

CÉLULAS SOLARES (DSSC) SENSIBILIZADAS COM ANTOCIANINAS EXTRAÍDAS DA CASCA DE UVAS “VITIS LABRUSCA”

Rodrigo Szostak – rosostak@yahoo.com.br

Eder Carlos Ferreira de Souza – souza.eder@gmail.com

Sandra Regina Masetto Antunes – sr-antunes@bol.com.br

Christiane Philippini Ferreira Borges – cpfborges@uol.com.br

Augusto Celso Antunes – ac_antunes@uol.com.br

Universidade Estadual de Ponta Grossa, Departamento de Química

André Vitor Chaves de Andrade – avcandrade@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa, Departamento de Física

Resumo. As células solares sensibilizadas com corantes, ou células de “Grätzel”, são dispositivos eletroquímicos capazes de realizar a conversão direta de radiação solar em eletricidade e apresentam custo inferior às tradicionais células solares de silício. Os corantes mais eficientes para as células de Grätzel são os compostos de coordenação de íons rutênio, que apresentam custo elevado devido à escassez do elemento Ru na crosta terrestre. Com isso, estudo de corantes de custo inferior é crucial para a viabilização desta tecnologia em larga escala. Neste contexto são estudados os corantes naturais, que apresentam facilidade de extração, além de ser ambientalmente corretos e apresentarem custo reduzido. As antocianinas são os pigmentos mais importantes das plantas vasculares, fornecendo cor às flores e frutos. Em uvas, as antocianinas são encontradas exclusivamente nas cascas e podem ser facilmente extraídas com etanol à temperatura ambiente. Neste trabalho utilizou-se o extrato etanólico de antocianinas extraídas de cascas de uvas “Vitis labrusca” na sensibilização de um eletrodo de óxido de titânio e produção de uma célula de Grätzel. A célula de Grätzel apresentou corrente de curto circuito de $0,045 \text{ mA/cm}^2$, superior à da sensibilizada com N719, que foi de $0,032 \text{ mA/cm}^2$. Porém, apresentou tensão de circuito aberto de $0,293 \text{ V}$, inferior à sensibilizada com N719 ($0,335 \text{ V}$). O fator de forma da célula sensibilizada com antocianinas foi de $46,2\%$, superior ao da célula sensibilizada com N719 de $42,7\%$. Além disso, a eficiência da célula sensibilizada com antocianinas foi superior à da sensibilizada com o complexo de rutênio (N719), sendo coerente com a maior absorção de radiação luminosa pela célula produzida com as antocianinas de uvas.

Palavras-chave: DSSC, TiO_2 , Antocianinas

1. INTRODUÇÃO

O acesso a fontes renováveis de energia economicamente viáveis é essencial para o desenvolvimento de uma sociedade globalmente sustentável. A média de consumo global de energia foi de 13 TW ($T = 10^{12}$) no ano 2000, e com as projeções de crescimento populacional, estima-se uma demanda de 28 TW em 2050. A energia solar apresenta grande potencial para satisfazer as necessidades de fonte de energia renovável globais. Cerca de $1,7 \times 10^5 \text{ TW}$ de energia solar atingem a superfície do nosso planeta, mas o potencial prático de energia é estimado em 600 TW . Utilizando células com eficiência de conversão de 10% , em torno de 60 TW de energia seriam gerados, suprimindo as necessidades globais de energia (Hagfeldt et al., 2010).

Desde a invenção da primeira célula solar sensibilizada com corante (DSSC - Dye-sensitized solar cell) ou célula de Grätzel, por (O'Regan e Grätzel, 1991), as DSSCs tem atraído a atenção de muitos pesquisadores por todo o mundo. As células solares sensibilizadas com corantes apresentam algumas vantagens perante aos tradicionais dispositivos fotovoltaicos de silício como a construção de módulos transparentes, melhor aproveitamento sobre uma faixa mais ampla de radiação, menor sensibilidade ao ângulo de incidência e as condições de nebulosidade, preparação a partir de materiais não tóxicos, de pureza não tão elevada quanto é necessário para as células de silício. O papel de um corante em uma DSSC é atuar como uma “bomba” de elétrons da molécula. Ele absorve a radiação solar e bombeia os elétrons para a banda de condução do semiconductor. Por outro lado o corante recebe os elétrons do par redox do eletrólito se regenerando. Sendo assim, tem-se um ciclo de oxidação e redução (Longo e De Paoli, 2003).

Diferentes fotosensibilizadores como compostos de coordenação de íons metálicos, porfirinas e ftalocianinas, são estudados para aplicação em DSSC (Hagfeldt et al., 2010). Os mais eficientes sensibilizadores utilizados em DSSC são baseados em complexos bipyridínicos de metais de transição, particularmente rutênio (III). O corante $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ru}(\text{dcbpyH})_2(\text{NCS})_2]$, conhecido como N719, apresenta ótimo desempenho com sensibilizador em DSSC, e juntamente com o N3, são considerados como corantes de referência para DSSC (Hagfeldt et al., 2010).

Corantes naturais extraídos de frutos, flores e folhas de plantas têm várias vantagens sobre complexos metálicos e outros corantes orgânicos. Os corantes naturais são fáceis de extrair, não precisam de purificação, são ambientalmente corretos e de menor custo. Pigmentos naturais incluindo clorofilas, carotenóides, antocianinas e crocetas são

encontrados em folhas, flores e frutos de diversas plantas e tem potencial para utilização como sensibilizadores (Arjunan; Senthil, 2013).

Antocianinas (do Grego anthos = flores e kianos = azul) são os mais importantes pigmentos de plantas vasculares, pertencendo a uma classe de compostos chamada de flavonóides. São atóxicos e de fácil incorporação em meio aquoso, que fazem deles interessantes corantes naturais solúveis em água. As antocianinas são responsáveis pelas cores laranja brilhante, rosa, vermelho, violeta e azul em flores e frutos de algumas plantas, dependendo do pH (Castañeda-Ovando et al., 2009; Raghvendra et al., 2011; Iosub et al., 2012).

Neste trabalho foram preparadas e caracterizadas células solares à base de TiO_2 sensibilizadas com antocianinas extraídas de cascas de uvas da espécie “Vitis labrusca”.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os seguintes reagentes foram utilizados: Dióxido de titânio (TiO_2) Sigma Aldrich, ácido acético glacial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) J. T. Baker, álcool etílico absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) Nuclear, lâminas de vidro com óxido condutor transparente (FTO) Solaronix com resistência elétrica de $\sim 15 \text{ ohm}/\square$ e transmitância ótica $>80\%$ entre 400 a 700 nm, iodeto de potássio (KI) J. T. Baker, iodo (I_2) Mallinckrodt Chemical, acetonitrila (CH_3CN) J. T. Baker, ácido hexacloroplatínico (IV) ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), corante padrão N719 (di-tetrabutilamônio cis-diisotiocianato-bis(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato) de rutênio (II)) Solaronix, uvas da espécie “Vitis labrusca” da safra 2012/2013 coletadas em Itaiópolis, Santa Catarina ($26^\circ 20' 11'' \text{ S}$ e $49^\circ 54' 23'' \text{ W}$).

Para a extração das antocianinas das cascas da uva, as uvas foram lavadas com água destilada e suas cascas foram separadas da polpa manualmente. As cascas foram secas em estufa durante 20 horas a 40°C e as antocianinas foram extraídas à temperatura ambiente, com álcool etílico absoluto, durante 1 hora, com agitação manual da mistura a cada 10 minutos. Após separação das cascas e filtração do extrato, o mesmo foi concentrado em roto-evaporador a 50°C . Os extratos etanólicos concentrados de antocianinas foram armazenados em um frasco de vidro protegido da luz, em ambiente com temperatura inferior a 25°C .

Os eletrodos de TiO_2 foram preparados pela deposição por tape casting de uma suspensão de TiO_2 em ácido acético sobre substratos de vidro / FTO, seguido da secagem à temperatura ambiente e tratamento térmico do filme espesso a 450°C por 30 minutos com taxa de aquecimento de $5^\circ \text{C}/\text{min}$. A área dos eletrodos foi de 1 cm^2 .

A adsorção dos corantes foi realizada a temperatura ambiente por imersão dos eletrodos TiO_2 nas soluções do extrato etanólico de antocianinas de uvas ou solução etanólica do corante padrão N719, por um período de 30 min. A secagem dos eletrodos adsorvidos com corante foi realizada à temperatura ambiente.

Como contra eletrodo utilizou-se substratos de vidro / FTO com deposição da solução do ácido hexacloroplatínico, seguido do tratamento térmico 450°C por 10 minutos com taxa de aquecimento de $5^\circ \text{C}/\text{min}$. O eletrólito utilizado foi a solução de iodo/iodeto na concentração de 50 mMol/L em acetonitrila.

Os eletrodos de TiO_2 foram caracterizados por difratometria de raios X (RIGAKU ULTIMA IV) com tubo de cobre, 40 kV, 30 mA, 2θ entre $20\text{-}90^\circ$, passo $0,02^\circ/\text{min}$, varredura contínua; por microscopia eletrônica de varredura (SHIMADZU SS 550); espectroscopia Raman utilizando o espectrômetro dispersivo Raman com microscopia ótica BRUKER SENTERRA, com laser no comprimento de onda de 532 nm; espectroscopia na região do UV-Vis no modo de refletância (espectrofotômetro UV-VIS-NIR VARIAN Cary 50) com acessório para refletância difusa “Barrelinho” DRS-8000 com ângulo de incidência de 2° e iluminante CIE D65.

As células solares foram caracterizadas eletricamente pela obtenção de uma curva de corrente em função da tensão gerada sob iluminação de lâmpada halógena. Para realização das medidas utilizou-se dois multímetros (HOMIS NB80000R) e um potenciômetro para variar a carga aplicada à célula. As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em um potenciostato (GAMRY PC4 300) associado a um osciloscópio (GAMRY EIS 300), no escuro e sob iluminação de uma lâmpada halógena, no potencial de circuito aberto fotogerado pela célula, de 10 mHz a 100 kHz com amplitude de onda de 10 mV.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X obtidos para o TiO_2 (precursor utilizado para a preparação dos filmes espessos) e para o filme espesso utilizado como eletrodo para a célula solar sensibilizada com antocianinas são mostrados na Fig. 1. Pode-se observar a presença da fase anatase do TiO_2 indexada com os planos cristalográficos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) e (224). Não se observa a presença de fases secundárias. O alargamento dos picos de difração é indicativo da presença de um material nanométrico. Não foram observadas alterações significativas na cristalinidade do material, mesmo após a sinterização do TiO_2 para obtenção do filme espesso.

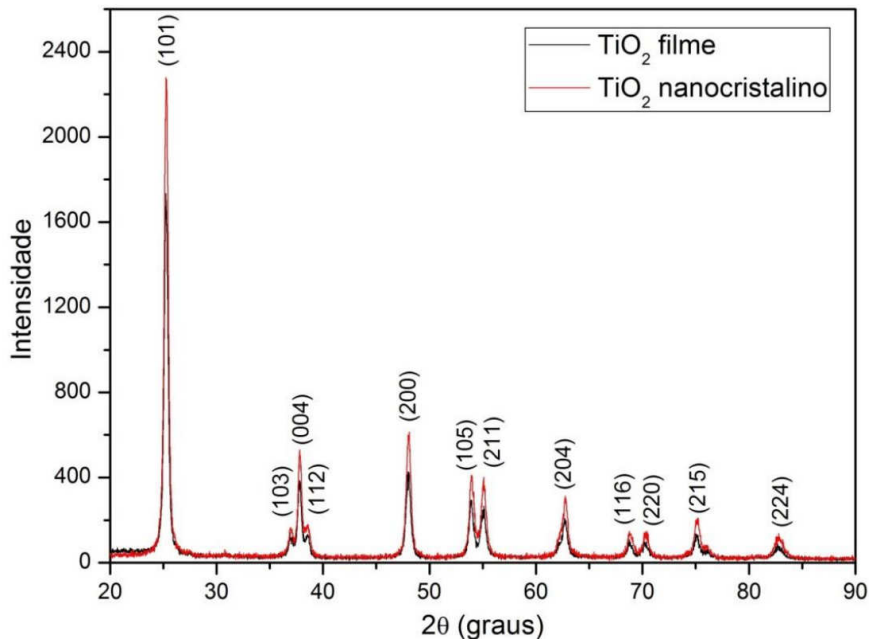


Figura 1 - Difratomogramas de raios X do pó precursor de TiO_2 e do filme espesso de TiO_2 preparado.

O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir dos dados de DRX utilizando a equação de Scherrer (Eq. 1):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

onde: D é o tamanho médio do cristalito, que no caso de materiais nanoparticulados é equivalente ao tamanho de partícula, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada no difratômetro de raios X ($K\alpha$ Cu = 0,154 nm), k é uma constante que depende da forma da partícula ($k = 0,9$ para partículas esféricas), β é largura à meia altura (FWHM) do pico de difração e θ é o ângulo de Bragg da difração (Carnie et al. 2013). Para o cálculo utilizou-se o pico mais intenso dos difratogramas, correspondente ao plano (101), obtendo-se os valores de tamanho de cristalito de 20,2 nm e 20,0 nm para o filme espesso e para o pó precursor de TiO_2 , respectivamente.

De acordo com a teoria de grupos, a fase anatase do TiO_2 (Ohsaka et al., 1978) tem seis modos de vibração, dos quais $A1g$, $2B1g$ e $3Eg$ são ativos no Raman, os modos $A2u$ e Eu ativos no infravermelho e o modo $B2u$, que é inativo no Raman e infravermelho. O espectro de Raman do filme espesso de TiO_2 , utilizado como eletrodo da célula sensibilizada com antocianinas, e do pó nanocrystalino precursor, são apresentados na Fig. 2, onde são observadas 5 bandas características. As posições das bandas e suas atribuições estão relacionadas na Tab. 1.

Tabela 1 - Modos vibracionais do espectro de Raman e bandas observadas no filme espesso de TiO_2 .

Modo	Eg (cm^{-1})	Eg (cm^{-1})	$B1g$ (cm^{-1})	$A1g$ (cm^{-1})	$B1g$ (cm^{-1})	Eg (cm^{-1})
Osaha et. al	144	197	399	513	519	639
TiO_2 filme	143,5	169,0	396,5	516,0*	516,0*	638,5
TiO_2 pó	142,5	195,0	395,5	515,0*	515,0*	637,5

*Sobreposição dos modos $A1g$ (513 cm^{-1}) e $B1g$ (519 cm^{-1})

Os valores encontrados estão de acordo com os relatados por (Ohsaka et al., 1978), que investigou cristais simples de TiO_2 anatase e encontrou os seis modos ativos no Raman próximos a 144 cm^{-1} (Eg), 197 cm^{-1} (Eg), 399 cm^{-1} ($B1g$), 513 cm^{-1} ($A1g$), 519 cm^{-1} ($B1g$) e 639 cm^{-1} (Eg). Neste trabalho os modos $A1g$ e $B1g$ não foram observados separadamente, e sim a sobreposição das bandas em $515,0$ e $516,0 \text{ cm}^{-1}$ para o pó precursor de TiO_2 e no filme espesso, respectivamente. Os espectros de Raman e os resultados de difração de raios X revelaram que não ocorreu alterações na estrutura do TiO_2 após a sinterização do eletrodo.

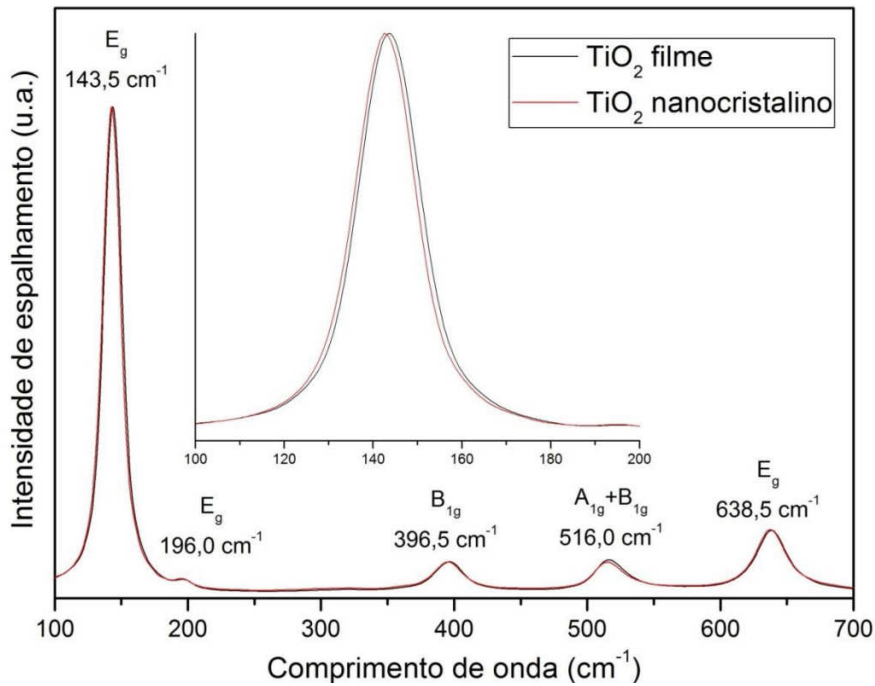


Figura 2 - Espectro Raman do filme espesso de TiO₂.

Na Fig. 3 o perfil do filme espesso de TiO₂ sensibilizado com antocianinas foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O filme apresenta uma estrutura de aglomerados de partículas de TiO₂ conectadas, depositadas sob o substrato de SnO₂ dopado com flúor (FTO). A espessura exerce importante influência no desempenho da célula solar. Filmes com pequena espessura têm menor quantidade de moléculas de sensibilizador aderidas em sua superfície. À medida que a espessura aumenta a quantidade de sensibilizadores aumentam e o desempenho da célula solar também cresce. Porém, a partir de uma determinada espessura, a eficiência da célula passa a diminuir. A partir desta espessura a transmitância do filme reduz, e menos radiação chega até as partes mais internas do filme. Outro problema inerente gerado pelo aumento da espessura é a maior distância de difusão do eletrólito e a distância de difusão dos elétrons no eletrodo, diminuindo o desempenho da célula. A maior espessura do filme também aumenta o tempo de permanência dos elétrons no eletrodo e favorece as reações de recombinação (Kao et al., 2009; Shin et al. 2010).

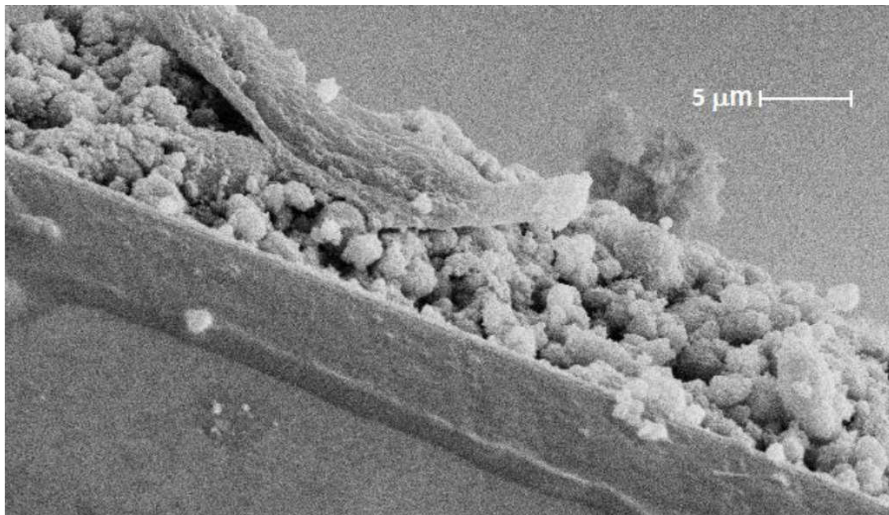


Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura do perfil do filme espesso de TiO₂ sensibilizado com antocianinas.

As principais antocianinas encontradas em uvas são Pelargonidin (Pg), Cyanidin (Cy), Delphinidin (Dp), Peonidin (Pn), Petunidin (Pt) e Malvidin (Mv). Todos estes compostos apresentam absorção na região visível do espectro eletromagnético, principalmente em comprimentos de onda entre 500 e 600 nm. A mistura de antocianinas presente no extrato extraído das cascas de uvas “*Vitis labrusca*” ocasiona um alargamento na banda de absorção na região visível,

devido à sobreposição das bandas. A absorção de radiação luminosa pelas antocianinas extraídas das uvas se altera com a variação do pH, como pode ser observado na Fig. 4.

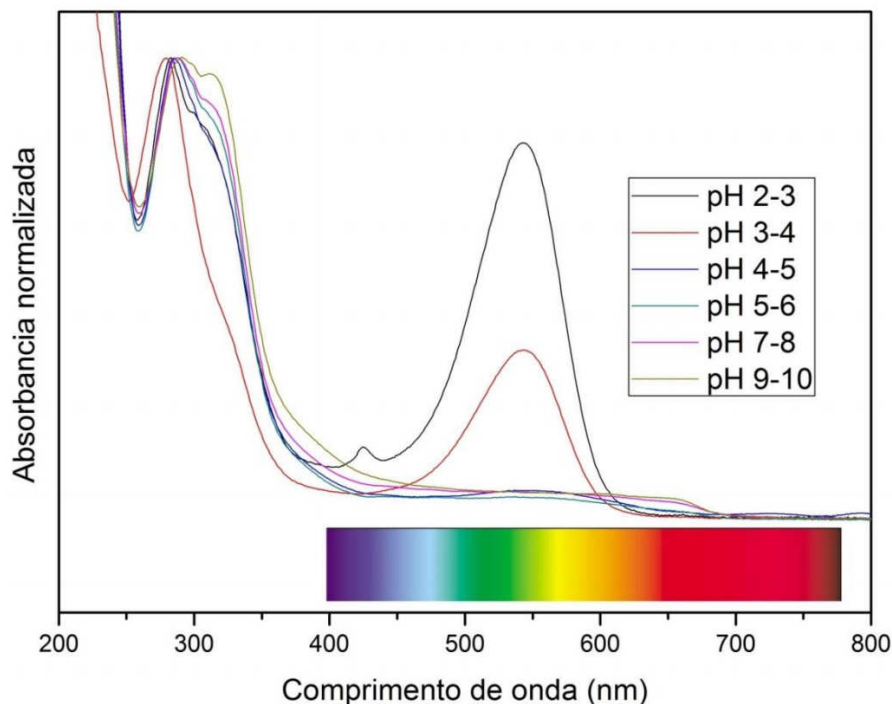


Figura 4 - Espectro de absorção na região do UV-Vis das antocianinas extraídas das cascas de uvas “*Vitis labrusca*”, em função do pH da solução.

Para pHs ácidos, observa-se uma banda de absorção em torno de 542 nm (verde e amarelo), que corresponde à cor complementar refletida de coloração violeta. Em pHs mais básicos a banda no visível em 542 nm desaparece, e na região visível as antocianinas tem uma fraca absorção próximo a 400 nm (violeta), com cor complementar refletida verde (PAVIA et al., 2001). Em pHs acima de 4 as antocianinas reagem com uma hidroxila (OH⁻) presente na solução, formando um hemiacetal com o oxigênio pirânico da estrutura da antocianina. Isto interrompe a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo carbonílico α, β insaturado, ocasionando o desaparecimento da banda em 542 nm (Wrolstad et al., 2005; Freitas; Mateus, 2006).

Em comparação com o corante padrão N719, que apresenta duas bandas de absorção fracas e largas em 526 e 384 nm atribuídas ao ligante 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato, e uma banda estreita e intensa em 312 nm atribuída a transferência de carga metal ligante (MLCT) $4d-\pi^*$.

Os filmes espessos produzidos foram caracterizados por espectroscopia de refletância difusa. Observa-se por meio do espectro de refletância que o filme de TiO₂ tem uma alta refletância entre 400 nm e 800 nm, com uma queda abrupta em comprimentos de onda abaixo de 400 nm, devido a absorção do band gap do TiO₂, como observado na Fig. 5.

O band gap indireto do filme de TiO₂ sinterizado é de 3,62 eV, calculado através dos dados de refletância, como proposto por (Lópes et al., 2012). A energia desta transição corresponde ao comprimento de onda de 342,8 nm. O filme de TiO₂ sensibilizado com as antocianinas extraídas das uvas apresentam forte absorção em comprimentos de onda abaixo de 700 nm, com maior absorção em 549 nm, absorvendo aproximadamente 90 % da radiação incidente na amostra. Portanto, a adsorção das antocianinas sobre o eletrodo de TiO₂ leva ao deslocamento batocrômico de 542 nm (extrato alcoólico) para 549 nm (filme de TiO₂). Este efeito batocrômico também observado por (Gokilamani et. al., 2013), é devido a interação antocianina/TiO₂, alterando o valor de absorção da transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Os eletrodos sensibilizados com antocianinas e N719 apresentam refletância em torno de 50 % em comprimentos de onda de 800 nm. Nesta região os dois sensibilizadores não têm absorção de radiação luminosa significativa.

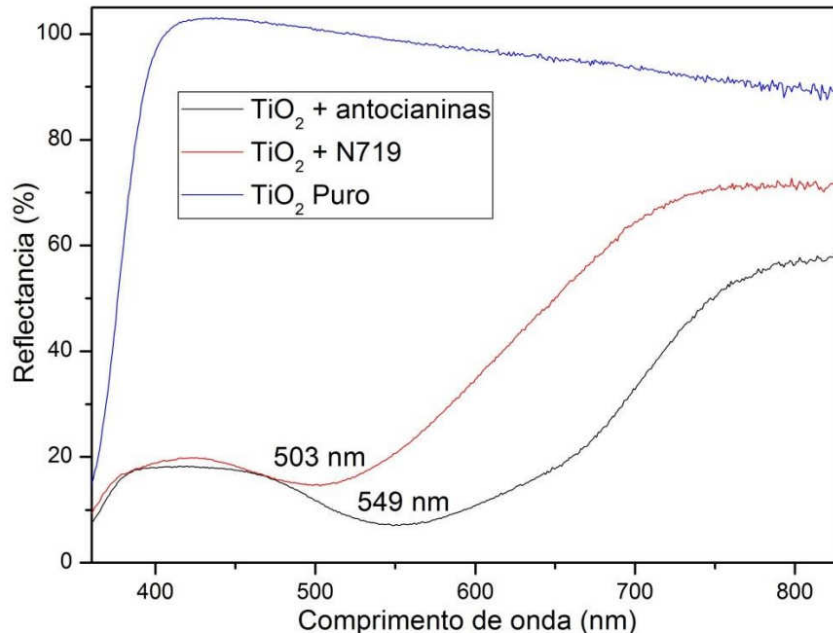


Figura 5 - Espectros de refletância na região do UV-Vis dos filmes de TiO_2 puro, sensibilizado com antocianinas e com corante padrão N719.

Quando uma radiação interage com uma partícula, os seguintes fenômenos podem ocorrer: reflexão, absorção, transmissão e espalhamento (Nassau, 1983). O fenômeno de espalhamento ocorre quando o objeto tem dimensão próxima ao comprimento da onda da radiação incidente. A eficiência de espalhamento pode ser calculada através da teoria de Mie de espalhamento. Através de cálculos (Zhang et al., 2012), demonstraram que o espalhamento ocorre quando a radiação é maior que a metade do comprimento de onda incidente. Portanto os eletrodos sensibilizados além de refletirem mais, estão espalhando radiação.

As imagens de MEV revelaram que os filmes tem uma distribuição larga de tamanho dos aglomerados de partículas, de aproximadamente de $0,6 \mu\text{m}$ até $2,33 \mu\text{m}$. Então pelos cálculos demonstrados por (Zhang et al., 2012), os filmes espessos produzidos podem estar espalhando a radiação incidente de comprimentos de onda acima de 300 nm , diminuindo a refletância do filmes. O espalhamento de radiação no eletrodo de DSSCs é importante, pois uma maior quantidade de radiação pode ser absorvida, aumentando a eficiência da célula solar. Um eletrodo híbrido, com partículas de TiO_2 de tamanho variado foi testado por (Chou et al., 2012), e o desempenho da célula solar foi superior ao eletrodo convencional. A intensidade de emissão de radiação do Sol pode ser representada pela lei de Planck de radiação de corpo negro, e tem a maior irradiância que atinge a Terra com fótons de comprimento de onda de 500 nm (Vijayaraghavan et al., 2013). A maior irradiância do Sol nesta região combinada com a absorção em 549 nm pode aumentar o desempenho da célula solar sensibilizada com antocianinas em relação a outros dispositivos.

A Fig. 6 apresenta a curva de fototensão em função da densidade de fotocorrente das células sensibilizadas com antocianinas e N719, e a Tab. 2 mostra os parâmetros elétricos obtidos para as células produzidas.

Uma célula sem sensibilizador foi testada e obteve-se tensão de curto circuito de $0,010 \text{ V}$ e corrente de circuito aberto de $0,004 \text{ mA cm}^{-2}$. Esta corrente fotogerada é devido a absorção do TiO_2 em comprimentos de onda menor que 400 nm , região conhecida com ultravioleta. A sensibilização do eletrodo com antocianinas e N719 aumentou o desempenho da célula pela maior absorção de radiação na região visível do espectro.

Segundo (Gong et al., 2012) e (Lan et al., 2007) a V_{oc} varia com a concentração de triiodeto conforme a equação (2), onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, q é a carga elementar, n é o rendimento quântico de elétrons fotogerados por um dado fluxo incidente de fótons, n_0 é a densidade de elétrons na banda de condução de TiO_2 no escuro, k_{et} a constante de velocidade da reação de recombinação e $[I_3^-]$ a concentração de triiodeto. A menor V_{oc} observada para a célula com antocianinas em relação a N719, indica que nela estão ocorrendo mais processos de recombinação, ocasionando a diminuição da V_{oc} como mostrado na Eq. (2).

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{n\Phi_0}{n_0 k_{et} [I_3^-]} \right) \quad (2)$$

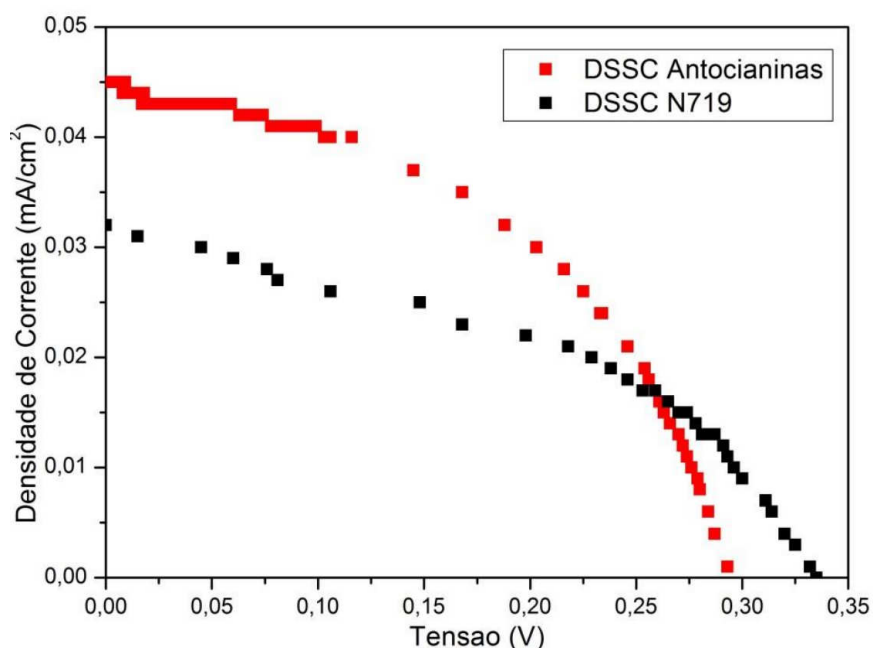


Figura 6 - Curva de tensão em função da densidade de corrente fotogeradas pelas células solares sensibilizadas com antocianinas e N719, sob iluminação de uma lâmpada halógena.

Tabela 2 - Parâmetros elétricos das células solares sensibilizadas com antocianinas e N719.

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	$P_{m\acute{a}x.}$ (mW/cm^2)	$V_{pmax.}$ (V)	$J_{pmax.}$ (mA/cm^2)	FF (%)	η^* (mW/cm^2)
Antocianinas	0,293	0,045	0,00609	0,203	0,030	46,2	0,0061
N719	0,335	0,032	0,00458	0,229	0,020	42,7	0,0046

* Eficiência relativa em relação a potência da fonte de iluminação.

O fator de forma (FF) da célula sensibilizada com antocianinas foi maior que a com N719. Este fator está relacionado com a transferência de elétrons e com a resistência interna da célula, indicando que a célula com N719 pode estar com menor velocidade nos processos de transferência de elétrons e ou maior resistência interna (Gong et. al. 2012).

O filme sensibilizado com antocianinas tem uma faixa mais ampla de absorção na faixa UV/Vis em relação ao sensibilizado com N719. Isto indica que a taxa de conversão fotovoltaica para a célula sensibilizada com antocianinas é superior à da célula com N719, aumentando o valor de J_{sc} , como observado nos resultados obtidos. Portanto, o valor de J_{sc} deve ser maior para a célula sensibilizada com antocianinas, como observado nas medidas experimentais (Tab. 2).

A baixa corrente fotogerada pela célula sugere que o eletrodo apresenta alta resistência elétrica. Os elétrons injetados pelo sensibilizador na banda de condução do TiO_2 são transportados através do filme nanoestruturado até o substrato de FTO e então chegam ao circuito externo. A junção entre partículas no eletrodo influencia diretamente na resistência do eletrodo. Por meio da micrografia do eletrodo de TiO_2 , verificou-se que as partículas se encontram afastadas, gerando uma barreira de energia, reduzindo a corrente fotogerada. Em contrapartida, a maior junção entre as partículas diminui a área superficial do eletrodo, diminuindo a quantidade de moléculas de sensibilizador adsorvidas (Subramanian et al., 2013).

Medidas de impedância eletroquímica das células solares sensibilizadas com corante padrão e antocianinas, realizadas em potencial próximo a tensão de curto circuito, foram realizadas e os resultados são apresentados nas Fig. 7 e 8.

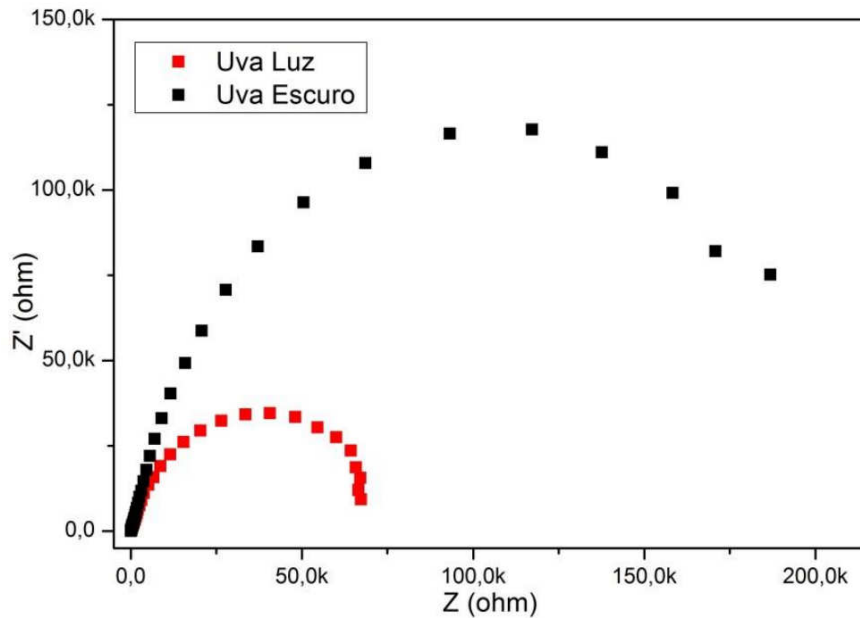


Figura 7 - Diagrama de Nyquist da célula solar sensibilizada com antocianinas no escuro e sob iluminação.

No escuro o principal semicírculo é atribuído a impedância da interface $\text{TiO}_2/\text{Eletrólito}$ e resistência do eletrodo, mas pode-se observar o início da formação de outro semicírculo em resistências baixas atribuído a interface $\text{Eletrólito}/\text{Pt-TCO}$ e TCO/TiO_2 , processo também observado na célula sensibilizada com N719. Estes dois processos são evidenciados através dos picos do ângulo de fase das medidas como mostrado na Fig. 8.

Sob iluminação o perfil dos semicírculos no diagrama de Nyquist se altera, e a resistência diminui significativamente. A impedância em série do substrato de FTO tem resistência de 48 ohm.

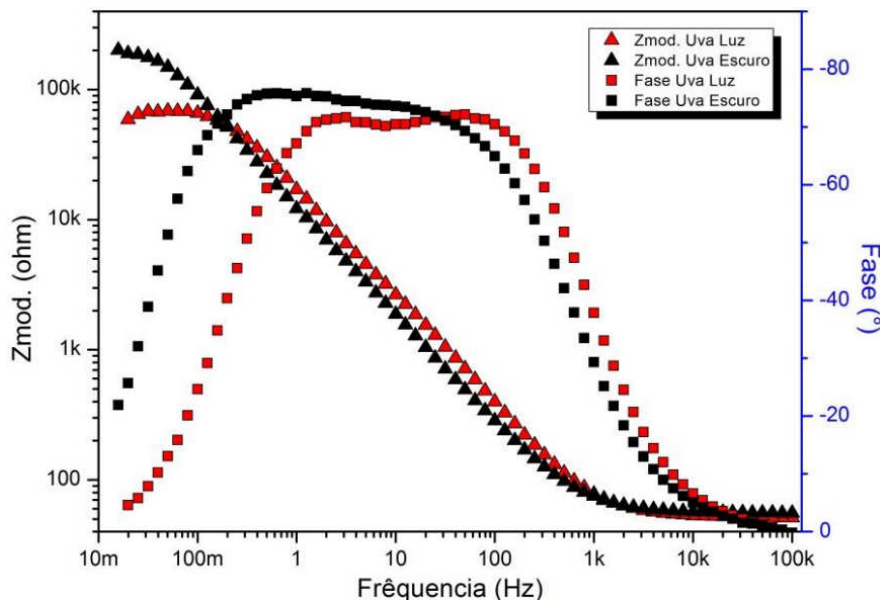


Figura 8 – Diagrama de Bode da célula solar sensibilizada com N719 no escuro e sob iluminação.

Em torno de 80 Hz observa-se um pico no ângulo de fase para a célula no escuro e sob iluminação atribuído a interface $\text{eletrólito}/\text{Pt-TCO}$ e TCO/TiO_2 . O pico em 2,50 Hz e 500 mHz sob iluminação e no escuro, respectivamente, são atribuídos a interface $\text{TiO}_2/\text{eletrólito}$ e resistência do eletrodo. A resistência da interface $\text{TiO}_2/\text{eletrólito}$ sofre alteração significativa sob iluminação. A impedância eletroquímica da célula sensibilizada com antocianinas das uvas foi menor do que a sensibilizada com N719. Sob iluminação a célula sensibilizada com N719 teve uma redução maior em sua impedância, deixando evidente o semicírculo pertencente à interface $\text{eletrólito}/\text{Pt-TCO}$ e TCO/TiO_2 .

O fator limitante do desempenho de uma DSSC é o desaparecimento da densidade de corrente devido a recombinação na interface $\text{TiO}_2/\text{eletrólito}$. O aumento da resistência nesta interface indica que a recombinação dos

elétrons diminui. A célula sensibilizada com antocianinas apresentou resistência elétrica atribuída à interface TiO_2 /eletrólito maior que a sensibilizada com N719 no escuro e sob iluminação. Isto indica que na célula com antocianinas pode estar ocorrendo menos recombinação de elétrons. A densidade de corrente da célula sensibilizada com antocianinas foi maior que a com N719 concordando com as medidas de impedância, de maior resistência, menor recombinação e, portanto, maior densidade de corrente.

4. CONCLUSÕES

Os eletrodos de TiO_2 produzidos apresentaram espessuras e morfologias de partículas adequados para promover o espalhamento da radiação incidente, com grande área superficial para adsorção de das moléculas do sensibilizador. Os eletrodos apresentaram alta resistência elétrica devido à não formação de pontes entre as partículas durante o tratamento térmico, limitando a corrente fotogerada pela célula. O sensibilizador à base de antocianinas extraídas da casca da uva apresenta maior absorção de radiação luminosa na região visível quando em pH ácido. A partir das caracterizações elétricas das células solares, verificou-se a viabilidade da utilização do extrato etanólicos de cascas de uva “*Vitis labrusca*” como sensibilizador. Isto se deve à maior absorção de radiação pelo extrato e maior adsorção sobre o eletrodo de TiO_2 em relação ao corante padrão N719.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG pelas medidas realizadas e ao suporte financeiro das agências de fomento CAPES/PNPD, Fundação Araucária e CNPq.

REFERÊNCIAS

- Arjunan, T. V., Senthil, T. S., 2013. Review: Dye sensitized solar cells, *Materials Technology*, vol. 28, n. 1-2, pp. 9-11.
- O'Regan, B., Grätzel, M., 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature*, vol. 353, n. 6346, pp. 737-740.
- Carnie, M. J., Charbonneau, C., Barnes, P. R. F., Davies, M. L., Mabbett, I., Watson, T. M., O'Regan, B. C., Worsley, D. A., 2013. Ultra-fast sintered TiO_2 films in dye-sensitized solar cells: phase variation, electron transport and recombination, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, n.6, pp. 2225-2230.
- Castañeda-Ovando, A., Pacheco-Hernández, M. D. L., Páez-Hernández, M. E., Rodríguez, J. A., Galán-Vidal, C. A., 2009. Chemical studies of anthocyanins: A review, *Food Chemistry*, vol. 113, n. 4, pp. 859-871.
- Chou, C. S., Guo, M. G., Liu, K. H., Chen, Y. S., 2012. Preparation of TiO_2 particles and their applications in the light scattering layer of a dye-sensitized solar cell, *Applied Energy*, vol. 92, n. 1, pp. 224-233.
- Freitas, V., Mateus, N., 2006. Chemical transformations of anthocyanins yielding a variety of colours, *Environmental Chemistry Letters*, vol. 4, n. 3, pp. 175-183.
- Gokilamani, N., Muthukumarasamy, N., Thambidurai, M., Ranjitha, A., Dhayalan Velauthapillai, Senthil, T. S., Balasundaraprabhu, R., 2013. Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from rose petals, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 24, n. 9, pp. 3394-3402.
- Gong, J., Liang, J., Sumathy, K., 2012. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n. 8, pp. 5848-5860.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., PETERSSON, H., 2010. Dye-sensitized solar cells, *Chemical Reviews*, vol. 110, n. 11, pp. 6595-6663.
- Iosub, I., Kajzar, F., Makowska-Janusik, M., Meghea, A., Tane, A., Ileana, R., 2012. Electronic structure and optical properties of some anthocyanins extracted from grapes, *Optical Materials*, vol. 34, n. 10, pp. 1644-1650.
- Kao, M. C., Chen, H. Z., Young, S. L., Kung, C. Y., Lin, C. C., 2009. The effects of the thickness of TiO_2 films on the performance of dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films*, vol. 517, n. 17, pp. 5096-5099.
- Lan, Z., Wu, J., Wang, D., Hao, S., Lin, J., Huang, Y., 2007. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells based on a sol-gel organic-inorganic composite electrolyte containing an organic iodide salt, *Solar Energy*, vol. 81, n. 1, pp. 117-122.
- Longo, C., De Paoli, M. A., 2003. Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 14, n. 6, pp. 889-901.
- Lópes, R., Gomes, R., 2012. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : a comparative study, *Journal of the Sol-Gel Science and Technology*, vol. 61, n. 1, pp. 1-7.
- Nassau, K., 1983. The physics and chemistry of color: The fifteen causes of color, Wiley Interscience.
- Ohsaka, T., Izumi, F., Fujiki, Y., 1978. Raman Spectrum of Anatase, TiO_2 , *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 7, n. 6, pp. 321-324.
- Raghvendra, S. V., Shakya, A., Hedayatullah, M., Arya, G. S., Mishra, A., Gupta, A. D., Pachpute, A. P., Patel, D., 2011. Chemical and potential aspects of anthocyanins – A water-soluble vacuolar flavonoid pigments: A review, *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, vol. 6, n. 1, pp. 28-33.

- Shin, I., Seo, H., Son, M. K., Kim, J.-K., Prabakar, K., Kim, H. J., 2010. Analysis of TiO₂ thickness effect on characteristic of a dye-sensitized solar cell by using electrochemical impedance spectroscopy, *Current Applied Physics*, vol. 10, n. 2, pp. 422-424.
- Subramanian, A., Ho, C. Y., Wang, H., 2013. Investigation of various photoanode structures on dye-sensitized solar cell performance using mixed-phase TiO₂, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 572, n. 1, pp. 11-16.
- Vijayaraghavan, S., Ganapathisubbu, S., Kumar, C. S., 2013. Performance analysis of a spectrally selective concentrating direct absorption collector, *Solar Energy*, vol. 97, n. 1, pp. 418-425.
- Wrolstad, R. E., Durst, R. W., Lee, J., 2005. Tracking color and pigment changes in anthocyanin products, *Trends in Food Science & Technology*, vol. 16, n. 9, pp. 423-428.
- Zhang, Q., Myers, D., Lan, J., Jenekhe, S. A., Cao, G., 2012. Applications of light scattering in dye-sensitized solar cells, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, n. 43, pp. 14982-14998.

ANTHOCYANIN FROM “VITIS LABRUSCA” GRAPE USED AS SENSIBILIZER IN DSSC SOLAR CELLS

Abstract. *Dye sensitized solar cells or "Grätzel " cells are electrochemical devices capable of performing the direct conversion of light into electricity and are less expensive than traditional silicon solar cells. The most efficient dyes for Grätzel cells are coordination compounds of ruthenium ions, which have high cost due to the shortage of Ru element in the Earth's crust. Thus, study of dyes with lower cost is crucial for the viability of this technology on a large scale. Natural dyes exhibit facile extraction in addition to being environmental friendly and presents reduced cost. Anthocyanins are the most important pigments of vascular plants, providing color to the flowers and fruits. In grapes, anthocyanins are found exclusively in the peel and can easily be extracted with ethanol at room temperature. In this work we used the ethanolic extract of anthocyanins from "Vitis labrusca" grape in the sensitization of TiO₂ electrodes and production of a Grätzel cell. The prepared Grätzel cell presents a short circuit current of 0.045 mA/cm², above the sensitized cell with N719, which was 0.032 mA/cm². However, the open circuit voltage was 0.293 V, lower than sensitized with N719 (0.335 V). The fill factor of the anthocyanin sensitized cell was 46.19 %, higher than the N719 sensitized cell, 42.72 %. Furthermore, the relative efficiency of anthocyanin sensitized cell is higher than the sensitized with N719 dye and is consistent with the greater absorption of light radiation observed in the cell with grape anthocyanins.*

Key words: DSSC, TiO₂, Anthocyanin