinação, e da melhora do transporte eletrônico no foto-anodo, por causa da presença do Nb na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ . Uma melhora na estabilidade da célula também para o sistema dopado também é visualizado pela dopagem do óxido utilizado.

Outros óxidos vêm sendo aplicados,<sup>95-100</sup> como  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ , porém não foram capazes de gerar células eficientes como o  $\text{TiO}_2$ , quando aplicados nos dispositivos de maneira isolada e também não foram capazes de gerar filmes adequados.<sup>87,101-103</sup> Para garantir uma boa foto-conversão de energia, o controle da deposição e espessura do óxido no substrato condutor é de extrema importância.<sup>11</sup>

Para a deposição do óxido, há a necessidade da preparação de uma solução homogênea, aderente ao substrato e facilmente depositada, que após ser calcinada apresenta elevada cristalinidade e porosidade. Parussulo<sup>104</sup> descreve a produção de partículas, empregando-se uma pasta aquosa, contendo acetilacetona, Triton X e água, gerando filmes uniformes, produzindo sistemas com eficiências próximas a 5,26 %.

Em 2007, Ito e colaboradores,<sup>105</sup> sob supervisão do professor Michael Grätzel, demonstraram que a produção da pasta de  $\text{TiO}_2$  utilizando *alfa*-terpineol e etil celulose apresentam muitas vantagens quando comparadas as pastas aquosas, pois são mais reprodutíveis, muito mais estáveis e uniformes, como mostra a Figura 5.<sup>106</sup>

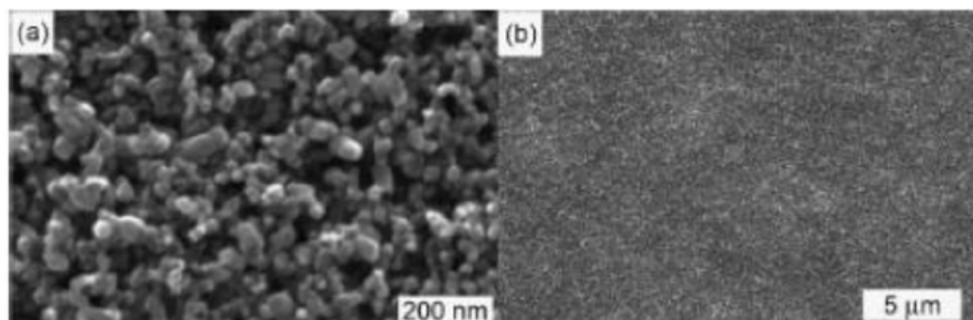
Com a preparação da pasta/emulsão do óxido, as partículas são depositadas em substrato condutor através das mais variadas técnicas, como “*Doctor Blading*”, “*Spin Coating*” e “*Screen Printing*”, sendo essa última a mais recomendada.<sup>73,107</sup> Para melhor entendimento das técnicas de deposição de filmes para CSSC, sugere-se a leitura do capítulo

7 do livro “Organic Solar Cells: Device Physics, processing, degradation, and prevention” do professor Kumar.<sup>108</sup> Cabe ressaltar tecnologias para confecção de CSSC em grandes áreas de aplicação<sup>109</sup> e o desenvolvimento de foto-anodos nanoestruturados eficientes e de menor custo.<sup>110,111</sup>

Óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e óxido de estanho dopado com índio (ITO), são os materiais mais utilizados como camada de óxido condutor transparente. No entanto, FTO é mais recomendado, devido sua resistência mais baixa e estabilidade a altas temperaturas, necessária para a sinterização do material.<sup>112</sup>

Durante o período da sinterização (400 °C~500 °C) ocorre a queima de toda matéria orgânica presente na pasta do óxido, conseqüentemente levando a formação de um material de elevada cristalinidade.<sup>11</sup> Neste processo, ocorre também o crescimento dos poros, que é de extrema importância, pois o corante se ancora nessas regiões e, quanto mais poroso o material, maior a quantidade de corante adsorvido e conseqüentemente maior será o número de elétrons foto-injetados.<sup>11</sup>

A espessura do filme também influencia na eficiência em conversão energética do sistema.<sup>106</sup> Filmes mais espessos aumentam a probabilidade da recombinação do elétron pois dificultam a difusão da carga pelo circuito externo. Sistemas potencializados, são produzidos uma fina camada (8 a 15  $\mu\text{m}$ ) de  $\text{TiO}_2$  ~25 nm sob FTO. Sucessivamente, uma camada de 4 a 5  $\mu\text{m}$  de  $\text{TiO}_2$  em tamanho próximo a 200 nm como camada de dispersão é adicionada no filme e aquecido para sinterização.<sup>113</sup> No entanto, essa metodologia passa a ser inviável à produção em larga escala, por causa do tempo necessário e do custo dos materiais utilizados, além de necessitarem de outros tratamentos para minimizar as regiões de defeitos nos filmes.



**Figura 5.** Micrografias para o  $\text{TiO}_2$  (P25) depositado *via Screen Printing*, com amplitude de 12000x em (a) e 5000x em (b). Adaptado com permissão de Seigo Ito, Peter Chen, Pascal Comte, e colaboradores. *Progress In Photovoltaics: Research and Applications*. Copyright (2007). Wiley online library

Um modelo conhecido como armadilhamento múltiplo, do inglês *multiple trapping model*, diz que os elétrons, ao serem injetados na banda de condução do óxido, não se movem livremente por ela. Segundo o modelo, existem estados de armadilhamento localizados logo abaixo da banda de condução característico de defeitos no filme/estrutura das partículas.<sup>114</sup> Esses elétrons, presos, podem receber energia, geralmente térmica, suficiente para irem para a banda de condução, de onde podem se mover e serem novamente presos, dificultando o tempo de transporte na estrutura do óxido semiconductor e diminuindo a eficiência de fotoconversão.<sup>115</sup> Essas regiões podem ser visualizadas pela técnica de microscopia de potencial de superfície (do inglês *Surface Charge Mapping by Kelvin Probe Force Microscopy*).<sup>115,116</sup>

Os estados de armadilhamento influenciam no tempo de transporte do elétron na rede de nanopartículas, ou seja dependem da morfologia da microestrutura e da conectividade das partículas.<sup>11</sup> Devido a este fenômeno, alguns autores demonstram o tratamento dos filmes, para potencializar a foto-injeção de elétrons, sendo que a mais utilizada baseia-se no tratamento do TiO<sub>2</sub> com TiCl<sub>4</sub>, que é capaz de potencializar a coleta de luz, diminuir os efeitos de recombinação e aumentar a velocidade do transporte da carga ao longo da rede do cristal, além de também diminuir estes estados de captura do elétron, como mostrado por Lee e colaboradores.<sup>117</sup>

Óxidos semicondutores com propriedades aqui descritas apresentam a capacidade de absorção apenas na região do ultra violeta e, por isso, faz-se necessário a inserção de um corante com amplo coeficiente de absorção, na composição das CSSC.<sup>118</sup> Destacam-se também os estudos de dispositivos CSSC com o uso de grafeno e quantum-dots.<sup>79,119</sup>

### Corante

Os corantes possuem a função fornecer os elétrons necessários, para que o transporte de cargas aconteça. O'Regan e Grätzel em 1991,<sup>22</sup> demonstraram o uso do corante **N3**, [Ru(II)(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], coordenado sob partículas de TiO<sub>2</sub>, alcançando uma absorção próxima a 750 nm no espectro eletromagnético e gerando um dispositivo com eficiência próxima a 7,9%.<sup>18,22,69</sup>

Com relação as propriedades do corante, este deve ser capaz de absorver energia na região

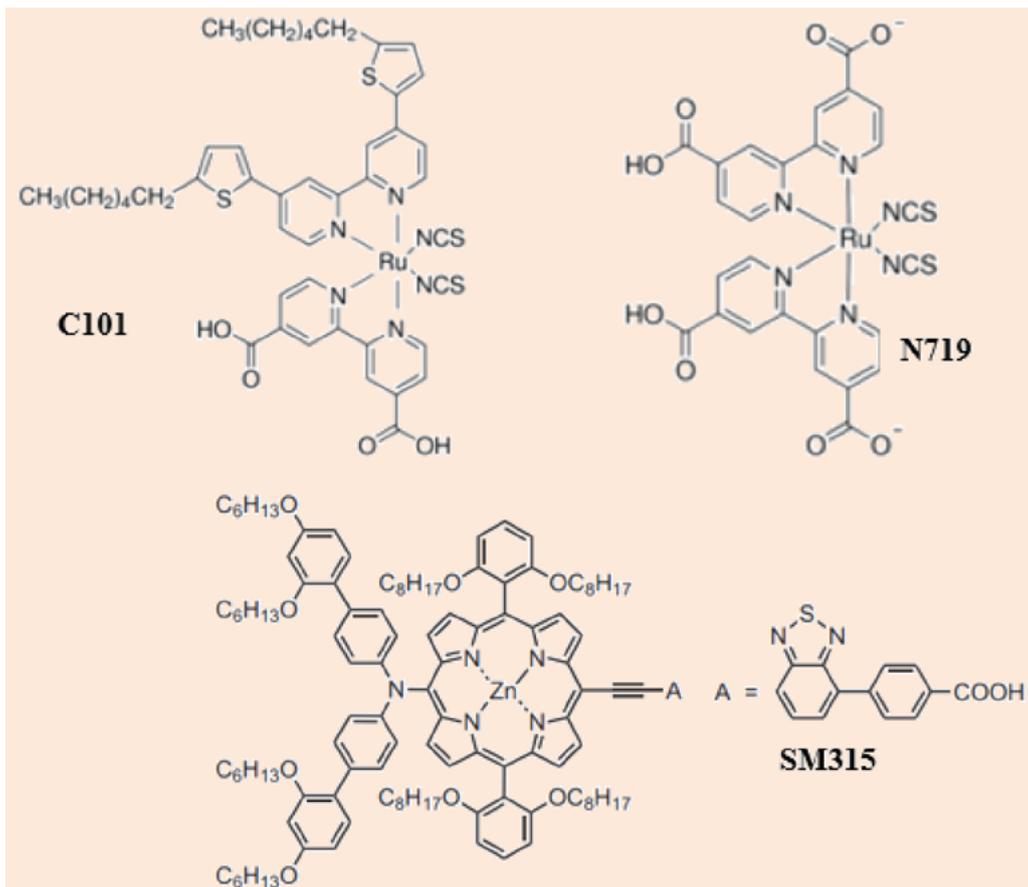
visível e no infravermelho próximo. Os principais grupos funcionais presentes para ancoragem são SCN, COOH, COOTBA, que são responsáveis por conectarem fortemente o corante a superfície do óxido condutor.<sup>11</sup> Estes podem fornecer um número de 10<sup>8</sup> ciclos redox, equivalente a 20 anos, sem sofrer degradação.<sup>120,121</sup> Como relatado por Grätzel em 2005,<sup>122</sup> para que o corante possa atingir a marca de 100 milhões de ciclos, é necessário que  $K_{REG}/K_2$  e  $K_{INJ}/K_1 > 10^8$ . Onde K representa a constante de velocidade, REG redução do corante oxidado, INJ injeção dos elétrons na banda de condução do óxido e 1 e 2 as perdas por recombinação.

Para que um corante possa ser empregado em uma CSSC, este também deve possuir o nível de estado excitado LUMO maior em energia do que a borda da banda de condução do semiconductor, de modo que um processo eficiente de transferência de elétrons entre o corante excitado e a banda de condução (BC) do semiconductor ocorra.<sup>11,45</sup> E para que a regeneração do corante aconteça, o nível do estado oxidado do foto-sensibilizador deve ser mais positivo que o potencial redox do eletrólito.

Nesse sentido, diversos corantes vem sendo desenvolvidos,<sup>18,69,123,124</sup> como complexos de rutênio comercialmente conhecidos como N719 (Figura 6), N749, N3, que apresentam grupos auxocromos eficientes, que são os responsáveis pela absorção da luz solar e com posição de bandas favoráveis. Reynal e colaboradores<sup>125</sup> demonstraram a utilização de um corante denominado C101 (*cis-bis (isotiocianato)(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) (4,4'-bis(5-hexiltiofeno)2,2'-bipiridil) rutênio(II)*) que possui átomos de rutênio com grupos tiofênicos, gerando uma célula com eficiência de 9,21 %. Sauvage e colaboradores,<sup>126</sup> relatam a aplicação do mesmo corante, (Figura 6), com partículas de "TiO<sub>2</sub> beads", encontrando uma eficiência de 10,6 %.

Organometálicos com ósmio e cobre, como o rutênio, também vem sendo sintetizados para serem aplicados nesses dispositivos, gerando células com eficiências próximas dos valores encontrados por Grätzel.<sup>11</sup>

O mecanismo de coordenação do corante na superfície do óxido metálico, depende da magnitude das forças de ligação entre os dois compostos<sup>24</sup>. Gallopin e colaboradores<sup>127</sup> relatam seis diferentes classes de coordenação, sendo: éster monodentado, quelato bidentado, ponte quelato, ligação de hidrogênio monodentado, ligação de hidrogênio bidentado e monodentado

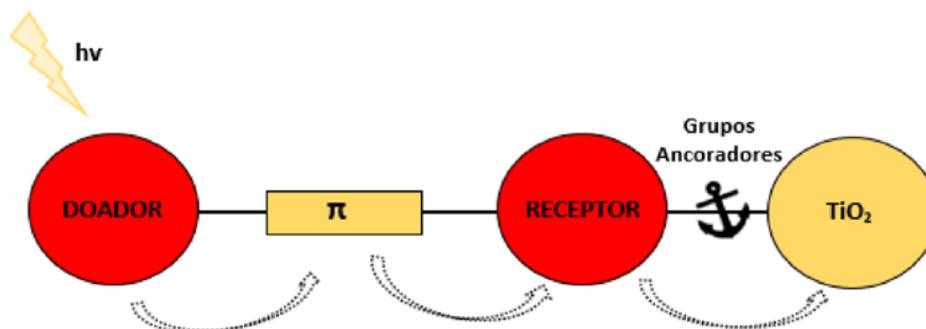


**Figura 6.** Estrutura molecular dos corantes C101, N719 e SM315. “Adaptado com permissão de Simon Mathew, Aswani Yella, Peng Gao, Robin Humphry-Baker, Basile F. E. Curchod e colaboradores. *Nature Chemistry* Copyright (2014). *Nature Chemistry*”

através da ligação CO. Segundo Zhang e Cole,<sup>128</sup> as estruturas bidentadas geram células mais estáveis, devido à coordenação mais efetiva sob as partículas do óxido semiconductor, acarretando em uma melhor eficiência de injeção eletrônica. O mecanismo de transferência de carga do corante para o TiO<sub>2</sub> é representado na Figura 7.

O corante, quando recebe luz solar, injeta elétrons do grupo doador (Ru, Os, Cu) através

das ligações π, para o grupo receptor/ancorador (SCN, OH, COOH) na molécula. Os primeiros possuem orbitais preenchidos, enquanto os receptores possuem orbitais vazios e disponíveis à ocupação, fornecendo uma transferência eletrônica π → π\*. Este mecanismo de transporte de carga, do metal para o ligante é conhecido como MLCT (*Metal Ligand Charge Transfer*), que fornece estados de excitação com longo tempo



**Figura 7.** Mecanismo de transferência de carga metal ligante (MLCT) na interface anódica de uma CSSC. Fonte: O autor.

de duração.<sup>21,129</sup> Nesse sentido, quanto maior a capacidade de ancoragem do corante e maior o número de moléculas adsorvidas na superfície do óxido com facilidade de fornecer elétrons, espera-se que a foto-corrente do sistema flua com facilidade o que propicia uma célula eficiente em conversão de energia.

Para a impregnação o óxido semiconductor já depositado em substrato condutor e sinterizado, é mergulhado na solução do corante, onde ocorre a ancoragem dos grupos aceptores na superfície do óxido semiconductor. O tempo total para que ocorra uma perfeita impregnação é relativo, pois depende da estrutura do corante e do óxido utilizado. Para a impregnação N719, Shahzad e colaboradores<sup>130</sup> relatam uma adsorção máxima após cerca de 7 horas de impregnação. Os autores também realizaram a dessorção de N719, com solução aquosa de NaOH, e realizaram o cálculo de concentração de corante adsorvido na superfície do óxido, utilizando a técnica de UV-Vis, chegando a valores máximos de 0,09 mol de corante adsorvido por cm<sup>2</sup> de óxido.

Por causa da complexa rota sintética destes corantes organometálicos utilizados, para garantir todas as propriedades aqui citadas, os mesmos apresentam um elevado custo de produção, próximo a US\$620,00 por grama do material (N719), o que ocasiona a pesquisa e no desenvolvimento de novos materiais, como os polímeros e os corantes extraídos de produtos naturais.<sup>131</sup>

Metabólitos como antocianinas, curcuminas entre outros são moléculas fotossensíveis, presentes em corantes de produtos naturais, que podem ser aplicadas nestes dispositivos. Possuem fácil metodologia de extração e geram células menos eficientes quando comparados aos corantes

com rutênio, porém apresentam custo mais baixo.<sup>39,72,132</sup> Alguns dos resultados dos parâmetros fotovoltaicos destes estudos são compilados e apresentados conjuntamente na Tabela 1 para comparação relativa.

Ghan e colaboradores<sup>133</sup> relatam o uso do corante extraído da romã (*Punica granatum*) impregnado sob TiO<sub>2</sub> P25 e atingem uma eficiência de 2,0 % e para a "black berry" (amora) de 1,4 %. Shalini e colaboradores<sup>134</sup> demonstram a fabricação de uma DSSC aplicando a *Kigelia africana* como corante sob TiO<sub>2</sub> tratado com sódio e leveduras, alcançando uma eficiência de 2,09 %. Vários são os trabalhos com extração de corantes oriundos de produtos naturais, como a *Jaboticaba*,<sup>135</sup> *Rhododendro*<sup>136</sup> e a *Celosia cristata*,<sup>137</sup> gerando sistemas com eficiências de 0,63 %; 0,57 % e 1,38% respectivamente (Tabela 1).

Com relação ao tempo de impregnação para corantes naturais, Hossain e colaboradores,<sup>138</sup> determinaram que para o corante extraído de produtos ricos em curcumina, a adsorção máxima na superfície do TiO<sub>2</sub> é de 6 horas, tanto para extrações com etanol, quanto para metanol.

Polímeros que apresentam duplas ligações conjugadas também vêm sendo extensamente aplicados em células solares. Maia e colaboradores<sup>87</sup> demonstram a produção de uma célula solar com ZnO sensibilizado pelo polímero poli(3-octiltiofeno), alcançando uma eficiência máxima em conversão energética de 1,11 %.<sup>87</sup>

A síntese de compostos porfirinicos com exímio comportamento de transferência de carga intramolecular, estabilidade fotoeletroquímica e capacidade de absorver em regiões do infravermelho também vêm sendo desenvolvidos e podem ultrapassar a margem de 10 % de eficiência, como demonstrado no trabalho de Zeng e colaboradores.<sup>139</sup>

**Tabela 1.** Eficiências encontradas para diferentes corantes comerciais e naturais

Corante	Eficiência (%)	Referência
N719	7	Grätzel <sup>140</sup>
N749 ("Black Dye")	11,1	Chiba e colaboradores <sup>37</sup>
P3OT	1,11	Maia e colaboradores <sup>87</sup>
<i>Punica Granatum</i> (Romã)	2	Ghan e colaboradores <sup>133</sup>
<i>Morus</i> (amora)	1,4	Ghan e colaboradores <sup>133</sup>
<i>Kigelia africana</i>	0,83	Shalini <sup>134</sup>
<i>Jaboticaba</i>	0,63	Calogero e colaboradores <sup>135</sup>
<i>Rhododendron</i>	0,57	Zhou <sup>136</sup>
<i>Celosia cristata</i>	1,38	Hosseinnezhad e colaboradores <sup>137</sup>
<i>Prunus domestica</i> (ameixa)	0,2	Tractz e colaboradores <sup>72</sup>

Verifica-se na Tabela 1 que as células fotossensibilizadas com corantes naturais apresentam eficiência próxima a 1 % e sua utilização em larga escala não é viável. Sua utilização encontra-se aplicada apenas para entendimento dos processos interfaciais das CSSC e também para metodologias de pesquisa no ensino, como demonstrado no trabalho de Sonai e colaboradores.<sup>141</sup> Corantes alternativos como os derivados do poli-tiofeno também demonstram aplicação,<sup>142</sup> mas até a presente data não atingiram a margem de 7 % de eficiência alcançada por Grätzel, salvo os corantes porfirínicos, como o SM315 (Figura 6) que apresentam grupos orgânicos específicos para absorção nas mais diversas faixas do espectro eletromagnético.<sup>45</sup> Finalmente, pode-se pontuar que há estudos promissores sobre o planejamento e desenvolvimento de CSSCs sem centros metálicos.<sup>143</sup>

Para a otimização de um sistema fotovoltaico de terceira geração, além da absorção do foto-anodo, as cargas devem ser extraídas com facilidade no cátodo da célula, ou seja, no polo positivo.

#### 2.4 Cátodo

O cátodo ou contra-eletródo (CE), tem a função em uma CSSC de transferir os elétrons do circuito externo e injetá-los no eletrólito, que por sua vez regenera o corante oxidado.<sup>11,144</sup>

Elevada condutividade elétrica, grande área superficial, atividade catalítica de redução e alta estabilidade com o eletrólito são características fundamentais para que um material possa ser aplicado como catodo em um sistema de terceira geração.<sup>144,145</sup>

Como relatado por Wu e colaboradores,<sup>146</sup> a atividade catalítica de um contra-eletródo pode ser indicada em termos de densidade de corrente, como mostra a Equação 9.

$$R_{TC} = \frac{RT}{nFJ} \quad (9)$$

Onde  $R_{TC}$  representa a resistência de transferência de carga,  $R$  a constante dos gases,  $T$  a temperatura,  $n$  o número de elétrons transferidos na reação,  $J$  a densidade de corrente e  $F$  a constante de Faraday.

Como a injeção de elétrons necessita acontecer em alta velocidade, a platina depositada sobre substrato condutor (óxido de estanho dopado com flúor-FTO; óxido de estanho dopado com índio-ITO) vem sendo o material mais aplicado como catodo

nas CSSC, em consequência da sua alta atividade catalítica e alta condutividade elétrica.<sup>144,145</sup> No entanto, o alto custo deste material propicia a busca por materiais alternativos, capazes de desempenharem tal função.

O grafeno possui estabilidade em eletrólitos baseados em iodo e em cobalto, desempenha um bom papel como CE e mostra-se aplicável nestes dispositivos. Cheng e Colaboradores<sup>147</sup> mostraram um aumento de 8 % e 13 % na densidade de corrente e eficiência do sistema, com a utilização de platina/grafeno como CE. Yohannes e Inghanas<sup>148</sup> mostraram também a alta capacidade do polímero PEDOT (poli 3,4-etileno dioxitiofeno) de atuar como contra-eletródo em uma célula solar, por efeito da alta capacidade de catalisar a reação  $I/I_3^-$ , instigando diversas pesquisas na área.

A deposição eletroquímica de materiais com as propriedades aqui discutidas, vem sendo a mais aplicada para a produção do CE, em virtude da uniformidade dos filmes, alta adesão ao substrato condutor e por ser realizado em baixa temperatura.<sup>72,101,146</sup> Outros mecanismos de deposição como redução química,<sup>149</sup> deposição química por vapor,<sup>150</sup> reação hidrotérmica,<sup>151</sup> polimerização *in situ*<sup>152</sup> e deposição *via "sputtering"*<sup>153</sup> também mostram-se bastante viáveis. Cabe destacar alguns importantes trabalhos sobre a aplicabilidade do grafeno, como contra-eletródo,<sup>154,155</sup> e como material componentes de CSSCs híbrida.<sup>156</sup>

#### 2.5 Eletrólito

O eletrólito desempenha um papel fundamental em CSSC, o de intermediador de cargas, ou seja, reduzir as espécies oxidadas e, oxidar as espécies reduzidas.<sup>11,72,80</sup> Ele também está intimamente relacionado a foto-conversão de energia e a durabilidade de uma célula solar.<sup>20,157</sup> Para que um material possa ser utilizado como eletrólito em uma célula solar, o mesmo deve apresentar alguns principais requisitos, como:

- Ponto de fusão abaixo de -20 °C e ponto de ebulição maior que 100 °C, para garantir que o eletrólito mantenha as suas propriedades em condições de baixas e altas temperaturas;<sup>157,158</sup>
- Estabilidade química com luz e sem luz e, não podem causar a desorção ou degradação do corante;<sup>157,158</sup>
- Alta constante dielétrica, baixa viscosidade, baixa solubilidade nos solventes selantes

de CSSC, boa condutividade, para garantir uma alta difusão de cargas e permitir a formação de uma interface com o semiconductor mesoporoso.<sup>157-159</sup>

- Ter menor potencial de oxidação que o nível oxidado das moléculas do corante,<sup>11,158</sup>
- Ter rápida cinética de transferência de elétrons no contra eletrodo e lenta cinética de recombinação de elétrons na superfície do corante,<sup>159</sup>
- Não ser corrosivo no sistema estudado.<sup>160</sup>

Desde a descoberta e o desenvolvimento das células solares baseadas em corantes, o eletrólito que vem mostrando melhor desempenho é o baseado em iodo ( $I^-/I_3^-$ ).<sup>11,159</sup> Segundo Ondersama e Hamman,<sup>159</sup> o eletrólito de iodeto-tri-iodeto é capaz de regenerar o corante com alta velocidade e propiciar uma lenta reação de recombinação com o elétron na banda de condução do semiconductor, resultando em um longo comprimento de difusão através do  $TiO_2$ .

Porém, eletrólitos líquidos apresentam algumas desvantagens, como relatado por Sua'it e colaboradores,<sup>161</sup> pois apresentam dificuldade de instalação em módulos de grandes áreas, problema de selagem e vazamento, e conduzem a uma fotodegradação dos corantes adsorvidos, causando uma diminuição na vida útil da célula. Com bases nestes pontos aqui mostrados, diversos pesquisadores desenvolvem diferentes materiais com o intuito de serem aplicados em CSSC.<sup>157</sup>

Andrade e colaboradores,<sup>162</sup> demonstram a caracterização e a aplicação de um eletrólito em gel modificado com poliamidopiridina, alcançando resultados de eficiência e estabilidade próximos a utilização de eletrólitos líquido devido à alta mobilidade iônica, resultado que está relacionado com a formação de poli-iodetos característicos da interação entre grupos básicos do dendron de poliamidaminopiridina e espécies contendo iodeto.

A utilização de eletrólitos líquidos contendo cobalto também é possível, podendo produzir células solares com eficiências maiores que 10 %, como mostrado por Yella e colaboradores.<sup>163</sup> São dignos de ressalva, alguns dos diversos estudos do uso de líquidos iônicos como eletrólitos em CSSC, conforme reportado em recente artigo de revisão<sup>164</sup> e destaca-se o trabalho com polímeros eletrolíticos em trabalho já citado.<sup>121</sup>

Uma extensa gama de trabalhos vem sendo publicados, com o intuito de aumentar  $E_{ca}$  do sistema, e isto vem sendo desenvolvido pela mudança no  $E_{redox}$  do eletrólito. Consequentemente

com isto, pode-se potencializar a eficiência em conversão energética do sistema, como demonstrado por trabalhos recentes de Gao e colaboradores<sup>165</sup> e Colombo e colaboradores.<sup>166</sup>

Para otimizar o desempenho foto-eletrólito das CSSC são adicionados aditivos ao eletrólito que potencializam a capacidade de intermediação de cargas. Estes, são capazes de aumentar o potencial de circuito aberto do sistema e dificultar a reação de recombinação, como o caso da inserção do 4-terc-butilpiridina na composição do eletrólito  $3I^-/I_3^-$ .<sup>167</sup> É relatado também a utilização do tiocianato de guanidina, que se acumula na superfície do óxido semiconductor, induzindo a um deslocamento positivo da banda de condução do óxido e consequentemente potencializando a eficiência de injeção de elétrons.<sup>168</sup>

Como será descrito na seção “*curva j-E*”, a eficiência de um sistema fotovoltaico de terceira geração é calculado empregando-se os valores de  $j_{cc}$  (densidade de corrente de curto-circuito),  $E_{ca}$  (potencial de circuito aberto) e FF (fator de preenchimento) e todos esses parâmetros estão relacionados com a utilização do eletrólito, como descrito por Wu e colaboradores.<sup>157</sup> A  $j_{cc}$  está relacionada com o transporte das espécies oxidadas, o  $E_{ca}$  relacionado ao potencial redox do eletrólito e por fim o FF que pode ser extremamente afetado pelos processos de difusão nas interfaces catódica e anódica do sistema.<sup>157,169</sup>

Cabem destacar as múltiplas aplicabilidades de polioxometalatos que podem ser investigados em diferentes partes de CSSCs, como eletrólito, como foto-anodos, sensibilizados e até contra-eletrodo.<sup>170</sup>

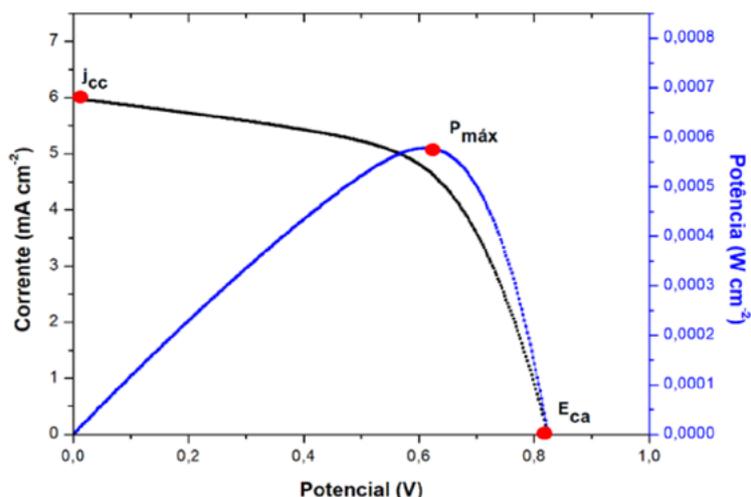
### 3. Medidas de Caracterização

#### 3.1 Curvas (j-E)

O método mais utilizado na caracterização de uma CSSC, é a curva de densidade de corrente em função do potencial (j-E) que é realizada com a ajuda de um simulador solar, obtendo como resposta uma curva como mostrada na Figura 8.<sup>75</sup>

Utilizando-se desta técnica, é possível obter os parâmetros fotovoltaicos  $j_{cc}$  e o  $E_{ca}$ , equivalentes a densidade de corrente de curto-circuito e a máxima corrente gerada pela célula solar respectivamente. Estes, podem ser definidos como:

$J_{cc}$ : É a máxima corrente produzida por uma CSSC e é medida quando a voltagem aplicada



**Figura 8:** Curva j-E de uma célula solar sensibilizada por corante, onde a curva preta fornece  $j_{sc}$  e  $E_{ca}$  e a curva azul a potência máxima ( $P_{máx}$ ). Fonte: O autor

na célula é zero ( $E=0$ ). É influenciada por fatores como o número de fótons incidindo no sistema, propriedades óticas, área da célula, etc.<sup>75</sup>

$E_{ca}$ : É o máximo de potencial produzido pela célula e é medido quando não há corrente aplicada no sistema ( $j=0$ ). É dado pela diferença de potencial entre a banda de condução do óxido e o potencial redox do eletrólito.<sup>171</sup>

Como demonstrado por Grätzel,<sup>76</sup> o potencial máximo pode ser calculado matematicamente pela Equação 10, em que  $i_0$  representa a corrente saturada reversa,  $i_{cc}$  a corrente de curto-circuito,  $n$  o valor de idealidade entre 1 e 2,  $R$  a constante dos gases,  $T$ , temperatura e  $F$  constante de Faraday.

$$E_{ca} = \left(\frac{nRT}{F}\right) \ln\left(\frac{i_{cc}}{i_0} - 1\right) \quad (10)$$

Com a obtenção do  $J_{cc}$  e  $E_{ca}$  é possível realizar o cálculo do fator de preenchimento, ou o fator de forma (FF), como mostra a Equação 11, um componente característico para cálculo da eficiência do sistema ( $\eta$ ), que varia de 0 a 1 e descreve a aproximação da célula em uma condição ideal.<sup>75,141</sup>

$$FF = \frac{I_{máx} E_{máx}}{J_{cc} E_{ca}} \quad (11)$$

Onde  $I_{máx}$ ,  $E_{máx}$  e  $P_{in}$  corresponde a corrente máxima, potencial máximo e  $p$  incidente respectivamente. Com a obtenção desses parâmetros é possível realizar o cálculo de  $\eta$  empregando-se a Equação 12.

$$\eta (\%) = \frac{j_{cc} E_{ca} FF}{P_{in}} \cdot 100 \quad (12)$$

Os valores de  $\eta$  não sofrem mudança com a intensidade, como demonstrado pela a Equação 12, no entanto essa intensidade é fundamental para a obtenção dos parâmetros fotovoltaicos. Com o aumento da intensidade luminosa, há um número maior de elétrons sendo ejetados para a banda de condução do óxido semiconductor, impulsionando os valores de  $J_{cc}$ , como mostrado por Okaglu e colaboradores.<sup>172</sup> Por isso faz-se necessário a utilização de valores padrões de intensidade luminosa, para caracterização destes sistemas.

Devido à variação na irradiação do sol, dependendo das características atmosféricas, horário e região, há a utilização de uma condição padrão para a comparação de módulos fotovoltaicos, chamada de massa de ar, AM (do inglês, *Air Mass*). A condição padrão utilizada é a de AM 1.5 G, característica de uma incidência solar com ângulo de 48, 2°, que produz uma radiação de 1000 W m<sup>-2</sup>.<sup>173,75</sup>

### 3.2 Eficiência de foto-conversão de fóton incidente em corrente elétrica (IPCE)

A percentagem de conversão dos fótons incidentes em corrente elétrica em uma célula solar em função do comprimento de onda, pode ser obtida pela Equação 13. Esta permite verificar em quais regiões do espectro eletromagnético há maior eficiência em conversão de energia, sendo  $j_{cc}$  a corrente de curto-circuito,  $\lambda$  ao comprimento

de onda da radiação incidente e  $P_{in}$  a potência da radiação incidente.<sup>11,75</sup>

$$IPCE = \frac{J_{cc}(\lambda)[A\text{ cm}^{-2}]}{\lambda(nm)P_{in}(\lambda)[W\text{ cm}^{-2}]} \quad (13)$$

Para a seleção dos comprimentos de onda, faz-se uso de um monocromador, que é capaz de incidir sobre a célula comprimentos de onda com largura de banda da ordem de 0,1 nm, podendo-se assim calcular a corrente do sistema nessas condições e possibilitando a construção do espectro, com o eixo x sendo o comprimento de onda e o eixo y os valores de IPCE.<sup>75</sup>

De maneira geral, os espectros para os sistemas de  $TiO_2$  com corantes com base em rutênio apresentam alta percentagem de eficiência nas regiões próximas a 500 nm (IPCE~60 %).<sup>82,123</sup> Nota-se também a alta utilização desta técnica para a caracterização de células solares sensibilizadas com corantes naturais.<sup>139,174,175</sup>

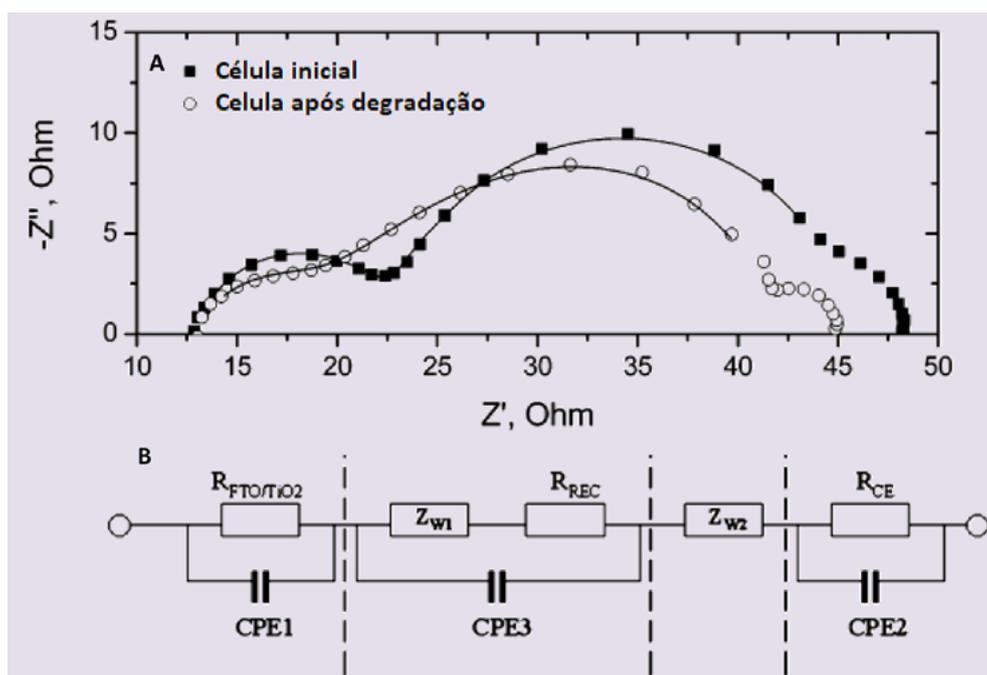
### 3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece um panorama geral de

funcionamento da célula e baseia-se na diferença das velocidades que ocorrem nas interfaces eletrodo/solução.<sup>176,177</sup>

O método utilizado na EIE consiste em pulsar um potencial em uma faixa de frequência, sendo que a resposta a esta perturbação é representada graficamente na forma de diagramas, como o Nyquist, também conhecido como representação de Argand ou Cole-Cole, (Figura 9A)<sup>178</sup> com o eixo x representando a impedância real e o eixo y, a impedância imaginária.<sup>179</sup> Esta perturbação, geralmente ocorre no potencial de equilíbrio do sistema, isto é, no potencial da dupla camada formado pela interface eletrodo poroso ( $TiO_2$ )/solução (eletrólito).<sup>176</sup> Para melhor entendimento da técnica, sugere-se a leitura do trabalho de Carvalho e colaboradores.<sup>180</sup>

As diferentes interfaces que existem em uma CSSC mostram semicírculos em diferentes regiões de frequência.<sup>178,181</sup> Como o contra-eletródo apresenta alta condutividade elétrica, as reações nessa interface (reações 3 da Figura 2) ocorrem em elevada velocidade, gerando o semicírculo em menores valores de frequência e a esquerda da representação de Nyquist. Os processos



**Figura 9A-B** A) Diagrama de Nyquist para célula em tempo inicial e após sofrer degradação composta por de  $TiO_2$  sensibilizada com o corante N719. B) Circuito equivalente geral de uma CSSC para uma célula de  $TiO_2$ , onde  $R_{FTO/TiO_2}$  representa a interface substrato condutor óxido semiconductor,  $R_{REC}$  a resistência de recombinação de elétrons,  $R_{CE}$  resistência no contraeletródo e  $Z_{w2}$  a impedância de Warburg. Adaptado de Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye- Sensitized Solar Cells. Qing Wang, Jacques-E. Moser, Michael Grätzel. *The Journal of Physical Chemistry B*. Copyright (2005).<sup>178</sup> American Chemical Society.

característicos que ocorrem no foto-anodo (Equações 1, 2, 6, 7 e 8 da Figura 2), são mostrados em frequências intermediárias, e o processo difusional (reações 4 e 5 da Figura 2), característico para células com corantes ocorrem em elevadas frequências, com um semicírculo completo ou incompleto, caracterizando um processo difusional finito ou infinito.<sup>82,179,182</sup> Os processos que ocorrem em uma CSSC podem ser modulados em um circuito equivalente, como estudados por Bisquert e colaboradores<sup>77,182-184</sup> representado na Figura 9B.

Como verificado na Figura 9B, com o ajuste da impedância para o circuito equivalente obtêm-se o valor da  $R_r$ ,  $R_t$  e  $C_\mu$  que representam respectivamente a resistência a difusão, resistência a transferência de carga e a capacitância química.<sup>185</sup> Como demonstrado por Guimarães e colaboradores,<sup>181</sup> utilizando esses parâmetros é possível obter o valor do coeficiente de difusão e o tempo de vida eletrônico ( $\tau_e$ ) para a célula mostrados na Equação 14 e 15. Onde  $L$  representa a espessura do filme.

$$\tau_e = R_r C_\mu \quad (14)$$

$$D_n = \frac{L^2}{R_t C_\mu} \quad (15)$$

Parvazian e colaboradores<sup>186</sup> demonstram a obtenção de todos os parâmetros descritos neste item pelas medidas de EIE. Os mesmos realizaram a síntese de nanotubos de carbono contendo titânio (NTCT), produzindo uma CSSC com compósito de  $\text{TiO}_2/(\text{NTCT})$ . O ajuste foi realizado com base no circuito apresentado na Figura 9B, e foram obtidos células mais resistentes aos efeitos de recombinação, o que potencializou a eficiência dos dispositivos solares.

Zhang e colaboradores<sup>187</sup> demonstram o estudo de células solares de  $\text{TiO}_2$  dopadas com cério, sendo estudadas por EIE. Os autores realizam o ajuste dos modelos de Nyquist e verificam que adição de  $\text{CeO}_2$  em proporções molares maiores que 0,6 % de Ce em Ti, aumentam a resistência a transferência de carga, devido à forte recombinação dos elétrons, confirmado pelos tempos de eletrônico obtidos.

Esses parâmetros aqui demonstrados, também podem ser obtidos por técnicas com intensidade modulada (IMVS e IMPS).

### 3.4 Espectroscopias de foto-voltagem com intensidade modulada (IMVS) e de foto-corrente com intensidade modulada (IMPS)

As técnicas de IMVS e IMPS são realizadas em condições de potencial de circuito aberto e de curto-circuito respectivamente.<sup>80,188-190</sup> Nelas uma perturbação luminosa senoidal, com baixa amplitude é aplicada em uma faixa de frequências, fornecendo um semicírculo. O tempo de coleta ( $t_c$ ), que é caracterizado pelo tempo que o elétron leva para ser ejetado para a banda de condução do óxido semiconductor e, o tempo de vida eletrônico ( $t_e$ ), caracterizado pela reação de recombinação do elétron na banda de condução com o eletrólito oxidado podem ser calculados pela frequência nos pontos mínimos dos diagramas de IMPS e IMVS.<sup>191</sup> Esses pontos são utilizados, pois tendem as condições de corrente de curto circuito ( $E = 0$ , não há recombinação) e potencial de circuito aberto ( $j=0$ ; não há coleta de elétrons).<sup>72,190,192</sup>

As equações que possibilitam o cálculo dos fenômenos aqui descritos, encontram-se nas Equações 16 e 17.<sup>72,81</sup>

$$t_c = \frac{1}{2\pi f_c} \quad (16)$$

$$t_e = \frac{1}{2\pi f_r} \quad (17)$$

Onde  $f_c$  e  $f_r$  correspondem a frequência do ponto mínimo no diagrama de IMPS e IMVS respectivamente. Como descrito no item anterior, o tempo de vida eletrônico pode ser estimada pelo ajuste ao circuito equivalente, podendo-se igualar as Equações 6 e 8, para a obtenção da Equação 18.

$$\frac{1}{2\pi f_r} = R_r C_\mu \quad (18)$$

Ou seja, pela medida de IMVS também pode-se estimar a resistência de recombinação de um sistema, e o valor de capacitância química para a célula solar.

Para que a célula solar apresente uma elevada eficiência de coleta, é necessário que o tempo de coleta possua alta velocidade (tempo menor), enquanto que a velocidade da reação de recombinação seja lento (tempo maior). Jin e colaboradores<sup>193</sup> demonstram o emprego dessas técnicas e a obtenção de  $t_c = 3,121$  ms e  $t_r = 3,998$  ms para células solares com de  $\text{TiO}_2$  e quitosana sensibilizadas com corante de rutênio. Ok Kim

e colaboradores<sup>194</sup> demonstram que o uso de  $\text{TiCl}_4$  na célula de  $\text{TiO}_2$  diminui o tempo de coleta (6,63 ms para 2,83 ms) e aumenta o tempo de recombinação (23 ms para 28 ms). Diversas outras aplicações que utilizam estas técnicas podem ser encontradas na literatura, como em sistemas com corantes naturais,<sup>72</sup> corantes orgânicos,<sup>195</sup> eletrólitos de alta viscosidade<sup>190</sup> e células com mistura de óxidos.<sup>148,59</sup>

Recentemente foi demonstrado Solaymamal e Murugakootan<sup>196</sup> que a inserção de nanopartículas de metais mais nobres, como exemplo o ouro, podem ser aplicadas em CSSC, potencializando a eficiência do sistema em 65 %, devido à diminuição na resistência de transferência de carga e a um aumento do tempo de vida eletrônico.

### 3.5 Extração de carga

A técnica de extração de carga (EC) é uma poderosa ferramenta, no estudo das CSSC, que permite analisar as reações de transporte, recombinação e armadilhamento.<sup>11,81,189</sup> Quando o sistema é irradiado pela luz solar, a formação de uma dupla camada elétrica nas interfaces foto-anodo/eletrólito e contra-eletrodo/eletrólito garante a formação de um potencial estacionário.<sup>176</sup> Este potencial, quando forçado a zero, conduz a condição de curto-circuito, que permite o estudo apenas das reações de transporte. Por outro lado, quando a condição de potencial de circuito aberto é forçado, não há corrente no sistema, possibilitando o estudo das reações de recombinação.<sup>47,150</sup> A sequência de condições durante a medida da extração de carga é detalhada na Figura 10.

Como mostrado na Figura 10, primeiramente, a célula é iluminada até que a condição de estado estacionário seja alcançado. A luz então é interrompida, e o decaimento do potencial é medido em um determinado tempo. Após, a célula é curto-circuitada e a corrente medida é integrada para a obtenção da carga extraída.<sup>150</sup>

O tempo de vida eletrônico pode ser calculado pelas medidas de EC, para uma reação de recombinação de primeira ordem empregando-se a Equação 19, derivando a carga extraída em função do tempo.<sup>189</sup>

$$t_e = Q(t) \left( \frac{dQ(t)}{dt} \right)^{-1} \quad (19)$$

Nissfolk e colaboradores<sup>80</sup> demonstram a determinação da carga extraída para o sistema  $\text{TiO}_2/\text{N719}$ , empregando-se as medidas de EC. Sob intensidade luminosa de  $0,57 \text{ mW cm}^{-2}$  os autores relatam a variação de uma carga extraída de  $19 \mu\text{C cm}^{-2}$  para condição de curto-circuito a  $200 \mu\text{C cm}^{-2}$  para condição de circuito aberto. Diferentes condições luminosas foram analisadas, e conclui-se que os comprimentos de difusão diminuem com o aumento da intensidade da luz, devido aos estados de armadilhamento nos óxidos que são desativados por energia luminosa/térmica.

Yan e colaboradores<sup>151</sup> relatam o emprego da EC para a análise da dinâmica de carga em CSSC com diferentes áreas ativas mimetizando módulos solares comerciais. Os resultados indicaram que o aumento da área da célula potencializa a reação de recombinação e reduz a eficiência em extração de carga, por causa do aumento dos estados de armadilhamento de elétrons presentes no óxido.

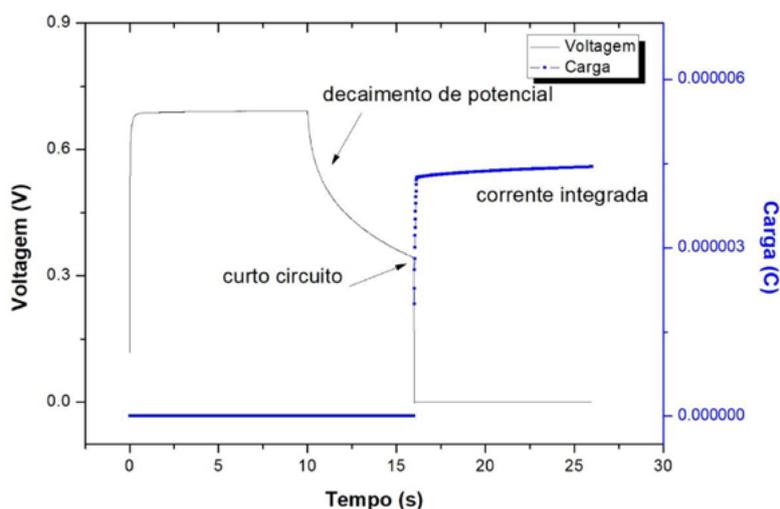


Figura 10. Gráfico de EC típico, para uma CSSC. Fonte: O autor

## 4. Conclusão

Nesta revisão, foram relatados: o mecanismo de funcionamento das células solares sensibilizadas por corante, os materiais empregados e os principais trabalhos encontrados que propiciaram o aumento de eficiência para estes dispositivos. Também foram abordadas as principais técnicas de caracterização utilizadas para avaliação da performance destes sistemas.

Observou-se também, o grande avanço da tecnologia para desvendar os mecanismos associados as CSSC. São muitos os grupos de pesquisa, acadêmicos e tecnológicos e muitos os pesquisadores envolvidos nesta tecnologia que apresentam um objetivo em comum: estar a serviço da maior parte da humanidade para a geração de energia renovável e ecologicamente adequada. E isto só será possível com a produção de módulos fotovoltaicos mais eficientes, estáveis e de custo reduzido.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (Capes) - Código de Funcionamento 001. Os autores agradecem também ao CNPq, ao SETI/UGF e Fundação Araucária.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Marques, S. Energias Fósseis versus Energias Renováveis: proposta de intervenção de Educação Ambiental no 1º Ciclo do Ensino Básico **2007**, 242. [\[Link\]](#)
- <sup>2</sup> Smalley, R. E. Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge. *MRS Bulletin* **2005**, 30, 412. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>3</sup> Diao, E. W.G. Next-Generation Solar Cells and Conversion of Solar Energy. *ACS Energy Letters* **2017**, 2, 2016. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>4</sup> Ribeiro, R. B.; Silva, R. B.; Frigotto, R. L.; Junior, J. U. Generation of Photovoltaic Solar Energy. Evaluation of the Demand Curve with the Insert of Grid-connected Photovoltaic Power System at CINDACTA II, Curitiba-PR, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology* **2018**, 61,29. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>5</sup> Potencial Solar do Brasil. Atlas brasileiro de energia solar [\[Link\]](#).
- <sup>6</sup> Kivambe, M.; Aissa, B.; Tabet, N. Emerging Technologies in Crystal Growth of Photovoltaic Silicon: Progress and Challenges. *Energy Procedia* **2017**, 130, 7. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>7</sup> Battaglia, C.; Cuevas, A.; De Wolf, S. High-efficiency crystalline silicon solar cells: Status and perspectives. *Energy Environmental Science* **2016**, 9, 1552. [\[CrossRef\]](#).
- <sup>8</sup> Blakers, A.; Zin, N.; McIntosh, K. R.; Fong, K. High efficiency silicon solar cells. *Energy Procedia* **2012**, 33, 10. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>9</sup> Prince, M. B. Silicon solar energy converters. *Journal of Applied Physics*. **1955**, 26, 534. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>10</sup> Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics* **1961**, 32, 510. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>11</sup> Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chemical Reviews* **2010**, 110, 6595. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>12</sup> Zhu, H.; Dong, Z.; Pan, L.; Han, Q.; Niu, X.; Li, J.; Shen, K.; Mai, Y.; Li, Y.; Wan, M. Investigation of Mo: Na related back contacts for the application in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films solar cells. *Solid State Electron* **2019**, 157, 48. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>13</sup> Jean, J.; Brown, P. R.; Jaffe, R. L.; Buonassisi, T.; Bulovic, V. Pathways for solar photovoltaics. *Energy Environmental Science* **2015**, 8, 1200. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>14</sup> Hamann, T. W.; Jensen, R. A.; Martinson, A. B. F.; Ryswyk, H. V; Hupp, J. T. Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells. *Energy Environmental Science* **2008**, 1, 66. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>15</sup> Bessho, T.; Yoneda, E.; Yum, J. H.; Guglielmi, M.; Tavernelli, L.; Lmai, H.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 5930. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>16</sup> Harikisun, R.; Desilvestro, H. Long-term stability of dye solar cells. *Solar Energy* **2011**, 85, 1179. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>17</sup> Gong, J.; Liang, J.; Sumathy, K. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16, 5848. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>18</sup> Bozic-Weber, B.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E. Light harvesting with Earth abundant d-block metals: Development of sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSCs). *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, 257, 3089. [\[CrossRef\]](#)

- <sup>19</sup> Rokesh, K.; Pandikumar, A.; Kandasami, J. Dye sensitized solar cell: A summary. *Materials Science Forum* **2014**, *771*, 1. [CrossRef]
- <sup>20</sup> Iftikhar, H.; Sonai, G. G.; Hashmi, S. G.; Nogueira, A. F.; Lund, P. D. Progress on Electrolytes Development in Dye-Sensitized Solar Cells. *Materials (Basel)* **2019**, *21*, 12. [CrossRef]
- <sup>21</sup> Longo, C.; De Paoli, M. A. Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2003**, *14*, 6. [CrossRef]
- <sup>22</sup> O'Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature* **1991**, *353*, 737. [CrossRef]
- <sup>23</sup> Lee, C. P.; Li, C. T.; Ho, K. C. Use of organic materials in dye-sensitized solar cells. *Materials Today* **2017**, *20*, 267. [CrossRef]
- <sup>24</sup> Thavasi, V.; Renugopalakrishnan, V.; Jose, R.; Ramakrishna, S. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. *Materials Science Engineering Reports* **2009**, *63*, 81. [CrossRef]
- <sup>25</sup> Wei, M.; Konishi, Y.; Zhou, H.; Yanagida, M.; Sugihara, H.; Arakawa, H. Highly efficient dye-sensitized solar cells composed of mesoporous titanium dioxide. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 1287. [CrossRef]
- <sup>26</sup> Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Murakami Iha, N. Y. Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1343. [CrossRef]
- <sup>27</sup> Goncalves, L. M.; Bermudez, V. Z.; Ribeiro, H. A.; Mendes, A. M. Dye-sensitized solar cells: A safe bet for the future. *Energy Environmental Science* **2008**, *1*, 655. [CrossRef]
- <sup>28</sup> Nazeeruddin, M. K. Michael Graetzel Festschrift, a tribute for his 60th Birthday. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 11. [CrossRef]
- <sup>29</sup> Grätzel, M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1788. [CrossRef]
- <sup>30</sup> Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E.; Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Solar Energy* **2011**, *85*, 1172. [CrossRef]
- <sup>31</sup> Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. Conversion of Light to Electricity by *cis*-X<sub>2</sub>Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup>) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 6382. [CrossRef]
- <sup>32</sup> Chiba, Y.; Islam, A.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. Conversion efficiency of 10.8% by a dye-sensitized solar cell using a TiO<sub>2</sub> electrode with high haze. *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 2004. [CrossRef]
- <sup>33</sup> Kroon, J. M.; Bakker, N. K.; Smit, H. J. P.; Liska, P.; Thampi, K. R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Hinsch, A.; S.Hore; Wurfel, U.; Sastrawan, R.; Durrant, J. R.; Palomares, E.; Petterson, H.; T.Gruszecski; Walter, J.; Skupien, K.; G. E; Tulloch Nanocrystalline Dye-sensitized Solar Cells Having Maximum Performance. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2007**, *15*, 1. [CrossRef]
- <sup>34</sup> Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers. *Journal of The American Chemical Society* **2005**, *127*, 48. [CrossRef]
- <sup>35</sup> Grätzel, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 20. [CrossRef]
- <sup>36</sup> Grätzel, M. Dye-Sensitized Solid-State Heterojunction solar cells. *Materials Research Society* **2005**, *30*, 23. [CrossRef]
- <sup>37</sup> Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. *Japanese Journal of Applied Physics* **2006**, *45*, 23. [CrossRef]
- <sup>38</sup> Wang, Z. S.; Yanagida, M.; Sayama, K.; Sugihara, H. Electronic-insulating coating of CaCO<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub> electrode in dye-sensitized solar cells: Improvement of electron lifetime and efficiency. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2912. [CrossRef]
- <sup>39</sup> Tractz, G. T.; Maia, G. A. R.; Dias, B. V.; Ignachewski, F.; Rodrigues, P. R. P. Evaluation of adsorption and electrochemical study of solar cells produced with TiO<sub>2</sub> and dye extracted from Hibiscus. *Quimica Nova* **2018**, *41*, 5; [CrossRef]
- <sup>40</sup> Viet, A. Le; Jose, R.; Reddy, M. V; Chowdari, B. V. R.; Ramakrishna, S. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells: Choice of the Polymorph. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 21795. [CrossRef]
- <sup>41</sup> Valerio, T.; Arielo, G.; Maia, R.; Gonçalves, L. F.; Viomar, L.; Baczeck, E. P. Study of the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Insertion in ZnO to Dye-sensitized Solar Cells. *Materials Research* **2019**, *22*, 1. [CrossRef]
- <sup>42</sup> Larsson, L. F. G.; Tractz, G. T.; Maia, G. A. R.; Turcatel, G. J. A.; Rodrigues, P. R. P.; Da Cunha, M. T.; Banczek, E. D. P. Comparative Study of TiO<sub>2</sub> and ZnO application in hybrid solar cells using copolymer P3OT/P3HT. *Quimica Nova* **2019**, *42*, 283. [CrossRef]

- <sup>43</sup> Birkel, A.; Lee, Y.-G.; Koll, D.; Meerbeek, X. Van; Frank, S.; Choi, M. J.; Kang, Y. S.; Char, K.; Tremel, W. Highly efficient and stable dye sensitized solar cells based on SnO<sub>2</sub> nanocrystals prepared by microwave-assisted synthesis. *Energy Environmental Science* **2012**, *5*, 5392. [[CrossRef](#)]
- <sup>44</sup> Lee, J. H.; Park, N. G.; Shin, Y. J. Nano-grain SnO<sub>2</sub> electrodes for high conversion efficiency SnO<sub>2</sub> - DSSC. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95*, 179. [[CrossRef](#)]
- <sup>45</sup> Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry* **2014**, *6*, 242. [[CrossRef](#)]
- <sup>46</sup> Machado, C. E.; Vieira, K. O.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A. Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações. *Revista Virtual de Química* **2015**, *7*, 1306. [[CrossRef](#)]
- <sup>47</sup> Vitoretì, A. B. F.; Corrêa, L. B.; Raphael, L.; Patrocínio, A. O. T.; Nogueira, A. F.; Schiavon, M. A. Células Solares Sensibilizadas Por Pontos Quânticos. *Química Nova* **2017**, *40*, 436. [[CrossRef](#)]
- <sup>48</sup> Pan, Z.; Rao, H.; Mora-Seró, I.; Bisquert, J.; Zhong, X. Quantum dot-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 7659. [[CrossRef](#)]
- <sup>49</sup> Zhang, H.; Cheng, K.; Hou, Y. M.; Fang, Z.; Pan, Z. X.; Wu, W. J.; Hua, J. L.; Zhong, X. H. Efficient CdSe quantum dot-sensitized solar cells prepared by a postsynthesis assembly approach. *Chem Communication* **2012**, *48*, 11235. [[CrossRef](#)]
- <sup>50</sup> Wang, W.; Feng, W.; Du, J.; Xue, W.; Zhang, L.; Zhao, L.; Li, Y.; Zhong, X. Cosensitized Quantum Dot Solar Cells with Conversion Efficiency over 12%. *Advanced Material Science* **2018**, *30*, 1. [[CrossRef](#)]
- <sup>51</sup> Green, M. A. *Introduction in third generation photovoltaics: Advanced solar energy conversion 2003*. [[Link](#)]
- <sup>52</sup> Bittner, F.; Oekermann, T.; Wark, M. Scale-up of the electrodeposition of ZnO/Eosin y hybrid thin films for the fabrication of flexible dye-sensitized solar cell modules. *Materials (Basel)*. **2018**, *11*, 232. [[CrossRef](#)]
- <sup>53</sup> Hashmi, S. G.; Ozkan, M.; Halme, J.; Mistic, K. D.; Zakeeruddin, S. M.; Paltakari, J.; Grätzel, M.; Lund, P. D. High performance dye-sensitized solar cells with inkjet printed ionic liquid electrolyte. *Nano Energy* **2015**, *17*, 206. [[CrossRef](#)]
- <sup>54</sup> Hashmi, S. G.; Martineau, D.; Li, X.; Ozkan, M.; Tiihonen, A.; Dar, M. I.; Sarikka, T.; Zakeeruddin, S. M.; Paltakari, J.; Lund, P. D.; Grätzel, M. Air Processed Inkjet Infiltrated Carbon Based Printed Perovskite Solar Cells with High Stability and Reproducibility. *Advanced Materials Technology*. **2017**, *2*, 4. [[CrossRef](#)]
- <sup>55</sup> Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic. *Journal of American Chemical Society* **2009**, *131*, 6050. [[CrossRef](#)]
- <sup>56</sup> Torabi, N.; Behjat, A.; Zhou, Y.; Docampo, P.; Stoddard, R. J.; Hillhouse, H. W.; Ameri, T. Progress and challenges in perovskite photovoltaics from single- to multi-junction cells. *Materials Today Energy* **2019**, *12*, 70. [[CrossRef](#)].
- <sup>47</sup> Jena, A. K.; Numata, Y.; Ikegami, M.; Miyasaka, T. Role of spiro-OMeTAD in performance deterioration of perovskite solar cells at high temperature and reuse of the perovskite films to avoid Pb-waste. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 2219. [[CrossRef](#)]
- <sup>58</sup> Raphael, E.; Silva, M. N.; Szostak, R.; Schiavon, M. A.; Nogueira, A. F. Células solares de perovskitas: uma tecnologia emergente. *Química Nova* **2017**, *41*, 61. [[CrossRef](#)]
- <sup>59</sup> Petrus, M. L.; Schlipf, J.; Li, C.; Gujar, T. P.; Giesbrecht, N.; Müller-Buschbaum, P.; Thelakkat, M.; Bein, T.; Hüttner, S.; Docampo, P. Capturing the Sun: A Review of the Challenges and Perspectives of Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2017**, *7*, 1. [[CrossRef](#)].
- <sup>60</sup> Fernandes, S. L.; Véron, A. C.; Neto, N. F. A.; Nüesch, F. A.; Dias da Silva, J. H.; Zaghete, M. A.; Graeff, C. F. d. O. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hole blocking layer for hysteresis-free perovskite solar cells. *Materials Letters* **2016**, *181*, 103. [[CrossRef](#)]
- <sup>61</sup> Jena, A. K.; Kulkarni, A.; Miyasaka, T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chemical Reviews*. **2018**, *119*, 5. [[CrossRef](#)]
- <sup>62</sup> Kim, H. S.; Lee, C. R.; Im, J. H.; Lee, K. B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J. H.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Park, N. G. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific Reports* **2012**, *2*, 1. [[CrossRef](#)]
- <sup>63</sup> Im, J. H.; Lee, C. R.; Lee, J. W.; Park, S. W.; Park, N. G. 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell. *Nanoscale* **2011**, *3*, 4088. [[CrossRef](#)]

- <sup>64</sup> Ali, N.; Rauf, S.; Kong, W.; Ali, S.; Wang, X.; Khesro, A.; Yang, C. P.; Zhu, B.; Wu, H. An overview of the decompositions in organo-metal halide perovskites and shielding with 2-dimensional perovskites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *109*, 160. [CrossRef]
- <sup>65</sup> Wali, Q.; Elumalai, N. K.; Iqbal, Y.; Uddin, A.; Jose, R. Tandem perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *84*, 89. [CrossRef]
- <sup>66</sup> Shaikh, J. S.; Shaikh, N. S.; Mali, S. S.; Patil, J. V.; Pawar, K. K.; Kanjanaboos, P.; Hong, C. K.; Kim, J. H.; Patil, P. S. Nanoarchitectures in dye-sensitized solar cells: Metal oxides, oxide perovskites and carbon-based materials. *Nanoscale* **2018**, *10*, 4987. [CrossRef]
- <sup>67</sup> Miettunen, K.; Halme, J.; Lund, P. Metallic and plastic dye solar cells. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*. **2013**, *2*, 104. [CrossRef]
- <sup>68</sup> Hashmi, G.; Miettunen, K.; Peltola, T.; Halme, J.; Asghar, I.; Aitola, K.; Toivola, M.; Lund, P. Review of materials and manufacturing options for large area flexible dye solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15*, 3717. [CrossRef]
- <sup>69</sup> Machado, C. T.; Miranda, F. S. Energia solar fotovoltaica: Uma breve revisão. *Revista Virtual de Química*. **2015**, *7*, 12. [CrossRef]
- <sup>70</sup> Matsumura, M. H.; Shigeyuki, H.; Matsudaira, M.; Science, E.; Chemistry, I. Dye Sensitization and Surface Structures of Semiconductor Materials. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1980**, *19*,3. [CrossRef]
- <sup>71</sup> Dhas, V.; Muduli, S.; Agarkar, S.; Rana, A.; Hannover, B.; Banerjee, R.; Ogale, S. Enhanced DSSC performance with high surface area thin anatase TiO<sub>2</sub> nanoleaves. *Solar Energy* **2011**, *85*, 1213. [CrossRef]
- <sup>72</sup> Tractz, G. T.; Viomar, A.; Dias, B. V.; De Lima, C. A.; Banczek, E. P.; Da Cunha, M. T.; Antunes, S. R. M.; Rodrigues, P. R. P. Recombination study of dye sensitized solar cells with natural extracts. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2019**, *30*,2. [CrossRef]
- <sup>73</sup> Tractz, G. T.; Maia, G. A. R.; Dias, B. V.; Banczek, E. P.; Molinares, M. A.; da Cunha, M. T.; Rodrigues, P. R. P. Influence of deposition methodology and heating treatment on dye sensitized solar cell with natural extract. *Orbital the electronic journal of chemistry* **2018**, *10*. [CrossRef]
- <sup>74</sup> Chem, J. M.; Tricoli, A.; Wallerand, A. S.; Righettoni, M. Highly porous TiO<sub>2</sub> films for dye sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 14254. [CrossRef]
- <sup>75</sup> Al-Alwani, M. A. M.; Mohamad, A. B.; Ludin, N. A.; Kadhum, A. A. H.; Sopian, K. Dye-sensitized solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *65*, 183. [CrossRef]
- <sup>76</sup> Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemical and Photobiology C Photochemistry Reviews*. **2003**, *4*, 145. [CrossRef]
- <sup>77</sup> Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, *87*, 117. [CrossRef]
- <sup>78</sup> Wali, Q.; Fakhruddin, A.; Jose, R. Tin oxide as a photoanode for dye-sensitized solar cells: Current progress and future challenges. *Journal of Power Sources* **2015**, *293*, 1039. [CrossRef]
- <sup>79</sup> Sharif, N. F. M.; Kadir, M. Z. A. A.; Sha, S.; Abdul, S.; Hasan, W. Z. W.; Shaban, S. Results in Physics Charge transport and electron recombination suppression in dye-sensitized solar cells using graphene quantum dots. *Results in Physics* **2019**, *13*. [CrossRef]
- <sup>80</sup> Nissfolk, J.; Fredin, K.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. Recombination and transport processes in dye-sensitized solar cells investigated under working conditions. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 17715. [CrossRef]
- <sup>81</sup> Li, L. L.; Chang, Y. C.; Wu, H. P.; Diao, E. W. G. Characterisation of electron transport and charge recombination using temporally resolved and frequency-domain techniques for dye-sensitized solar cells. *International Reviews in Physical Chemistry* **2012**, *31*, 420. [CrossRef]
- <sup>82</sup> 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* **2017**, *255*, 92. [CrossRef]
- <sup>83</sup> Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at semiconductor electrode. *Nature* **1972**, *238*, 38. [CrossRef]
- <sup>84</sup> Larsson, L. F. G.; Arielo, G.; Maia, R. G. T. T.; Cristina, D.; Olizeski, S.; Helleis, R. Application of Zinc Oxide in Hybrid Solar Cells Using a P3HT and P3OT Polymer Junction as Charge Carrier. *Materials Research* **2019**, *22*, 1. [CrossRef]
- <sup>85</sup> Dambournet, D.; Belharouak, I.; Amine, K. Tailored preparation methods of TiO<sub>2</sub> anatase, rutile, brookite: Mechanism of formation and electrochemical properties. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1173. [CrossRef]

- <sup>86</sup> Fazli, F. I. M.; Ahmad, M. K.; Soon, C. F.; Nafarizal, N.; Suriani, A. B.; Mohamed, A.; Mamat, M. H.; Malek, M. F.; Shimomura, M.; Murakami, K. Dye-sensitized solar Cell using pure anatase TiO<sub>2</sub> annealed at different temperatures. *Optik* **2017**, *140*, 1063. [CrossRef]
- <sup>87</sup> Maia, G. A. R.; Larsson, L. F. G.; Viomar, A.; Matos, L. A. C.; Antunes, S. R. M.; Maia, E. C. R.; Oliveira, M. F.; Cunha, M. T.; Rodrigues, P. R. P. Influence of zinc oxide morphology in hybrid solar cells of poly(3-octylthiophene). *Journal of Materials Science Materials in Electronics* **2016**, *27*, 8271. [CrossRef]
- <sup>88</sup> Guimaraes, R. R.; Parussulo, A. L. A.; Araki, K. Impact of nanoparticles preparation method on the synergic effect in anatase/rutile mixtures. *Electrochimica Acta* **2016**, *222*, 1378. [CrossRef]
- <sup>89</sup> Ribeiro, P. C.; Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A.; Sasaki, J. M.; Lira, H. L. Synthesis of TiO<sub>2</sub> by the pechini method and photocatalytic degradation of methyl red. *Materials Research* **2012**, *16*, 468. [CrossRef]
- <sup>90</sup> Pechini, M. P. Method for preparing lead na alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. *Sprague Electric Company* **1967**. (US3330697A) [Link]
- <sup>91</sup> Dubey, R. S.; Venkata, K.; Singh, S. Experimental studies of TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sol-gel and solvothermal routes for DSSCs application. *Results in Physics* **2019**, *14*, 102390. [CrossRef]
- <sup>92</sup> Dias, B. V.; Tractz, G. T.; Viomar, A.; Maia, G. A. R.; da Cunha, M. T.; Rodrigues, P. R. P. Photoelectrochemical Behavior of the Cell FTO/TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/N719 Obtained from the Pechini and Precipitation of Cerium Oxide Methods. *Journal of Electronics Materials* **2018**, *47*. [CrossRef]
- <sup>93</sup> Viomar, A. Desenvolvimento e caracterização de célula solar sensibilizada por corantes composta de TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Centro Oeste **2019**.
- <sup>94</sup> Su, H.; Huang, Y. T.; Chang, Y. H.; Zhai, P.; Hau, N. Y.; Cheung, P. C. H.; Yeh, W. T.; Wei, T. C.; Feng, S. P. The Synthesis of Nb-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for improved-performance dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* **2015**, *182*, 230. [CrossRef]
- <sup>95</sup> Tahir, M. B.; Javad, H.; Nadeem, K.; Majid, A. ZnO thin films: recent development, future perspectives and applications for dye sensitized solar cell. *Surface Review and Letters* **2018**, *25*. [CrossRef]
- <sup>96</sup> Vittal, R.; Ho, K. C. Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *70*, 920. [CrossRef]
- <sup>97</sup> Kumar, R.; Umar, A.; Kumar, G.; Nalwa, H. S.; Kumar, A.; Akhtar, M. S. Zinc oxide nanostructure-based dye-sensitized solar cells. *Journal of The Materials Science* **2017**, *52*, 4743. [CrossRef]
- <sup>98</sup> Zhang, Q.; Dandeneau, C. S.; Zhou, X.; Cao, C. ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 4087. [CrossRef]
- <sup>99</sup> Jamalullail, N.; Mohamad, I. S.; Norizan, M. N.; Mahmed, N.; Taib, B. N. Recent improvements on TiO<sub>2</sub> and ZnO nanostructure photoanode for dye sensitized solar cells: A brief review. *EPJ Web Conference*. **2017**, *162*, 1. [CrossRef]
- <sup>100</sup> Boro, B.; Gogoi, B.; Rajbongshi, B. M.; Ramchiary, A. Nano-structured TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposite for dye-sensitized solar cells application: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *81*, 2264. [CrossRef]
- <sup>101</sup> Viomar, A.; Maia, G. A. R.; Scremin, F. R.; Khalil, N. M.; Da Cunha, M. T.; Antunes, A. C.; Rodrigues, P. R. P. Influência do Método de Obtenção de Partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Empregadas em Células Solares Sensibilizadas por Corante Compostas de TiO<sub>2</sub> /Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Revista Virtual de Química*. **2016**, *8*, 889. [CrossRef]
- <sup>102</sup> Carlos, A.; Luis, W.; Varela, J. A. Influence of heat treatment on the optical properties of SnO<sub>2</sub> : Sb thin films deposited by dip coating using aqueous solution. *Journal of Materials Science Electronics* **2002**, *3*, 403. [CrossRef]
- <sup>103</sup> Abdul R. R.; Zoolfakar, A. S.; Subbiah, J.; Ou, J. Z.; Kalantar, Z, K. Highly ordered anodized Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanochannels for dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry communication* **2014**, *40*, 20. [CrossRef]
- <sup>104</sup> Parussulo, A. L. A. Conceitos supramoleculares e morfologia interfacial em células solares de TiO<sub>2</sub>. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo **2013**. [Link]
- <sup>105</sup> Ito, S. Investigation of Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Ruthenium-Complex Dyes, Metal-Free Dyes, Metal-Complex Porphyrin Dyes and Natural Dyes. *Dye Sensitized Devices* 2012, cap 2.
- <sup>106</sup> Sergio Ito, Peter Chen, Pascal Comte, M. K. N.; Liska, P.; Péchy, P.; Grätzel, M. Fabrication of screen-printing pastes from TiO<sub>2</sub> powders for dye sensitized solar cells. *Progress in Photovoltaics* **2007**, *15*, 603. [CrossRef]
- <sup>107</sup> Ahmadi, S.; Asim, N.; Alghoul, M. A.; Hammadi, F. Y.; Saeedfar, K.; Ludin, N. A.; Zaidi, S. H.; Sopian, K. The Role of Physical Techniques on the Preparation of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells. *International Journal of Photoenergy* **2014**, 198734, 19. [CrossRef]

- <sup>108</sup> Kumar, P. *Organic Solar cells: Device physics, processing, degradation, and prevention, 1a.ed.* CRC Press, 2016.
- <sup>109</sup> Mariani, P.; Vesce, L.; Di Carlo, A. The role of printing techniques for large-area dye sensitized solar cells. *Semiconductor Science Technology* **2015**, *30*, 10. [CrossRef]
- <sup>110</sup> Bai, Y.; Yan, L.; Wang, J.; Su, L.; Yin, Z.; Chen, N.; Liu, Y. Enhancing the photocurrent of top-cell by ellipsoidal silver nanoparticles: Towards current-matched GaInP/GaInAs/Ge triple-junction solar cells. *Nanomaterials* **2016**, *6*, 1. [CrossRef]
- <sup>111</sup> Charbonneau, C.; Lee, K. E.; Shan, G. B.; Gomez, M. A.; Gauvin, R.; Demopoulos, G. P. Preparation and DSSC performance of mesoporous film photoanodes based on aqueous-synthesized anatase nanocrystallites. *Electrochemistry Solid-State Letters* **2010**, *13*. [CrossRef]
- <sup>112</sup> Sima, C.; Grigoriu, C.; Antohe, S. Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO. *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 595. [CrossRef]
- <sup>113</sup> Baglio, V.; Girolamo, M.; Antonucci, V.; Aricò, A. S. Influence of TiO<sub>2</sub> Film Thickness on the Electrochemical Behaviour of Dye-Sensitized Solar Cells. *Internation Journal of Electrochemical Science* **2011**, *6*, 3375. [CrossRef]
- <sup>114</sup> Maitani, M. M.; Tanaka, K.; Shen, Q.; Toyoda, T.; Wada, Y. Electron transport properties in dye-sensitized solar cells with facet-dominant TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Physical Chemistry* **2017**, *19*, 22129. [CrossRef]
- <sup>115</sup> Sivakumar, G.; Bertoni, A. H.; Kim, H. S.; Marchezi, P. E.; Bernardo, D. R.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Zakeeruddin, S. M.; Nogueira, A. F. Design, synthesis and characterization of 1,8-naphthalimide based fullerene derivative as electron transport material for inverted perovskite solar cells. *Synthetic Metals* **2019**, *249*, 25. [CrossRef]
- <sup>116</sup> Collins, L.; Belianinov, A.; Somnath, S.; Balke, N.; Kalinin, S. V.; Jesse, S. Full data acquisition in Kelvin Probe Force Microscopy: Mapping dynamic electric phenomena in real space. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 1. [CrossRef]
- <sup>117</sup> Lee, S. W.; Ahn, K. S.; Zhu, K.; Neale, N. R.; Frank, A. J. Effects of TiCl<sub>4</sub> treatment of nanoporous TiO<sub>2</sub> films on morphology, light harvesting, and charge-carrier dynamics in dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 21285. [CrossRef]
- <sup>118</sup> Reinoso, J. J.; Leret, P.; Docio, A. C. M.; Del Campo, A.; Fernández, J. F. Enhancement of UV absorption behavior in ZnO-TiO<sub>2</sub> composites. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **2016**, *55*, 55. [CrossRef]
- <sup>119</sup> Singh, E.; Nalwa, H. S. Graphene-based dye-sensitized solar cells: A review. *Science of Advanced Materials* **2015**, *7*, 1863. [CrossRef]
- <sup>120</sup> Nei De Freitas, J. N.; Li, R. W. C.; Nogueira, A. F.; Gruber, J. Conjugated copolymers based on poly(fluorenylene vinylene) derivatives containing push-pull units: Synthesis and characterization. *Materials Chemistry Physics* **2011**, *130*, 223. [CrossRef]
- <sup>121</sup> Nei De Freitas, J.; Nogueira, A. F.; De Paoli, M. A. New insights into dye-sensitized solar cells with polymer electrolytes. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 5279. [CrossRef]
- <sup>122</sup> Grätzel, M. Photovoltaic performance and long-term stability of dye-sensitized meosopic solar cells. *Comptes Rendus Chimie*. **2006**, *9*, 578. [CrossRef]
- <sup>123</sup> Guimaraes, R. R.; Parussulo, A. L. A.; Toma, H. E.; Araki, K. New tunable ruthenium complex dyes for TiO<sub>2</sub> solar cells. *Inorganica Chimica Acta* **2013**, *404*, 23. [CrossRef]
- <sup>124</sup> Clifford, J. N.; Martínez-Ferrero, E.; Viterisi, A.; Palomares, E. Sensitizer molecular structure-device efficiency relationship in dye sensitized solar cells. *Chemistry Society Reviews* **2011**, *40*, 1635. [CrossRef]
- <sup>125</sup> Reynal, A.; Forneli, A.; Palomares, E. Dye structure-charge transfer process relationship in efficient ruthenium-dye based dye sensitized solar cells. *Energy Environmental Science* **2010**, *3*, 805. [CrossRef]
- <sup>126</sup> Sauvage, F.; Chen, D.; Comte, P.; Huang, F.; Heiniger, K. L.; Cheng, Y.; Caruso, R. A.; Graetzel, M.; Photonique, L. De Dye-Sensitized Solar Cells Employing a single mesoporous TiO<sub>2</sub> beads achieve power conversion efficiencies over 10%. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4420. [CrossRef]
- <sup>127</sup> Galoppini, E. Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles. *Coordination Chemical Reviews* **2004**, *248*, 1283. [CrossRef]
- <sup>128</sup> Zhang, L.; Cole, J. M. Anchoring groups for dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials Interfaces* **2015**, *7*, 3427. [CrossRef]
- <sup>129</sup> Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Química Inorgânica*, 6a.ed., Bookman 2008.

- <sup>130</sup> Shahzad, N.; Pugliese, D.; Lamberti, A.; Sacco, A.; Virga, A.; Gazia, R.; Bianco, S.; Shahzad, M. I.; Tresso, E.; Pirri, C. F. Monitoring the dye impregnation time of nanostructured photoanodes for dye sensitized solar cells. *Journal of physics: Conference Series* **2013**, *439*, 9. [[CrossRef](#)]
- <sup>131</sup> N719 dye. Sigma Aldrich. Disponível em : <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/703214?lang=pt&region=BR> >. Acesso em: 08 de maio de 2020.
- <sup>132</sup> Tractz, G. T.; Maia, G. A. R.; Dias, B. V.; Banczek, E. P.; Cunha, M. T.; Rodrigues, P. R. P. Study of TiO<sub>2</sub> hybrid solar cells with natural dyes. *Revista Virtual de Quimica* **2018**, *10*, 4. [[CrossRef](#)]
- <sup>133</sup> Ghann, W.; Kang, H.; Sheikh, T.; Yadav, S.; Chavez-Gil, T.; Nesbitt, F.; Uddin, J. Fabrication, Optimization and Characterization of Natural Dye Sensitized Solar Cell. *Scientific Reports* **2017**, *7*, 1. [[CrossRef](#)]
- <sup>134</sup> Shalini, S.; Balasundaraprabhu, R.; Kumar, T. S.; Sivakumaran, K.; Kanna, M. D. Synergistic effect of sodium and yeast in improving the efficiency of DSSC sensitized with extract from petals of *Kigelia Africana*. *Optical Materials* **2018**, *79* 2010. [[CrossRef](#)]
- <sup>135</sup> Calogero, G.; Marco, G. Di Red Sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92*, 1341. [[CrossRef](#)]
- <sup>136</sup> Zhou, H.; Wu, L.; Gao, Y.; Ma, T. Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology* **2011**, *219*, 188. [[CrossRef](#)]
- <sup>137</sup> Hosseinnzhad, M.; Rouhani, S.; Gharanjig, K. Extraction and application of natural pigments for fabrication of green dye-sensitized solar cells. *Opto-electronics Reviews* **2018**, *26*, 165. [[CrossRef](#)]
- <sup>138</sup> Hossain, M. K.; Pervez, M. F.; Mia, M. N. H.; Mortuza, A. A.; Rahaman, M. S.; Karim, M. R.; Islam, J. M. M.; Ahmed, F.; Khan, M. A. Effect of dye extracting solvents and sensitization time on photovoltaic performance of natural dye sensitized solar cells. *Results in Physics* **2017**, *7*, 1516. [[CrossRef](#)]
- <sup>139</sup> Zeng, K.; Lu, Y.; Tang, W.; Zhao, S.; Liu, Q.; Zhu, W.; Tian, H.; Xie, Y. Efficiency solar cells sensitized by a promising new type of porphyrin: dye-aggregation suppressed by a double strapping. *Chemical Science* **2019**, *41*, 2186. [[CrossRef](#)]
- <sup>140</sup> Gratzel, M. Photoelectrochemical Cells. *Nature* **2001**, *414*, 338. [[CrossRef](#)]
- <sup>141</sup> Sonai, G. G.; Junior, M. A. M.; Nunes, J. H. B.; Megiatto, J. D.; Nogueira, A. F. Células solares sensibilizadas por corantes naturais: um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. *Quimica Nova* **2015**, *38*, 1357. [[CrossRef](#)]
- <sup>142</sup> Yigit, S.; Hacaloglu, J.; Akbulut, U.; Topare, L. Conducting polymer composites of polythiophene with natural and synthetic rubbers. *Synthetic Metals* **1996**, *79*, 11. [[CrossRef](#)]
- <sup>143</sup> Mishra, A.; Fishcer, M. K. R.; Bauerle, P. Metal-Free organic dyes for dye-sensitized solar cells: from structure: property relationships to design rules. *Angewandte Chemie* **2009**, *48*, 14. [[CrossRef](#)]
- <sup>144</sup> Yang, W.; Xu, X.; Li, Z.; Yang, F.; Zhang, L.; Li, Y.; Wang, A.; Chen, S. Construction of efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles anchored onto graphene frameworks. *Carbon* **2016**, *96*, 947. [[CrossRef](#)]
- <sup>145</sup> Ahmed, U.; Alizadeh, M.; Rahim, N. A.; Shahabuddin, S.; Ahmed, M. S.; Pandey, A. K. A comprehensive review on counter electrodes for dye sensitized solar cells: A special focus on Pt-TCO free counter electrodes. *Solar Energy* **2018**, *174*, 1097. [[CrossRef](#)]
- <sup>146</sup> Wu, J.; Lan, Z.; Lin, J.; Huang, M.; Huang, Y.; Fan, L.; Luo, G.; Lin, Y.; Xie, Y.; Wei, Y. Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 5975. [[CrossRef](#)]
- <sup>147</sup> Cheng, C. E.; Lin, C. Y.; Shan, C. H.; Tsai, S. Y.; Lin, K. W.; Chang, C. S.; Shih-Sen Chien, F. Platinum-graphene counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal Applied Physics* **2013**, *114*, 014503. [[CrossRef](#)]
- <sup>148</sup> Yohannes, T.; Inganäs, O. Photoelectrochemical studies of the junction between poly[3-(4-octylphenyl)thiophene] and a redox polymer electrolyte. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1998**, *51*, 193. [[CrossRef](#)]
- <sup>149</sup> Tsai, C. H.; Hsiao, Y. C.; Chuang, P. Y. Investigation of Electrochemically Deposited and Chemically Reduced Platinum Nanostructured Thin Films as Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Coatings* **2018**, *8*, 56. [[CrossRef](#)]
- <sup>150</sup> Nam, J. G.; Park, J.; Kim, S.; Sung, J. Enhancement of the efficiency of dye-sensitized solar cell by utilizing carbon nanotube counter electrode. *Scripta Materialia* **2010**, *62*, 148. [[CrossRef](#)]
- <sup>151</sup> Gnanasekar, S.; Kollu, P.; Jeong, S. K.; Grace, A. N. Pt-free, low-cost and efficient counter electrode with carbon wrapped VO<sub>2</sub> (M) nanofiber for dye-sensitized solar cells. *Scientific Report* **2019**, *9*, 1. [[CrossRef](#)]

- <sup>152</sup> Wan, L.; Wang, B.; Wang, S.; Wang, X.; Guo, Z.; Dong, B.; Zhao, L.; Li, J.; Zhang, Q.; Luo, T. Well-dispersed PEDOT:PSS/graphene nanocomposites synthesized by in situ polymerization as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Science* **2015**, *50*, 2148. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>153</sup> Wu, C.; Li, G.; Cao, X.; Lei, B.; Gao, X. Carbon nitride transparent counter electrode prepared by magnetron sputtering for a dye-sensitized solar cell. *Green Energy Environmental* **2017**, *2*, 302. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>154</sup> Wang, H.; Hu, Y. H. Graphene as a counter electrode material for dye-sensitized solar cells. *Energy Environmental Science* **2012**, *5*, 8182. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>155</sup> Balasingam, S. K.; Jun, Y. Recent Progress on Reduced Graphene Oxide-Based Counter Electrodes for Cost-Effective Dye-Sensitized Solar Cells. *Israel Journal of Chemistry* **2015**, *55*, 955. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>156</sup> Chowdhury, T. H.; Islam, A.; Mahmud Hasan, A. K.; Terdi, M. A. M.; Arunakumari, M.; Prakash Singh, S.; Alam, M. K.; Bedja, I. M.; Hafidz, R. M.; Sopian, K.; Amin, N.; Akhtaruzzaman, M. Prospects of Graphene as a Potential Carrier-Transport Material in Third-Generation Solar Cells. *The Chemical Record* **2016**, *16*, 614. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>157</sup> Wu, J.; Lan, Z.; Lin, J.; Huang, M.; Huang, Y.; Fan, L.; Luo, G. Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 5. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>158</sup> Yu, Z.; Vlachopoulos, N.; Gorlov, M.; Khloo, L. Liquid electrolytes for dye sensitized solar cell. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 10289. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>159</sup> Ondersma, J. W.; Hamann, T. W. Recombination and redox couples in dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 1533. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>160</sup> Wang, M.; Chamberland, N.; Breaux, L.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Marsan, B.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 385. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>161</sup> Sua'it, M. S.; Rahman, M. Y. A.; Ahmad, A. Review on polymer electrolyte in dye sensitized solar cells (DSSCs). *Solar Energy* **2015**, *115*, 452. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>162</sup> Santana Andrade, M. A.; Tiihonen, A.; Miettunen, K.; Lund, P.; Nogueira, A. F.; Pastore, H. O. Gel Electrolytes with Polyamidopyridine Dendron Modified Talc for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials Interfaces* **2017**, *9*, 20454. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>163</sup> Yella, A.; Mathew, S.; Aghazada, S.; Comte, P.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Dye-sensitized solar cells using cobalt electrolytes: the influence of porosity and pore size to achieve high-efficiency. *Journal Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 2833. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>164</sup> Lee, C. P.; Ho, K. C. Poly(ionic liquid)s for dye-sensitized solar cells: A mini-review. *European Polymer Journal* **2018**, *108*, 420. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>165</sup> Gao, J.; Yang, W.; El-zohry, A. M.; Prajapati, G. K.; Fang, Y.; Dai, J.; Hao, Y.; Leandri, V.; Svensson, P. H.; Boschloo, G.; Lund, T.; Kloo, L. Light-induced electrolyte improvement in cobalt tris (bipyridine)-mediated dye-sensitized solar cells. *Journal Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 19495. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>166</sup> Colombo, A.; Dragonetti, C.; Fagnani, F.; Roberto, D.; Melchiorre, F.; Biagini, P. Improving the efficiency of copper-dye-sensitized solar cell by manipulating the electrolyte solution. *Dalton Transactions*. **2019**, *26*, 9818. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>167</sup> Kim, J.; Kim, J. Y.; Lee, D.; Kim, B.; Kim, H.; Ko, M. J. Importance of 4- tert -Butylpyridine in Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells Employing SnO<sub>2</sub> Electrode. *Journal Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 22759. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>168</sup> Stergiopoulos, T.; Rozi, E.; Karagianni, C.; Falaras, P. Influence of electrolyte co-additives on the performance of dye-sensitized solar cells. *Nanoscale Research Letters* **2011**, *6*, 307. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>169</sup> Gu, P.; Yang, D.; Zhu, X.; Sun, H.; Wangyang, P.; Li, J.; Tian, H. Influence of electrolyte proportion on the performance of dye-sensitized solar cells. *AIP Advances* **2017**, *7*, 105219. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>170</sup> Chen, L.; Chen, W. L.; Wang, X. L.; Li, Y. G.; Su, Z. M.; Wang, E. B. Polyoxometalates in dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Review* **2019**, *48*, 260. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>171</sup> M, L.; F, D.; L, B.; V, Z.; M, B. T.; A, R.; A, D. carlo Using EIS for diagnosis of dye-sensitized solar cells performance. *Journal Applied Electrochemistry* **2009**, *39*, 2291. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>172</sup> Ocakoglu, K.; Yakuphanoglu, F.; Durrant, J. R.; Icli, S. The effect of temperature on the charge transport and transient absorption properties of K27 sensitized DSSC. *Solar Energy Material and Solar Cells* **2008**, *92*, 1047. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>173</sup> Shnishil, A. H.; Chid, S. S.; Yaseen, M. J.; Alwana, T. J. Influence of air mass on the performance of many types of PV modulus in Baghdad. *Energy Procedia* **2011**, *6*, 153. [\[CrossRef\]](#)

- <sup>174</sup> Godibo, D. J.; Anshebo, S. T.; Anshebo, T. Y. Dye Sensitized Solar Cells Using Natural Pigments from Five Plants. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2015**, *26*, 92. [CrossRef]
- <sup>175</sup> Garcia, C. G.; Polo, A. S.; Murakami Iha, N. Y. Photoelectrochemical solar cell using extract of *Eugenia jambolana* Lam as a natural sensitizer. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias* **2003**, *75*, 163. [CrossRef]
- <sup>176</sup> Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. 2ed. John Wiley & Sons Inc, 1993.
- <sup>177</sup> Brett, C. M.; Brett, A. M. *Electrochemistry: Principles, Methods and applications*. 1 edição. Oxford science publication, 1993.
- <sup>178</sup> Gratzel, M.; Wang, Q.; Moser, J. E. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 14945. [CrossRef]
- <sup>179</sup> Wolyneç, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo, 2013.
- <sup>180</sup> Carvalho, L. A.; Andrade, A. R.; Bueno, P. R. Espectroscopia De Impedância Eletroquímica Aplicada Ao Estudo Das Reações. *Química Nova* **2006**, *29*, 796. [CrossRef]
- <sup>181</sup> Guimarães, R. R.; Parussulo, A. L. A.; Toma, H. E.; Araki, K. Enlightening the synergic effect of anatase/rutile mixtures in solar cells. *Electrochimica Acta* **2016**, *188*, 523. [CrossRef]
- <sup>182</sup> Bisquert, J.; Fabregat-Santiago, F. *Dye Sensitized Solar Cell*. 1ed, Taylor and Francis Group, 2010, cap 12. [Link]
- <sup>183</sup> Bisquert, J.; Fabregat-santiago, F. Electron Lifetime in Dye-sensitized solar cells: Theory and Interpretation of Measurements. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 17278. [CrossRef]
- <sup>184</sup> Bisquert, J.; Vikhrenko, V. S. Interpretation of the Time Constants Measured by Kinetic Techniques in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 2313. [CrossRef]
- <sup>185</sup> Mazloum-ardakani, M.; Arazi, R. Improving the effective photovoltaic performance in dye-sensitized solar cells using an azobenzenecarboxylic acid-based system. *Heliyon* **2019**, 1444. [CrossRef]
- <sup>186</sup> Parvazian, E.; Karimzadeh, F.; Enayati, M. H. Photovoltaic Characterization and Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Composite TiO<sub>2</sub> – MWCNT Photoelectrodes. *Journal of Electronic Materials* **2014**, *43*, 1450. [CrossRef]
- <sup>187</sup> Zhang, J.; Peng, W.; Chen, Z.; Chen, H.; Han, L. Effect of Cerium Doping in the TiO<sub>2</sub> Photoanode on the Electron Transport of Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 36. [CrossRef]
- <sup>188</sup> Schlichthörl, G.; Park, N. G.; Frank, A. J. Estimation of the Charge-Collection Efficiency of Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells. *Zeitschrift für Physic Chemie* **1998**, *1*, 47. [CrossRef]
- <sup>189</sup> Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Activation energy of electron transport in dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells. *Journal Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 12093. [CrossRef]
- <sup>190</sup> Krüger, J.; Plass, R.; Grätzel, M.; Cameron, P. J.; Peter, L. M. Charge Transport and Back Reaction in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells: A Study Using Intensity-Modulated Photovoltage and Photocurrent Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 7536. [CrossRef]
- <sup>191</sup> Liu, B.; Zhao, X.; Zhang, N.; Zhao, Q.; He, X.; Feng, J. Photocatalytic mechanism of TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> films prepared by magnetron sputtering under UV and visible light. *Surface Science* **2005**, *595*, 203. [CrossRef]
- <sup>192</sup> Xiang, P.; Lv, F.; Xiao, T.; Jiang, L.; Tan, X.; Shu, T. Improved performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells based on iodine-doped TiO<sub>2</sub> spheres photoanodes. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *741*, 1142. [CrossRef]
- <sup>193</sup> Jin, E. M.; Park, K. H.; Park, J. Y.; Lee, J. W.; Yim, S. H.; Zhao, X. G.; Gu, H. B.; Cho, S. Y.; Fisher, J. G.; Kim, T. Y. Preparation and characterization of chitosan binder-based TiO<sub>2</sub> electrode for dye-sensitized solar cells. *International Journal of Photoenergy* **2013**, *2013*, 1. [CrossRef]
- <sup>194</sup> Kim, G. O.; Ryu, K. S. Dynamic response of charge transfer and recombination at various electrodes in dye-sensitized solar cells investigated using intensity modulated photocurrent and photovoltage spectroscopy. *Bulletin Korean Chemical Society* **2012**, *33*, 469. [CrossRef]
- <sup>195</sup> Pandey, S. S.; Inoue, T.; Fujikawa, N.; Yamaguchi, Y.; Hayase, S. Substituent effect in direct ring functionalized squaraine dyes on near infra-red sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> for molecular photovoltaics. *Journal of Photochemistry Photobiology A* **2010**, *214*, 269. [CrossRef]
- <sup>196</sup> Solaiyammal, T.; Murugakoothan, P. Green synthesis of Au and the impact of Au on the efficiency of TiO<sub>2</sub> based dye sensitized solar cell. *Materials Science and Energy Technology* **2019**, *2*, 171. [CrossRef]