

CÉLULA SOLAR ELETROQUÍMICA SENSIBILIZADA POR CORANTE NATURAL

José Francisco Julião – juliaojf@ufc.br
Afrânio Aragão Craveiro – afranio@padetec.ufc.br
Universidade Federal do Ceará

Antinous de Souza Carvalho – antinous@padetec.ufc.br
Paulo Marcos Aragão Craveiro – pmarcos@polymar.com.br
NATUCEL/Parque de Desenvolvimento Tecnológico

3.2 Células Fotovoltaicas

Resumo. *Células Solares Eletroquímicas sensibilizadas por corantes (CSESC) é um assunto de muito interesse tecnológico, tendo em vista a possibilidade de viabilizar a fabricação, a baixo custo, de células e painéis fotovoltaicos para conversão direta da energia solar em energia elétrica. O baixo custo dessas células está relacionado com a matéria prima utilizada, no caso o pó de dióxido de titânio, TiO₂, em forma de filmes nanoporosos, e com o processo de fabricação das mesmas. Este trabalho tem por objetivo apresentar os resultados de uma pesquisa tecnológica, visando a fabricação deste tipo de célula solar, que é composta de três partes principais: o fotoeletrodo, o contra-eletrodo e o eletrólito. Os fotoeletródos foram preparados pela deposição do filme de TiO₂ sobre um substrato de vidro condutor, usando-se o processo de espalhamento de uma emulsão contendo partículas suspensas do pó desse material. O filme assim preparado foi sinterizado a uma temperatura apropriada, e a seguir teve o corante adsorvido sobre sua superfície. Foi usado corante natural, obtido de uma planta ornamental brasileira. A preparação dos contra-eletródos foi feita pelo processo de espalhamento de uma emulsão contendo pó de carvão ativado com Pt 1%, misturado com pó de TiO₂. Na montagem das células, usou-se dois tipos de eletrólitos: eletrólito líquido e eletrólito quase sólido, ambos contendo o mesmo par oxi-redutor I/I₃⁻. A caracterização foi feita mediante o levantamento de curvas de corrente versus tensão, tanto no escuro como sob iluminação. Da análise dessas curvas foram obtidos os parâmetros característicos das células, tais como: corrente de curto-circuito, tensão de circuito aberto, potência máxima de saída e fator de forma.*

Palavras-chave: Energia Solar, Célula Solar Eletroquímica, Corante Natural

1. INTRODUÇÃO

Células solares eletroquímicas, sensibilizadas por corantes (CSESC) é um assunto de muito interesse tecnológico, tendo em vista a possibilidade de viabilizar a fabricação, a baixo custo, de cé-

lulas e painéis fotovoltaicos para conversão direta da energia solar em energia elétrica. O baixo custo dessas células está relacionado com a matéria prima utilizada (dióxido de titânio, TiO_2 , para o fotoeletrodo e carvão ativado para o contra-eletrodo) e com o processo de fabricação das mesmas (Kay and Gratzel, 1996). O TiO_2 é um pó de cor branca, muito utilizado como pigmento para tintas. Seu processo de obtenção, a partir de minérios brasileiros, é bastante conhecido, havendo no Brasil uma indústria de grande porte, a TIBRÁS, localizada no pólo industrial de Camaçari-BA. Os óxidos semicondutores, tal como o TiO_2 , são apropriados como fotoeletródos em células fotovoltaicas eletroquímicas, como demonstrado por Fujishima and Honda (1972), por serem quimicamente inertes, sejam em soluções ácidas ou básicas. Seu “band gap”, entretanto, é bastante elevado, (da ordem de 3 eV), apresentando fotoresposta apenas quando excitado com luz ultravioleta. O uso desse material em células fotoeletroquímicas para conversão direta da energia solar em energia elétrica vem sendo estudado há aproximadamente 30 anos (Gerischer *et al.*, 1978) na tentativa de torná-los sensíveis à radiação visível. Inicialmente alguns pesquisadores procuraram introduzir impurezas na estrutura cristalina do mesmo a fim de diminuir o seu “band gap” (Gosh. and Maruska, 1977). Tal abordagem, porém, apresentou resultados pouco satisfatórios, considerando-se que apenas implicava num deslocamento do limiar de absorção do referido material, em direção ao azul. Espectros de fotoresposta eletroquímica de três amostras de monocristais de TiO_2 com diferentes graus de impurezas de Fe em sua estrutura cristalina (Fig. 1) foram obtidos e publicados pelo autor do presente trabalho (Julião, J. F., Decker, F. and Abramovich, M., 1980; Julião, 1980).

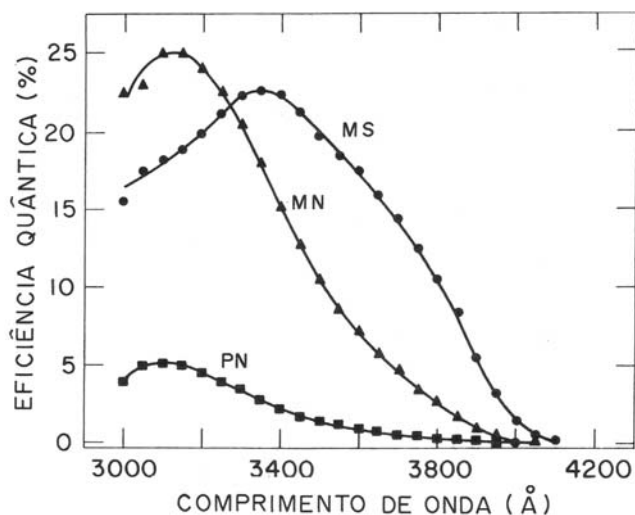


Figura 1. Curvas de resposta espectral fotoeletroquímica de três eletrodos de Rutilo (TiO_2). SSC: monocristal sintético; NSC: monocristal natural; NPC: policristal natural. (Julião, 1980)

Outra abordagem que apresentou avanços consideráveis foi a substituição do monocristal de TiO_2 por filmes nanocristalinos desse material com corantes adsorvidos em sua superfície. (DeSilvestro *et al.*, 1985; O'Reagan and Gratzel, 1991; Gratzel, 2004).

Com relação aos corantes tem sido mostrado que sua presença, adsorvidos na superfície do filme de TiO_2 , implica na criação de estados de superfície na região do “band gap” deste material, em níveis energéticos apropriados para a absorção da luz visível, fazendo com que o sistema *filme de TiO_2 /corante* apresente fotoresposta, quando iluminado com radiação na faixa visível do espectro solar (Smestad *et al.*, 2002).

Esses avanços práticos têm despertado a atenção de pesquisadores em laboratórios especializados de vários países, (Gratzel, 1991), incluindo o Brasil (Garcia, Polo e Murakami Iha, 2003; Nogueira e De Paoli, 2001) no sentido de desenvolver células solares de baixo custo, usando corantes sintéticos ou naturais.

Em sua versão mais simples, a célula solar eletroquímica sensibilizada por corante (CSESC) ou célula fotovoltaica eletroquímica sensibilizada por corante (CFESC) é formada por um sistema em forma de sanduíche, constituído de uma placa de vidro condutor onde é depositada uma fina camada de nanopartículas de TiO_2 , que é impregnada com um corante orgânico (eletrodo de trabalho); de um eletrólito, contendo um par oxi-redutor (Ox/Red), que pode ser o par Iodeto/Triiodeto (I^-/I_3^-); e de outra placa de vidro condutor na qual foi depositado um filme de material catalisador (contra-eletrodo). Um diagrama dessa célula é mostrado na Figura 2.

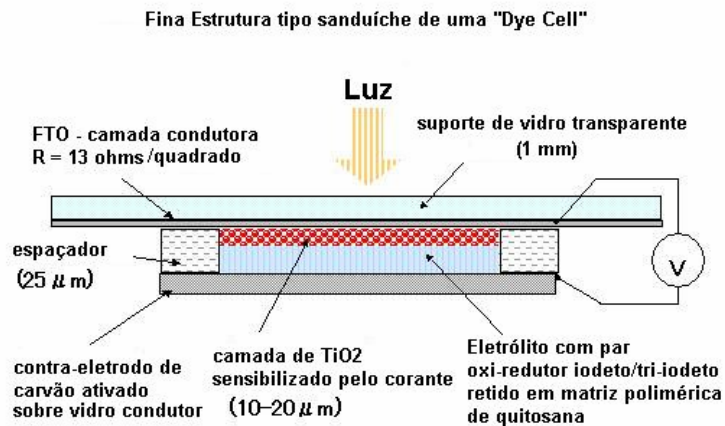


Figura 2. Diagrama de montagem de uma célula solar eletroquímica, sensibilizada por corante, em sua estrutura mais simples, em forma de sanduíche.

O princípio de funcionamento da célula baseia-se na excitação do corante pela incidência de fótons de radiação visível (Fig. 3). O corante excitado fica energeticamente apto a transferir um elétron para a banda de condução do dióxido de titânio. O elétron flui do eletrodo para o contra-eletrodo através de um circuito externo (Fig. 4), criando assim uma corrente elétrica que, ao encontrar o eletrólito, reage quimicamente com o íon I_3^- , sendo este transformado em 3I^- .

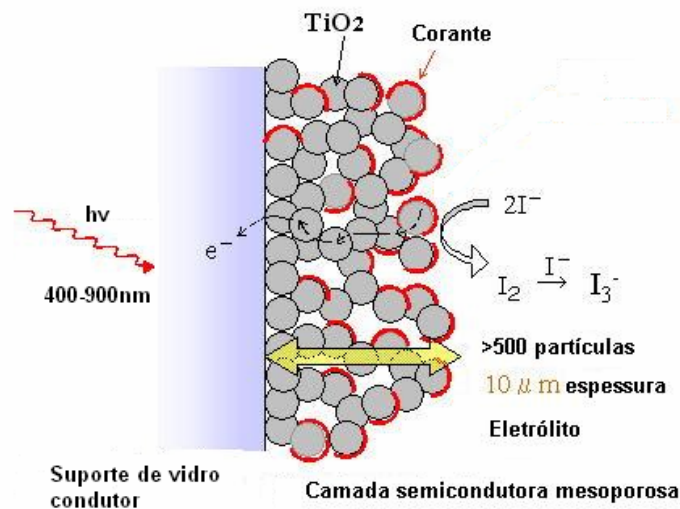


Figura 3 - Visão nanoscópica de uma seção transversal do fotoeletrodo.

O corante oxidado é então regenerado pelos átomos de Iodo, negativamente carregados, completando assim o ciclo. No diagrama de bandas de energia da Fig. 4, pode-se melhor visualizar os princípios físico-químicos, envolvidos no processo de geração fotovoltaica de energia por essas células.

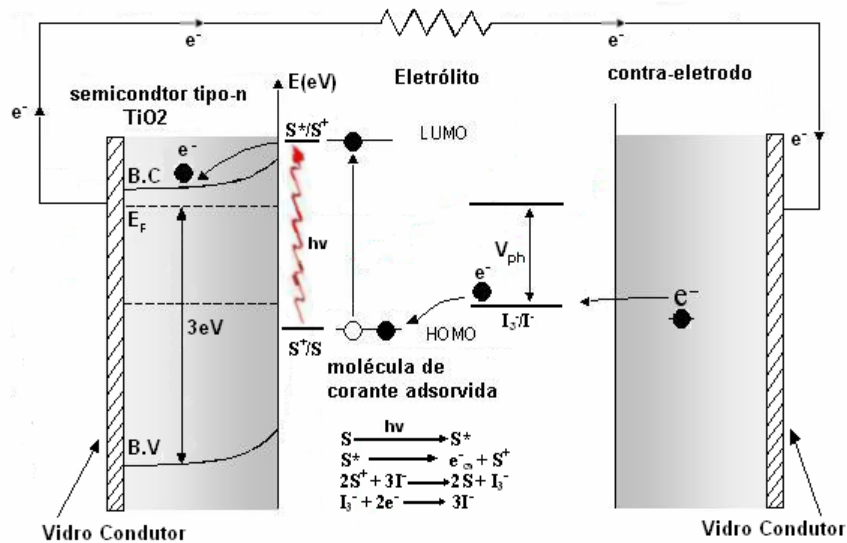


Figura 4. Mecanismo fotoeletroquímico, envolvido no processo de geração de energia elétrica por uma célula solar eletroquímica, sensibilizada por corante.

Os corantes fotoexcitáveis são os componentes essenciais desse tipo de célula solar, porquanto determinam a absorção luminosa característica da célula e, por conseguinte, sua resposta espectral de fotocorrente.

A maior parte dos trabalhos sobre CFESC usa, como corantes, substâncias que facilmente cedem elétrons. Os complexos sintéticos de bipyridil-rutênio são os mais utilizados para se chegar a uma alta eficiência de conversão (Nazeeruddin *et al.*, 1993; Smestad and Gratzel, 1998; Dai *et al.*, 2004; Deb, Satyen K., 2005).

Um avanço nesta área foi obtido com o uso de corantes naturais para tais células (Tennakone *et al.*, 1997; Gratzel, 2003; Smestad and Gratzel, 1998; Dai and Rabani, 2002; HAO *et al.* 2005). Os flavonóides, destacando-se as antocianinas, têm sido utilizados na preparação de CFESC (Wu, Huang and Lin, 2005). Estas substâncias são adsorvidas facilmente na superfície dos óxidos metálicos, sob certas condições. Por isso, quando excitadas, por fótons de luz de comprimento de onda apropriado, liberam elétrons com facilidade, uma característica importante que as tornam propícias para o uso em CFESC. Tais compostos naturais podem ser facilmente obtidos por processos extrativos convencionais (Cherepy *et al.*, 1997) e utilizados na construção de CFESC, diminuindo ainda mais o seu custo de produção. Neste trabalho foram usados corantes naturais provenientes de plantas brasileiras obtidos em nossos laboratórios (Carvalho *et al.*, 2004).

Os diferentes componentes da célula fotovoltaica eletroquímica sensibilizada por corante natural (CFESCN) e estudada no presente trabalho, serão agora descritos em mais detalhes.

2. EXPERIMENTAL

Na preparação dos eletrodos semicondutores foi usado o pó de dióxido de titânio (TiO_2) na estrutura Anastásio, (DEGUSSA P25), cujas partículas tinham um diâmetro médio de 21nm.

Para os contra-eletrodos foi usado o pó de carvão ativado com 1% de Pt, também adquirido da. DEGUSSA, misturado com o pó de TiO_2 para servir de ligante, como demonstrado por Kay and Gratzel (1996).

Como substrato para a preparação dos eletrodos semicondutores e contra-eletrodos foram usadas placas de vidro condutor, fabricadas pela FLEXITEC, contendo um filme transparente de SnO_2 , dopado com flúor, com resistência laminar de $10 - 15 \Omega/\square$.

Para a sensibilização dos filmes de TiO_2 , utilizados nas células aqui estudadas, foi utilizado o corante natural extraído da planta ornamental PO. Foram usados dois tipos de eletrólitos: a) eletrólito líquido constituído de uma solução não aquosa, contendo o par oxi-redutor I^-/I_3^- ; b) eletrólito com consistência gelatinosa, a partir do polímero natural quitosana, contendo o mesmo par oxi-redutor I^-/I_3^- . Como reportado por Li *et al.*, (2006) o uso de eletrólito líquido nessas células apresenta problemas de vazamento, bem como de manuseio. Diante disto resolvemos usar, também, o eletrólito com consistência gelatinosa, com o intuito de sanar parcialmente esses problemas, seguindo uma tendência recente que utiliza eletrólitos poliméricos em CFESC (Tennakone *et al.*, 1999; Nogueira and De Paoli, 2001; Nogueira, Longo e De Paoli, 2004).

2.1 O fotoeletrodo

A preparação do eletrodo semiconductor foi feita pela deposição de um filme nanoporoso de TiO_2 , conforme descrito por O'Reagan e Gratzel (1991). Para tal, o pó de TiO_2 foi disperso numa solução de 9mL de HNO_3 0,0001 M, usando ultra-som, até adquirir uma consistência pastosa. A seguir a solução viscosa foi espalhada, à temperatura ambiente, sobre uma lâmina de vidro condutor de 2 cm x 1,5 cm, usando-se um bastão de vidro acoplado a um equipamento automático, que fazia o bastão rolar, deslocando-se a uma velocidade constante. O filme foi pré-aquecido a 60°C numa estufa por 10 minutos e depois submetido a um tratamento térmico a 450°C por 60 minutos, para garantir sua sinterização. A adsorção do corante sobre o eletrodo semiconductor de TiO_2 foi feita pela imersão do eletrodo, na solução do corante à temperatura ambiente, por 60 minutos. Após ser retirado da solução o eletrodo foi lavado com água destilada e etanol e a seguir secado à temperatura ambiente por 60 minutos. Ao final desta operação foi obtido o fotoeletrodo, propriamente dito.

A caracterização micro-estrutural dos filmes de TiO_2 foi feita utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura, o que permitiu verificar a porosidade dos mesmos, bem como a existência de micro-vilosidades após a sinterização. A espessura média dos filmes foi determinada como sendo da ordem de 15 μm .

2.2 O extrato de corante natural

Foi feita uma seleção das frutas produtoras de corantes do tipo flavonóides – antocianidínicos com função 1.2 dihidroxi no anel C. A seguir foram testados os corantes obtidos do caroço do abacate, da casca do Jambu e casca da Jaboticaba, bem como da casca e polpa de frutos de uma planta ornamental, aqui denominada PO. As partes de interesse foram maceradas para aumentar a área de contato e solubilizadas em HCl e etanol. Para a purificação e separação dos flavonóides, a solução neutra foi percolada numa coluna cromatográfica com 5cm de Alumina (Al_2O_3) ~ 200g. Depois a alumina foi eluída com 200ml de uma solução de HCl/ETANOL na concentração de 15:85, para a liberação das antocianinas.

As soluções foram analisadas por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), testando-se vários métodos de análise. Para a determinação das antocianidinas foi empregado um Cromatógrafo Líquido da Shimadzu (LC-10 AD) equipado com um detector UV-Vis Diode array (SPD-10AVP), forno de coluna (CTO-10AS), sistema de bomba de baixa pressão (SL-10AVP), operando com quatro solventes.

As análises das antocianidinas foram realizadas em uma coluna da Supelco C18 (25cm x 4.6 mm D. I; partículas de 5 μm), fluxo de 0, 5 ml/min.; detecção em 190 nm a 360nm e volume de injeção de 20 μl . A absorção máxima em 260nm comprovou a presença das antocianidinas para os extratos analisados (Carvalho *et al.*, 2004).

2.3 O contra-eletródo

O contra-eletródo foi preparado pela deposição de uma emulsão de carvão ativado com 1% de Pt misturado com pó de TiO₂ (DEGUSSA P-25) na proporção de 1g de carvão ativado e 0,36g de TiO₂, diluídos em 6g de etanol, adicionando-se 1ml de Triton X-100. O TiO₂ funcionou como ligante, pelo fato de aderir bem ao carvão (Kay and Gratzel, 1996). Os ingredientes foram colocados em um béquer e agitados no ultra-som por 60 minutos. Depois de preparada a emulsão, esta foi depositada sobre um substrato de vidro condutor, usando-se a mesma técnica de espalhamento como no caso do eletródo semicondutor. Em seguida, com a emulsão já depositada sobre o substrato, o filme sofreu um tratamento térmico a 350°C por meia hora. A espessura do filme foi de $\approx 30\mu\text{m}$.

2.4 O eletrólito

O eletrólito líquido, contendo o par oxi-redutor I^-/I_3^- , foi preparado com as seguintes quantidades de reagentes químicos: 50ml de etileno glicol; 0,648g de Iodo (I₂) e 4,0075g de Iodeto de Potássio (KI). Neste trabalho, referido eletrólito é denominado de eletrólito puro (*E-puro*).

O eletrólito, com consistência sólido-gelatinosa foi preparado a partir de duas soluções distintas: Solução A (contendo 0,5 g de quitosana, 0,5 ml de ácido acético glacial, 50 ml de etileno glicol e 4,15 g de iodeto de potássio) e Solução B (contendo 0,5 g de quitosana, 0,5 ml de ácido acético glacial, 50 ml de etileno glicol e 0,63 g de iodo). A consistência sólido-gelatinosa foi conseguida, adicionando-se o agente reticulante (glutaraldeído, 25%), em pequena quantidade.

2.5 Montagem da célula

De posse do fotoeletródo e do contra-eletródo, devidamente preparados e secos, estes foram levados a uma câmara seca (caixa com luvas) com atmosfera de nitrogênio, onde foi efetuada a devida montagem do dispositivo, na ausência de oxigênio. Neste ambiente foram realizados os seguintes procedimentos:

- Os eletrodos foram unidos, tendo entre eles um separador de borracha de silicone com 0,5mm de espessura, deixando-se um espaço interno para a posterior introdução do eletrólito. A função do separador foi servir tanto para vedação do eletrólito como para isolamento entre os eletrodos.
- Dois fios de cobre, com extremidades decapadas foram posicionados na borda do vidro e cobertos com a cola condutiva de prata. A seguir o conjunto foi unido, por meio de um grampo tipo "C", ou um torniquete, formando uma célula, tipo sanduíche, sem eletrólito.
- Ainda no interior da câmara foi adicionado o eletrólito por meio de uma seringa de vidro, introduzindo a agulha entre as duas placas, perfurando o separador de borracha.
- O furo foi selado, usando-se resina epóxi de secagem rápida.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Espectro de absorção do corante da PO

O espectro de absorção do corante da PO, obtido com a metodologia aplicada, é mostrado na Fig. 5. Sua análise mostra a presença de compostos que absorvem na região do visível (400nm à 700nm) o que assegura seu uso como corante nas células fotovoltaicas em estudo.

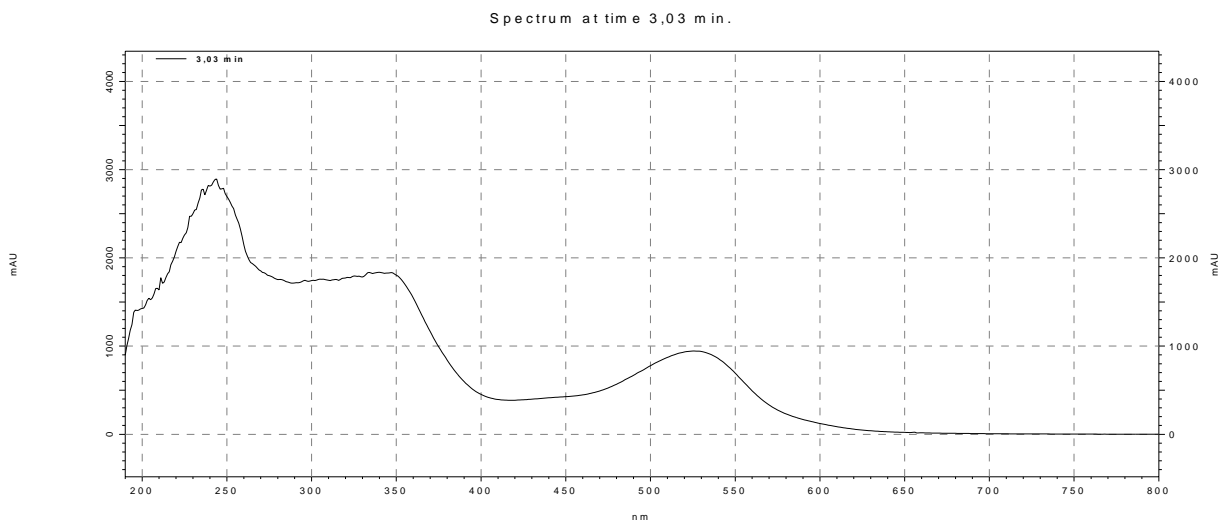


Figura 5 – Espectro de absorção do extrato do fruto da PO

3.2 - Desempenho do contra-eletrodo de carvão ativado

Na Fig. 6 são apresentadas curvas de voltametria cíclica de um eletrodo de carvão ativado com TiO_2 com área útil de $1,0 \text{ cm}^2$, preparado com duas camadas de deposição do filme. As medidas foram efetuadas numa célula eletroquímica de três eletrodos, tendo o eletrodo de carvão como eletrodo de trabalho, uma chapa de platina brilhante de 1 cm^2 de área como contra-eletrodo e um Eletrodo Saturado de Calomelano como eletrodo de referência para as medidas de tensão. O eletrólito usado foi o eletrólito líquido (*E-puro*), contendo o par oxi-redutor I^-/I_3^- . A análise da Fig. 6 mostra que, tanto para o eletrodo de platina como para o eletrodo de carvão, os potenciais e densidades de correntes, relativos ao pico de redução do I_3^- , estão muito próximos. O mesmo acontece com as resistências de transferência de cargas na interface contra-eletrodo/eletrólito. Na Fig. 7, são comparadas as curvas $I \times V$ de duas CFESC. Numa foi utilizado este contra-eletrodo de carvão com 1% de Pt mais pó de TiO_2 e na outra um contra-eletrodo de platina brilhante, ambos com $1,0 \text{ cm}^2$ de área. Da análise conjunta das duas figuras pode-se concluir que com um melhor aperfeiçoamento tecnológico do contra-eletrodo de pó de carvão com 1% de Pt e pó de TiO_2 seu uso em CFESC pode levar a uma eficiência de conversão de energia similar àquela obtida com o contra-eletrodo de platina.

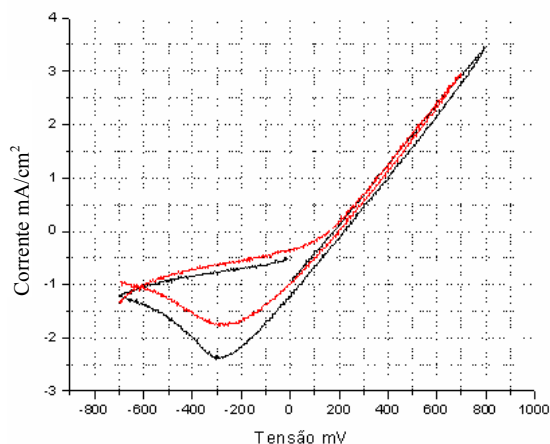


Figura 6 – Curvas de voltametrias cíclicas em relação ao Eletrodo Saturado de Calomelano. Curva Preta: eletrodo de carvão ativado; Curva Vermelha: eletrodo de platina.

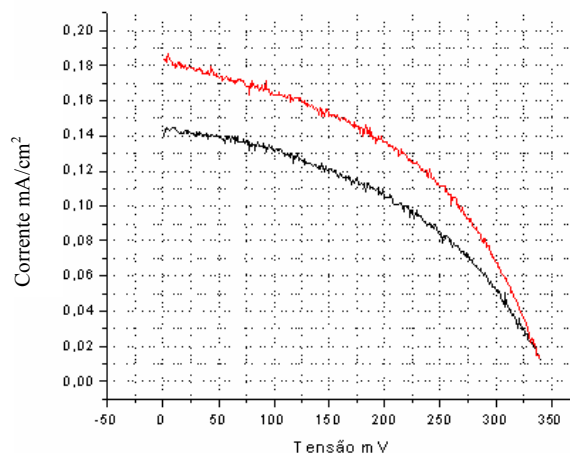


Figura 7 – Curvas de $I \times V$ de células solares eletroquímicas. Curva Preta: célula com contra-eletrodo de carvão ativado; Curva Vermelha: célula com contra eletrodo de platina.

3.3 – Desempenho de protótipos de CFESC

O desempenho das células foi determinado a partir das curvas características de corrente-tensão, obtidas por voltametria linear, usando-se um Potenciostato-Galvanostato da MICROQUÍ-

MICA. Os terminais do potenciostato foram ligados à célula tendo o contra-eletródo da célula funcionando ao mesmo tempo como contra-eletródo e eletródo de referência. Todas as curvas I x V foram registradas, simultaneamente, no escuro e sob iluminação policromática com intensidade 1000W/m^2 proveniente de uma lâmpada halógena de um projetor de slide, dispondo de um filtro de infravermelho. A iluminação, interrompida numa certa cadência, permitiu a obtenção simultânea das curvas I x V no escuro (pontos inferiores das curvas das Figs. 9 a 12) e sob iluminação (pontos superiores das curvas das Figuras 10 a 13). A intensidade de iluminação foi medida pelo equipamento SOLARAD e um sensor Epley CM3 da Kipp & Zonen. A temperatura da superfície da célula, medida com um termômetro de infravermelho, foi mantida em torno de 30C .

Nas Figs. 9-12 são apresentadas curvas características I x V (valores médios, obtidos de três experiências consecutivas) de quatro distintos protótipos de CFESC, confeccionados de acordo com o item 2.5. Nesses protótipos analisados, a variável considerada foi o eletrólito: a) eletrólito puro (*E-puro*); b) eletrólito confinado em quitosana liofilizada (*LIOF*); c) eletrólito sólido-gelatinoso, preparado conforme o item 2.4, usando a Solução A e a Solução B na proporção 1:2 (*QGE1-2*); d) eletrólito sólido-gelatinoso, preparado conforme o item 2.4, usando a Solução A e a Solução B na proporção 1:3 (*QGE1-3*). Os fotoeletródos foram filmes de TiO_2 depositados por espalhamento, sinterizados a 450°C por 30 minutos e sensibilizados pelo mesmo corante (PO) em iguais intervalos de tempo. Os contra-eletródos foram filmes de pó de carvão ativado com 1% de Pt misturado com pó de TiO_2 . Os filmes foram depositados por espalhamento, em duas camadas sucessivas e sinterizados a 350°C por 30 minutos. As áreas geométricas de cada fotoeletródo ou contra-eletródo estavam em torno de 4cm^2 .

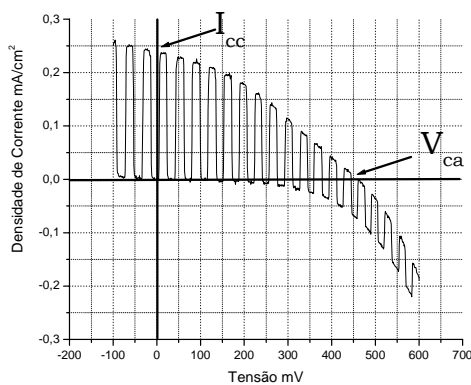


Figura 9. Curva I x V de uma CFESC sob iluminação de 1000W/m^2 , com interrupção cadenciada.. Eletrólito: *LIOF*. Fotoeletródo: TiO_2 com extrato de PO adsorvido durante 1 h.

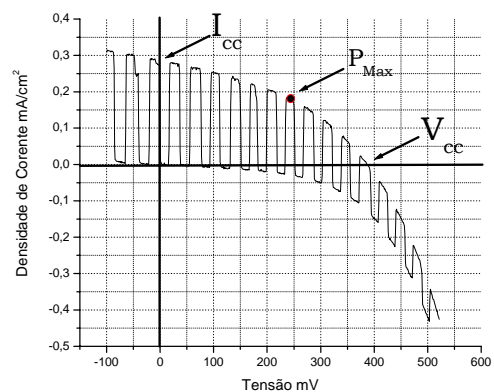


Figura 10. Curva I x V de uma CFESC sob iluminação de 1000W/m^2 com interrupção cadenciada. Eletrólito: *QGE1-2*. Fotoeletródo: TiO_2 com extrato de PO adsorvido durante 1 h.

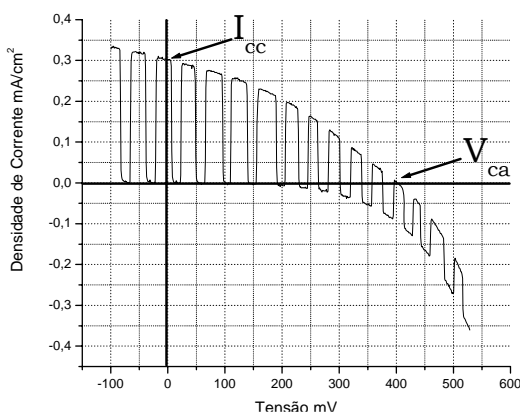


Figura 11. Curva I x V de CFESC sob iluminação de 1000W/m^2 , com interrupção cadenciada. Eletrólito: *QGE1-3*. Fotoeletródo: TiO_2 com extrato de PO adsorvido durante 1 h.

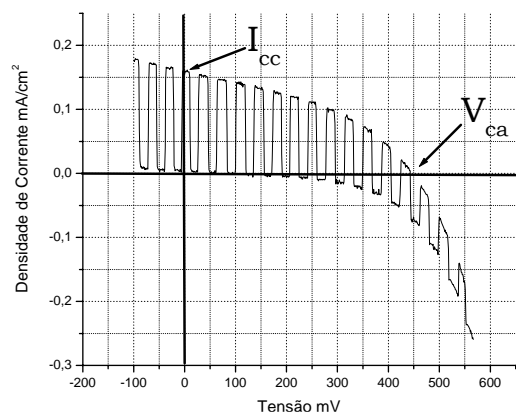


Figura 12. Curva I x V de uma CFESC sob iluminação de 1000W/m^2 , com interrupção cadenciada. Eletrólito: *E-puro*. Fotoeletródo: TiO_2 com extrato de PO adsorvido durante: 1 h.

Das figuras acima foram obtidos os parâmetros característicos das células, mostrados na Tabela 1. As intercepções da curva $I \times V$ (sob iluminação) com o eixo das correntes (para o valor de tensão igual a zero) e com o eixo das tensões (para o valor de corrente igual a zero) forneceram, respectivamente, os valores de I_{CC} e V_{CA} . O valor de $P_{MÁX}$, como mostrado na Fig. 10, foi obtido pelo ponto máximo da curva $IV \times V$ (não apresentada). O fator de forma foi calculado a partir da expressão $FF = J_{MÁX} \times V_{MÁX} / J_{CC} \times V_{CA}$.

Tabela 1 - Parâmetros característicos de protótipos de CFESC em função do tipo de eletrólito utilizado. Iluminação policromática com intensidade de 1000W/m^2 , proveniente de uma lâmpada halógena de um projetor de slide. $T \approx 35\text{C}$ e $A \approx 4,0\text{cm}^2$.

<i>Protótipo</i>	J_{CC} (mA)/cm ² *	V_{CA} (mV)	$P_{MÁX}$ (μW)/cm ²	<i>FF</i>
<i>LIOF</i>	0,240	458	37,5	0,34
<i>QGEI-2</i>	0,287	388	43,8	0,40
<i>QGEI-3</i>	0,300	400	41,7	0,35
<i>E-puro</i>	0,163	446,8	28,5	0,40

Na Tabela 1 vê-se que os maiores valores de $P_{MÁX}$ e FF foram obtidos com o eletrólito à base de quitosana (*QGEI-2*). Já o menor valor de $P_{MÁX}$ foi obtido com o eletrólito puro (*E-puro*). Neste último caso, embora V_{CA} tenha sido mais alta, houve uma queda de I_{CC} em relação aos demais protótipos e o valor de FF manteve-se igual àquele do protótipo *QGEI-2*. O maior valor de V_{CA} pode indicar uma menor concentração de íons I_3^- em relação aos outros eletrólitos. Como é reportado na literatura (Nazeeruddin *et al.*, 1993) o valor de V_{CA} é inversamente proporcional ao logaritmo neperiano da concentração de I_3^- . Já o menor valor de I_{CC} pode ser causado por uma baixa razão de transferência de cargas na interface contra-eletrólito, devido ao não alinhamento entre o nível do par redox e o nível de Fermi do contra-eletrólito. De um modo geral, todos os protótipos apresentaram baixos valores para os seus parâmetros característicos.

Convém salientar, que após várias horas de funcionamento de cada um dos protótipos, sob as mesmas condições de iluminação e temperatura, foi notado que aquele com o eletrólito líquido (*E-puro*) apresentou menor degradação no seu desempenho fotovoltaico em relação aos demais.

4 CONCLUSÕES

No presente estudo foi investigado o desempenho fotovoltaico de quatro protótipos de CFESC, mediante a análise das curvas características de corrente-tensão. Na preparação das células foram usados eletrodos de TiO_2 nanoporosos, sensibilizados com corante natural. O corante foi extraído da planta ornamental PO. Os contra-eletrodos foram preparados com pó de carvão ativado com 1% de Pt, misturado com pó de TiO_2 . Num dos protótipos foi usado eletrólito líquido (*E-puro*) enquanto nos demais foram usados eletrólitos com consistência sólido-gelatinosa à base de quitosana. J_{CC} de $0,163\text{ mA/cm}^2$ a $0,300\text{ mA/cm}^2$ e V_{CA} de $0,400\text{ V}$ a $0,458\text{ V}$ foram obtidas. O fator de forma ou de preenchimento (FF) variou de $0,34$ a $0,40$ e a potência máxima de saída ($P_{MÁX}$) variou de $28,5\text{ μW/cm}^2$ a $43,8\text{ μW/cm}^2$. Também foi mostrado que o contra-eletrólito de carvão ativado com 1% de Pt e pó de TiO_2 tem um potencial catalítico similar ao de um contra-eletrólito de platina brilhante de mesma área geométrica, concluindo-se, portanto, que ele pode funcionar, com eficiência e baixo custo, como contra-eletrólito numa CFESC, em substituição à platina.

Como as técnicas de preparação do contra-eletrólito e dos corantes naturais são simples, amplamente difundidas e de baixo custo, vê-se que este tipo de célula apresenta um grande potencial como alternativa das células solares convencionais de silício.

Essas células, entretanto, demandam alguns aperfeiçoamentos no sentido de aumentar sua eficiência de conversão e garantir uma durabilidade compatível com o que exige o mercado. Tais aperfeiçoamentos terão como objetivos: a) melhorar o fator de forma (FF) da célula pela diminuição da resistência série da mesma; b) aumentar a V_{CA} , evitando-se o contato do eletrólito com o substrato de vidro condutor dos eletrodos; c) aumentar a I_{CC} , mediante o aumento da taxa de injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 , do aumento da atividade catalítica do contra-eletródo e do desempenho fotoeletroquímico do eletródo de TiO_2 /corante; e) diminuir os efeitos de degradação da célula pelo aperfeiçoamento das técnicas de vedação da mesma, no caso do uso de eletrólito líquido; f) aperfeiçoar as técnicas de preparação do eletrólito sólido-gelatinoso à base de quitosana.

Agradecimentos

À FINEP/CT-ENERG e CNPq/CT-ENERG pelo suporte financeiro, ao PADETEC pelo suporte laboratorial e aos bolsistas RHA/E/CNPq (Leonardo, Alexandra e Bruno) pelo auxílio nos trabalhos de laboratório.

REFERÊNCIAS

- Argazzi, R. C. *et al.*, 1995. J. Am. Chem. Soc., vol.117 n.47, pp.11815-11816.
- Butler, M. A. *et al.* 1981. J. Electrochem. Soc. vol.128, p.200.
- Carvalho, T. V., Cavalcante Filho, C. M e Silveira, K. B., 2004. Seleção de Corantes Fotossensíveis por HPLC, in: IV Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica do CEFET, Fortaleza-CE.
- Dai, Songyuan, *et al.* 2004. Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 84, pp. 125-133.
- Deb, Satyen K., 2005. Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 88, pp. 1-10.
- DeSilvestro, J. *et al.*, 1985. J. Am. Chem. Soc., vol. 107, p. 2988.
- Fujishima, A. and Honda, K., 1972. Nature, vol. 238, p. 37.
- Garcia, C. G., Polo, A. S. and Murakami Iha, N. Y., 2003. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 160, pp. 87-91.
- Gerischer, H. *et al.*, 1978. Electrochim. Acta, vol. 13, p. 1509.
- Gosh, A. K. and Maruska, H. P., 1977. J. Electrochem. Soc., vol. 124, p.1516.
- Gratzel, M., J., 2004. Photochem. and Photobiology A: Chemistry, vol. 164, p.3.
- Hao Sancun *et al.*, 2006. Solar Energy, vol. 80, pp. 209-214.
- Hermann, H., Nissen, U and Grätzel, M., 1997. Chem. Mater., vol. 9 n.2, pp.430-439.
- Julião, J. F., Decker, F. and Abramovich, M., 1980. J. Electrochem. Soc. vol. 127, p. 2264 .
- Julião, J. F., 1980. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas – SP.
- Kay, Adreas and Gratzel, Michael, 1996. Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 44, pp. 99-117.
- Kavan. L and. Grätzel. M., 1995. Electrochim. Acta, vol.40, n.5, pp. 643-652.
- Kavan. L. *et al.*, 1996. J. Electrochem. Soc., vol. 143, n.2, pp.394-400.
- Kavan. L, Kratochvilova, K. and. Grätzel. M., 1995. J. Electroanal. Chem., vol. 394, n.1-2, pp. 93-102.
- Knödler. R. et al., 1993. Solar Energy Mater. and Solar Cells, vol. 30, n. 3, pp. 277-281.
- Li, Bin *et al.*, 2006. Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 90, pp. 549-573.
- Mcevoy, A.J. and Grätzel, M., 1994. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 32, n.3, pp. 221-227.
- Nazeeruddin, M.K. *et al.*, 1993. J. Am. Chem. Soc, vol.115, n.14, pp.6382-6390.
- Nogueira, Ana F. and De Paoli, M. A., 2001. J. Phys. Chem. B, vol. 105, pp. 7517-7524.
- O'Reagan, B. and Gratzel, M., 1991. Nature, vol. 353, p.737.
- Smestad. G. P. and Gratzel. M., 1998. J. Chem. Edu., vol. 75, n. 6, pp. 752-756.
- Tennakone, K. *et al.*, 1999. Chem. Mater., vol. 11, pp. 2474 – 2477.
- Wang, R. and Henager, C. H., 1979. J. Electrochem. Soc., vol. 126, p. 83.