



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JENIFFER MEYER MOREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS METÁLICOS COM
LIGANTES NITROGENADOS/CARBOXILATOS PARA USO COMO
FOTOSENSIBILIZADORES EM CÉLULAS SOLARES**

**Dourados – MS
14 de abril de 2021**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

JENIFFER MEYER MOREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS METÁLICOS COM
LIGANTES NITROGENADOS/CARBOXILATOS PARA USO COMO
FOTOSENSIBILIZADORES EM CÉLULAS SOLARES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, desenvolvida na Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho

**Dourados – MS
14 de abril de 2021**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

M838s Moreira, Jeniffer Meyer

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS METÁLICOS COM LIGANTES NITROGENADOS/CARBOXILATOS PARA USO COMO FOTOSSENSIBILIZADORES EM CÉLULAS SOLARES [recurso eletrônico] / Jeniffer Meyer Moreira. -- 2021.

Arquivo em formato pdf.

Orientador: Cláudio Teodoro de Carvalho.

Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2021.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Célula solar. 2. DSSC. 3. fotossensibilizador. 4. metais de transição. I. Carvalho, Cláudio Teodoro De. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA / FACET

Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Síntese e caracterização de compostos metálicos com ligantes nitrogenados/carboxilatos para uso como fotossensibilizadores em células solares", de autoria de **Jeniffer Meyer Moreira**, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Cláudio Teodoro de Carvalho.

Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho (Orientador-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Eliandro Faoro

Prof. Dr. Eliandro Faoro
Membro Examinador (UFGD)

Ederson Carlos Aguiar

Prof. Dr. Ederson Carlos de Aguiar
Membro Examinador (UEMS)

Dourados/MS, 14 de abril de 2021

Curriculum Vitae

1. Dados pessoais:

Nome: Jeniffer Meyer Moreira

Data de nascimento: 08/08/1997

Nacionalidade: Brasileira

Estado civil: Casada

2. Formação:

Graduação superior:

Formada no curso de Bacharelado em Química pela Universidade Federal da Grande Dourados

Pós-graduação:

Mestrado: Início: 25 de fevereiro de 2019

Universidade Federal da Grande Dourados

Orientação do Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho

3. Trabalhos publicados:

Thermal analysis combined with X-ray diffraction/Rietveld method, FT-IR and UV-vis spectroscopy: Structural characterization of the lanthanum and cerium (III) polycrystalline complexes. K.V. Tenorioa; A. B. Fortunato; J. M. Moreira; D. Roman; K. A. D. Oliveira; A. Cuin; D. M. Brasil; L. M. C. Pinto; T. A. D. Colman; C. T. Carvalho. **Thermochimica Acta.** v. 690, 178662, 2020.

Copper (II) complexes with novel Schiff-based ligands: synthesis, crystal structure, thermal (TGA-DSC/FT-IR), spectroscopic (FT-IR, UV-Vis) and theoretical studies. J. M. Moreira; G. F. Campos; L. M. C. Pinto; G. R. Martins; B. Tirloni; C. S. Schwalm; C. T. Carvalho. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** 2021

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.
Marthin Luther King

AGRADECIMENTOS

A Deus por me proporcionar perseverança durante toda a minha vida, por ter me guiado e dado forças sempre.

Ao meu orientador prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho, pela sua dedicação e paciência durante todo projeto. Seus conhecimentos fizeram grande diferença no resultado final deste trabalho.

Ao meu marido, Rodrigo, que sempre esteve ao meu lado e sempre me motivou e me apoiou nos estudos.

À minha mãe, Dornali, que se faz presente todos os dias mesmo morando em outra cidade. Seu amor e sua confiança foram essenciais.

À Profa. Dra. Cristiane Storck Schwalm, e seu aluno Guilherme Fava Campos pela parceria em parte deste projeto.

Ao prof. Dr. Heberton Wender Luiz dos Santos, e seu aluno Adailton Chimenes Nogueira pela ajuda na obtenção das medidas usando o simulador solar.

Aos professores da banca, Dr. Eliandro Faoro e Dr. Ederson Carlos de Aguiar por terem aceito o convite de participar da banca e poder somar com o trabalho.

A todos os meus amigos da FACET, que compartilharam dos inúmeros desafios, principalmente devido ao cenário atípico que estamos passando, sempre com o espírito colaborativo e pausas para lanches e marmitas.

Também quero agradecer à Universidade Federal da Grande Dourados, pela oportunidade e infraestrutura, e o corpo docente que são comprometidos com a qualidade e excelência do ensino.

E por fim, e não menos importante, aos órgãos de fomento à pesquisa, CAPES, Finep, CNPq pelos equipamentos, apoio financeiro e estrutura física dos laboratórios.

RESUMO

Nas últimas décadas, a demanda mundial de energia elétrica tem crescido muito, fazendo com que cada vez mais surjam pesquisas no intuito de se obter e aprimorar as fontes de energia que sejam renováveis e sustentáveis. Nesse sentido, células solares sensibilizadas por corante (*Dye Sensitized Solar Cell*, DSSC) vêm sendo bastante estudadas, visto que esse tipo de célula solar apresenta vantagens em relação às células convencionais, incluindo menor custo de fabricação e maior captação de luz difusa. Os fotossensibilizadores (corantes) mais utilizados até o presente momento são complexos de rutênio (II), porém, devido ao alto custo e toxicidade desses materiais, tivemos como objetivo sintetizar e caracterizar compostos utilizando metais de baixo custo, como os de cobre e cobalto (II) coordenados a diferentes ligantes, e testá-los como fotossensibilizadores em célula solar do tipo DSSC, empregando óxido de titânio como semicondutor e substrato de vidro com FTO. Os compostos com os ligantes carboxilatos foram obtidos a partir de reação estequiométrica, em meio aquoso, dos sais, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou CoCl_2 , sobre solução dos sais de sódio dos respectivos ligantes 5-aminoisoftalato, 5-hidroxiisoftalato, 2-aminotereftalato, 4,4'-oxibis benzoato, 2,5- piridinocarboxilato. O complexo de cobre (II) com o ligante de base de Schiff, pirazol-imina (NaphHPz), foi obtido a partir da reação entre o carbonato de cobre (II) e o ligante, sob refluxo.

Os compostos obtidos no estado sólido foram caracterizados por análise térmica (TG-DSC), a fim de determinar estequiometria, grau de hidratação, pureza e estabilidade térmica, também caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), de modo a sugerir o modo de coordenação e a técnica de espectroscopia de absorção da região do UV-Vis para avaliar qual a região espectral que os compostos e ligantes livre absorvem luz. A eficiência das células produzidas com os diferentes sensibilizadores (complexos e ligantes) variou de 0,002 a 0,108 % com o uso de um simulador solar. Os valores de eficiência determinados para os compostos foram comparados com células sensibilizadas com o corante N3[®], usado como padrão de referência, produzidas e testadas nas mesmas condições experimentais deste trabalho. Baseado, em dados da literatura, o tipo de grupo ancorador para o ligante livre e complexado foi avaliado em função da absorção no UV-Vis, bem como os valores de eficiência obtidos.

PALAVRAS-CHAVE: Célula solar; DSSC; fotossensibilizador; metais de transição.

ABSTRACT

In the last decades, the global demand for electric energy has grown a lot, causing more and more research to be developed and obtained as sources of energy that are renewable and sustainable. In this sense, solar cells sensitized by dye (Dye Sensitized Solar Cell, DSSC) have been extensively studied, since this type of solar cell has advantages over conventional cells, including lower manufacturing costs and greater capture of diffused light. The photosensitizers (dyes) most used to date are ruthenium (II) complexes, however, due to the high cost and toxicity of these materials, the objective is to synthesize and characterize compounds using low-cost metals, such as copper and cobalt (II) coordinated to different ligands, and test them as photosensitizers in a DSSC type solar cell, using titanium oxide as a semiconductor and glass substrate with FTO. The compounds with the carboxylate ligands were removed from the stoichiometric reaction, in aqueous medium, from the salts, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ or CoCl_2 , on the solution of the sodium salts of the respective ligands 5-aminoisophthalate, 5-hydroxyisophthalate, 2-aminoterephthalate, 4, 4'-oxybis benzoate, 2,5-pyridinecarboxylate. The copper (II) complex with Schiff's base ligand, pyrazolimine (NaphHPz), was created from the reaction between copper (II) carbonate and the ligand, under reflux.

The compounds obtained in the solid state were characterized by thermal analysis (TG-DSC), in order to determine stoichiometry, degree of hydration, purity and thermal stability, also characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), in order to suggest the way coordination and the absorption spectroscopy technique of the UV-Vis region to assess which spectral region the compounds and free ligands absorb light from. The efficiency of the cells produced with the different sensitizers (complexes and ligands) varied from 0.002 to 0.108% with the use of a solar simulator. The efficiency values for the compounds were compared with cells sensitized with the dye N3[®], used as a reference standard, produced and tested under the same experimental conditions as this work. Based on literature data, the type of anchor group for the free and complex ligand was evaluated as a function of UV-Vis absorption, as well as the efficiency values of choice.

KEYWORDS: Solar cell; DSSC; photosensitizer; transition metals.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIF - 5- aminoisoftalato;	I _{SC} – Corrente de curto-circuito;
AM – Massa de ar;	ITO - Óxido de estanho dopado com índio;
AMT - 2- aminotereftalato;	K _B – Constante de Boltzmann;
Assim – Assimétrico;	L – Percurso dos raios solares;
ASTM - <i>American Society for Testing and Materials</i> ;	L _o – Percurso dos raios solares segundo à normal.
ddp – Diferença de potencial;	LUMO - Orbital molecular de mais baixa energia desocupado;
DSC – Calorimetria exploratória diferencial;	LLCT – Transferência de carga ligante-ligante;
DSSC – Célula solar sensibilizada por corante;	m – Bandas médias;
DTA - Análise Térmica Diferencial;	NaphPz – (E)-1-(((2-(1H-pirazol-1-il) etil) imino) metil) naftalen-2-ol
DTG -Termogravimetria Derivada;	N3- <i>cis</i> -ditiocianatobis (2,2'-
Eg - Energia de espaçamento entre bandas;	bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico)-rutênio(II);
EGA - Detecção de gás desprendido;	n _e – Número de elétrons coletados;
F – Bandas fortes;	nm – Nanômetro;
f -Bandas fracas;	n _{ph} – Número de fótons incidente;
FF – fator de preenchimento;	OBA - 4,4'- oxibis (benzoato);
FT-IR/ATR – Infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada;	OCT - Óxido Condutor Transparente;
FTO – Óxido de estanho dopado com flúor;	PDC - 2,5- piridinocarboxilato;
HIF - 5- hidroxiiisoftalato;	P _{inc} – Potência da radiação eletromagnética incidente;
HOMO – Orbital molecular de mais alta energia ocupado;	P _m – Potência máxima;
I – Corrente;	R _P – Resistência em paralelo;
I _L – Corrente fotogerada;	R _S – Resistência em série;
I _{mp} – Corrente de máxima potência;	Sim – Simétrico;
IPCE – Eficiência quântica externa;	T – Temperatura;
	t – Tempo;

TCML – Transferência de carga metal-
ligante;

TG – Análise termogravimétrica;

TG-DSC – Termogravimetria e
calorimetria exploratória diferencial
simultânea;

TMA - Análise Termomecânica;

UV-Vis – Ultravioleta-Visível;

V- Tensão;

V_{mp} – Tensão de máxima potência;

V_{OC} – Tensão de circuito aberto;

v_{assim} – Estiramento assimétrico;

v_{sim} – Estiramento simétrico;

Δm – Perda de massa;

Δv - Variação de estiramento assimétrico
menos estiramento simétrico do grupo
carboxilato;

ν – Vibração de estiramento;

δ – Vibração de desdobramento;

η - Eficiência de conversão;

η_{abs} – Eficiência de absorção de fótons;

η_{col} – Eficiência de coleta de elétrons;

η_{inj} - Eficiência de injeção de elétrons;

θ – ângulo de incidência dos raios solares;

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de simulador solar, segundo as normas da ASTM	30
Tabela 2. Possíveis modos de coordenação, obtidos em função da variação de estiramento do grupo carboxilato de sais do ligante em relação a seus complexos	34
Tabela 3. Relação de cores no espectro visível	36
Tabela 4. Principais reagentes utilizados na síntese dos complexos e sua procedência	39
Tabela 5. Resumo das sínteses dos complexos de Cu e Co(II) com os diferentes ligantes carboxilatos.....	40
Tabela 6. Coloração dos complexos no estado sólido depois de secos e macerados	43
Tabela 7. Dados termoanalíticos teóricos e experimentais para os complexos de cobre obtidos a partir de análise em atmosfera oxidante de ar.....	54
Tabela 8. Dados termoanalíticos teóricos e experimentais para os complexos de cobalto obtidos a partir de análise em atmosfera oxidante de ar.....	59
Tabela 9. Principais bandas de absorção no FT-IR para os complexos sintetizados.....	65
Tabela 10. Frequências de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato e diferença de estiramento.....	66
Tabela 11. Parâmetros obtidos para as células sensibilizadas com ligantes e seus respectivos complexos, incluindo do corante N3	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de radiação solar	14
Figura 2. Trajetória dos raios solares na atmosfera pela definição do coeficiente de "Massa de Ar" (AM) com diferentes ângulos de incidência.....	15
Figura 3. Número de publicações ao longo dos anos obtidas com a pesquisa "Dye and solar cell", na base de dados Science Direct	17
Figura 4. Ilustração esquemática de uma célula DSSC clássica e seu mecanismo de funcionamento, em que a letra D representa o corante (dye) e BC a banda de condução do TiO ₂	18
Figura 5. Representação do diagrama de bandas de energia para os óxidos metálicos SnO ₂ , ZnO TiO ₂ e Nb ₂ O ₅ (determinados em vácuo)	20
Figura 6. Estruturas cristalinas do TiO ₂ utilizados como semicondutores	21
Figura 7. Comparação do espectro do TiO ₂ com o espectro solar	22
Figura 8. Curva I x V obtida para uma célula solar sob iluminação	26
Figura 9. Curvas IxV experimentais, revelando o efeito da variação da resistência em série (a) e paralela (b) em uma DSSC.....	28
Figura 10. Representação da eficiência quântica externa de uma DSSC.....	29
Figura 11. Possíveis modos de coordenação do íon carboxilato ao metal	33
Figura 12. Fórmula estrutural dos ácidos (ligantes) com as respectivas siglas (a) 5-aminoisoftálico, (b) 5-hidroxiisoftálico, (c) 2-aminotereftálico, (d) 4,4-oxibis (ácido benzóico), (e) 2,5 piridinocarboxílico e (f) (E)-1-(((2-(1H-pirazol-1-il) etil) imino) metil) naftalen-2-ol; utilizados na síntese dos complexos.....	37
Figura 13. Rota sintética para a preparação do ligante NaphHPz.....	42
Figura 14. Imagem demonstrando a sequência de operação usada na técnica doctor blading para deposição da camada semicondutora de TiO ₂	45
Figura 15. Imagem demonstrando a sequência de operação usada na técnica doctor blading para deposição da camada catalítica de platina, usada como contra-eletrodo. Nota-se a presença dos orifícios para posterior inserção do eletrólito.....	46
Figura 16. Representação da disposição das camadas que compõem a DSSC	47
Figura 17. Célula solar do tipo DSSC produzida no laboratório.....	48
Figura 18. Curvas TG-DSC para o complexo de cobre com o ligante 5-aminoisoftalato ([Cu(AIF)].2H ₂ O).....	49

Figura 19. Curvas TG-DSC/DTG para o complexo de cobre com o ligante 5-hidroxiisofalato ([Cu(HIF)].H ₂ O).....	51
Figura 20. Curvas TG-DSC para o complexo de cobre com o ligante 4,4'oxibis benzoato ([Cu(OBA)].1,5H ₂ O).....	51
Figura 21. Curvas TG-DSC para o complexo de cobre com o ligante 2-aminotereftalato ([Cu(AMT)].2,5H ₂ O)	52
Figura 22. Curvas TG-DSC para o complexo de cobre com o ligante 2,5-piridinocarboxilato ([Cu(PDC)].1,5H ₂ O)	53
Figura 23. Curvas TG-DSC para o complexo de cobre com o ligante pirazol-imina [Cu(NaphPz) ₂] com sugestão do modo de fragmentação do ligante NaphHPz	54
Figura 24. Curvas TG-DSC para o complexo de cobalto com o ligante 5-aminoisofalato ([Co(AIF)].4H ₂ O).....	56
Figura 25. Curvas TG-DSC para o complexo de cobalto com o ligante 4,4'oxibis benzoato ([Co(OBA)].2H ₂ O).....	56
Figura 26. Curvas TG-DSC para o complexo de cobalto com o ligante 5-hidroxiisofalato ([Co(HIF)].3H ₂ O).....	57
Figura 27. Curvas TG-DSC para o complexo de cobalto com o ligante 2,5 piridinocarboxilato ([Co(PDC)].2H ₂ O).....	58
Figura 28. Curvas TG-DSC para o complexo de cobalto com o ligante 2-aminotereftalato ([Co(AMT)].2,5H ₂ O)	58
Figura 29. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) 5-aminoisofalato de sódio, (b) 5-aminoisofalato de cobre e (c) 5-aminoisofalato de cobalto	60
Figura 30. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) 5-hidroxiisofalato de sódio, (b) 5-hidroxiisofalato de cobre e (c) 5-hidroxiisofalato de cobalto	61
Figura 31. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) 4,4'oxibis benzoato de sódio, (b) 4,4'oxibis benzoato de cobre e (c) 4,4'oxibis benzoato de cobalto	62
Figura 32. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) 2-aminotereftalato de sódio, (b) 2-aminotereftalato de cobre e (c) 2-aminotereftalato de cobalto	63
Figura 33. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) 2,5-piridinocarboxilato de sódio, (b) 2,5- piridinocarboxilato de cobre e (c) 2,5 piridinocarboxilato de cobalto	64
Figura 34(a - g). Imagem ilustrando os possíveis modos de coordenação metal-ligante. Onde M representa os metais cobre e cobalto. Nessa ilustração, os ligantes dos complexos a, b, f e g coordenam-se de forma diferente em função dos metais	67

Figura 35 (a, b). Espectros de absorção na região do infravermelho do (a) ligante NaphHPz em comparação com o (b) complexo [Cu(NaphPz) ₂]	68
Figura 36. Possível modo de coordenação para o complexo [Cu(NaphPz) ₂].....	69
Figura 37(a - g). Espectros de absorção dos complexos e seus respectivos ligantes, em comparação com o espectro do corante N3.....	71
Figura 38 (a – g). Curva IxV para as células sensibilizadas com ligantes e seus respectivos complexos, incluindo do corante N3.....	75
Figura 39. Possíveis modos de coordenação do grupo carboxilato a superfície do óxido de titânio utilizado como semicondutor na célula solar	78
Figura 40. Possíveis modos de coordenação dos complexos à superfície do TiO ₂	78
Figura 41. Estrutura do corante comercial N3	80

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	13
2.1 Energia solar	13
2.2 Células solares.....	15
2.3 Célula solar sensibilizada por corante (DSSC).....	16
2.3.1 Funcionamento de uma DSSC	17
2.3.2 Componentes de uma DSSC	19
2.3.2.1 Substrato condutor.....	19
2.3.2.2 Semicondutor.....	20
2.3.2.3 Corante.....	22
2.3.2.4 Eletrólito	24
2.3.2.5 Contra-eletrodo	25
2.3.3 Parâmetros de caracterização de célula solar	25
2.3.3.1 Curva de I (corrente) x V (tensão).....	25
2.3.3.2 Eficiência quântica externa – IPCE.....	28
2.4 Equipamentos para caracterização de células DSSC.....	29
2.4.1 Simulador solar.....	29
2.5 Técnicas para caracterização dos fotosensibilizadores (corantes).....	31
2.5.1 Análise Térmica	31
2.5.1.1 Termogravimetria (TG).....	31
2.5.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	32
2.5.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FT-IR/ATR)	32
2.5.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	34
3 OBJETIVOS.....	38

3.1	Objetivo geral.....	38
3.2	Objetivos específicos	38
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	39
4.1	Reagentes	39
4.2	Síntese dos complexos de Cu e Co(II)	39
4.4	Caracterização dos complexos	43
4.4.1	Análise termogravimétrica (TG-DSC)	43
4.4.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FT-IR/ATR)	43
4.4.3	Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	44
4.5	Montagem das DSSC.....	44
4.5.1	Limpeza dos substratos	44
4.5.2	Preparação do fotoeletrodo.....	45
4.5.3	Preparação do contra-eletrodo.....	46
4.5.4	Fechamento da célula e inserção do eletrólito.....	46
4.6	Caracterização das DSSC	48
4.6.1	Caracterização elétrica das DSSC	48
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Caracterização dos complexos.....	49
5.1.2	Avaliação termogravimétrica (TG-DSC) dos complexos no estado sólido.....	49
5.1.3	Avaliação espectroscópica dos compostos no estado sólido por FT-IR	59
5.1.4	Avaliação dos fotossensibilizadores por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	70
5.2	Caracterização das DSSC	74
5.2.1	Caracterização elétrica das DSSC	74

6. CONCLUSÕES.....	82
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	83
8. REFERÊNCIAS	84

1. INTRODUÇÃO

No atual cenário global a crescente preocupação com o impacto ambiental gerado pelo uso de combustíveis fósseis e nucleares, tem resultado em uma grande procura por novas fontes de energia que sejam renováveis e limpas. Dentro deste contexto, governos e setores privados têm investido cada vez mais em plantas eólicas, usinas hidroelétricas e geotérmicas, na utilização da força das marés e energia solar. Entre elas, a energia solar é bastante importante, devido à facilidade de ser encontrada em quase todas as regiões do planeta, exceto em regiões onde a luz solar pode ficar até três meses sem aparecer, como é o caso de Norilsk, na Rússia, prejudicando o funcionamento das células solares nesses períodos [1, 2].

A história das células solares teve início por volta de 1839, quando Edmond Becquerel, físico francês, demonstrou experimentalmente o efeito fotovoltaico pela primeira vez. Este efeito consiste na transformação de energia proveniente do sol em eletricidade, sendo esta conversão conseguida através de células fotovoltaicas. Mais tarde, em 1883, Charles Fritts construiu a primeira célula solar feita com semicondutor de selênio e uma fina camada de ouro. Porém possuía uma eficiência baixa de conversão elétrica, mas obteve muita repercussão, por ser o primeiro dispositivo lançado na época que poderia gerar energia sem a queima de combustíveis. Outro tipo de material que foi empregado para construção das células fotovoltaicas foi o silício, utilizado somente a partir de 1941, através de experimentos de Russell Ohl [3].

As células solares mais comuns atualmente são as de primeira geração, que são baseadas em silício cristalino. Elas possuem um alto custo de produção e instalação. Os demais tipos de células são conhecidos como de segunda e terceira geração. As de segunda geração possuem um baixo custo, porém a eficiência dessas células ainda não alcançou um patamar satisfatório que possa torná-las viáveis na substituição das células de silício policristalino. Além disso, muitas células de segunda geração são compostas de materiais tóxicos ou raros.

Em relação as células de terceira geração, elas compreendem a possibilidade de associar maior eficiência e baixo custo, como é o caso das células solares sensibilizadas por corante, conhecidas por seu nome em inglês como *dye sensitized solar cell* (DSSC)

ou células de Gratzel, pois Michael Gratzel é considerado o inventor desse tipo de célula solar que surgiu no início da década de 90 [2].

As células solares DSSC são compostas por quatro componentes principais: semicondutor, sensibilizador, eletrólito e contra-eletródo. A conversão de radiação solar em eletricidade ocorre por meio do efeito fotovoltaico. Essas células apresentam valores de eficiência de cerca de 10 %, podendo variar conforme os componentes presentes. Em geral, as células que apresentaram os maiores valores de eficiência são as compostas por corantes de rutênio, devido a sua forte absorção na região do visível, longa duração de excitação e transferência de carga, como por exemplo, podem ser citados os complexos conhecidos como, N3, N719 e *black dye*. No entanto, seu alto custo e toxicidade dificultam a implantação em larga escala. Por esse motivo, cada vez mais tem surgido estudos com o intuito de buscar materiais alternativos para substituir os complexos de rutênio por materiais que sejam economicamente mais viáveis e que possam alcançar valores satisfatórios de eficiência [4, 5].

Neste contexto, este trabalho propõe a síntese simples e barata de diferentes complexos a base de cobre e cobalto (II) para uso como fotossensibilizadores, bem como, dos ligantes na forma livre. E fazer a comparação da eficiência alcançada por esses dispositivos em relação à sua estrutura.

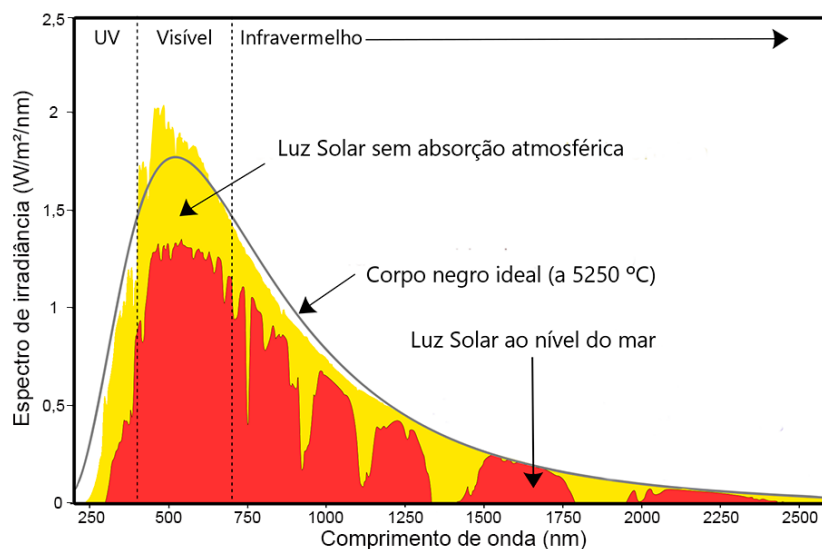
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Energia solar

O sol é a principal fonte de energia do nosso planeta, é a forma de energia mais básica e fundamental para a humanidade, fornecendo calor e luz. Essa fonte de energia pode ser aproveitada de forma fotovoltaica ou térmica, gerando energia elétrica e térmica, respectivamente para usos domésticos, comerciais e outros [4]. A energia solar é transmitida sob a forma de radiação eletromagnética oriunda dos processos termonucleares (fusão do hidrogênio) ocorridos dentro da estrela solar e se destaca por suas grandes proporções. A superfície da Terra recebe anualmente uma quantidade de energia solar, na forma de luz e calor, suficiente para suprir milhares de vezes as necessidades mundiais durante o mesmo período [5].

Em relação à quantidade de luz que chega à superfície da Terra, observa-se que a maior parte da radiação corresponde à região do visível e infravermelho, conforme representado em vermelho na Figura 1. E que é dependente da atenuação que a radiação solar sofre quando atravessa a atmosfera terrestre, principalmente devido à presença de vapor de água, oxigênio, dióxido de carbono e ozônio [6].

Figura 1. Espectro de radiação solar



Fonte: [7].

Portanto, para possibilitar a comparação entre células solares desenvolvidas por vários laboratórios de pesquisa, convencionou-se que a condição padrão de medida da sua eficiência corresponde a uma irradiância normalizada de 100 mW cm^{-2} com uma distribuição da radiação solar segundo o espectro AM 1.5.

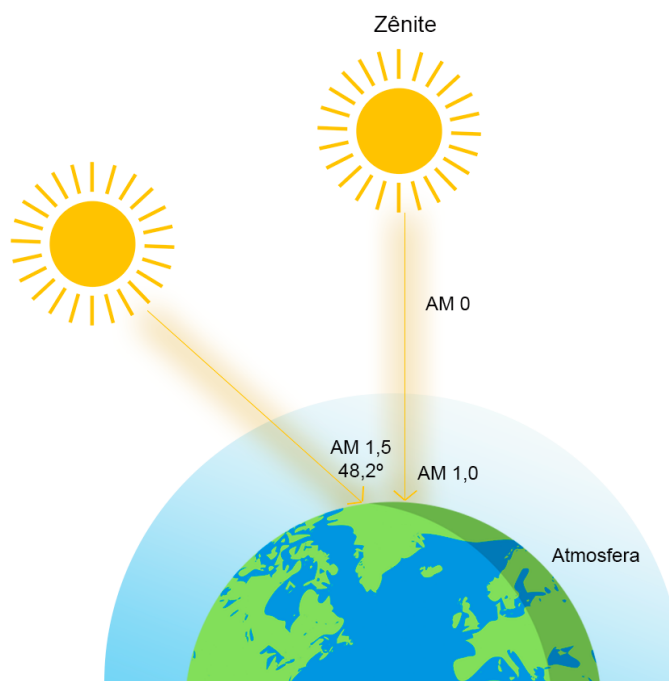
A sigla AM, que corresponde à massa de ar (*air mass*), representa a razão entre o percurso dos raios solares até a superfície da Terra (L) para um ângulo de incidência θ e o percurso dos raios solares zênite, quando estes incidem segundo a normal à superfície da terra (L_0), descrita pela Equação 1 [6].

Equação 1.

$$AM = \frac{L}{L_0} \cong \frac{1}{\cos \theta}$$

A intensidade do espectro solar extraterrestre encontrado em órbita em torno do planeta Terra, conhecido como AM 0 é de 1367 W m^{-2} e o espectro terrestre encontrado na superfície, após o AM 0 ter atravessado a camada de atmosfera, com um ângulo de $48,2^\circ$ é conhecido como AM 1,5 e possui uma intensidade de 1000 W m^{-2} . A trajetória dos raios solares e os ângulos, de acordo com a AM encontram-se na Figura 2.

Figura 2. Trajetória dos raios solares na atmosfera pela definição do coeficiente de "Massa de Ar" (AM) com diferentes ângulos de incidência



Fonte: A própria autora, 2020.

2.2 Células solares

As células solares são dispositivos que convertem energia luminosa em energia elétrica através do efeito fotovoltaico, que consiste na geração de uma tensão ou corrente em um material sob exposição à luz. A primeira observação deste efeito foi pelo cientista francês Alexandre Edmond Becquerel no ano de 1839 ao verificar que placas metálicas, de platina ou prata, quando mergulhadas em um eletrólito, produziam uma pequena diferença de potencial quando expostas à luz [6].

Embora, Russell Ohl tenha sido o inventor das células solares de silício, Darryl Chapin, Calvin Fuller e Gordon Pearson (1954) foram os primeiros cientistas a desenvolverem um processo para dopagem do silício. Assim, construíram a primeira célula solar de junção do tipo p-n utilizando silício cristalino. Essas células de material cristalino evoluíram, e são até hoje as que apresentam os maiores valores de eficiência. As células constituídas de silício monocristalino e policristalino se enquadram na chamada primeira geração de células solares. Apesar dos maiores valores de eficiência, elas possuem um alto custo de produção, visto a necessidade de alto grau de pureza do

silício, principalmente para as formadas por silício monocristalino além de possuírem alto custo de instalação [2, 8].

As células de segunda geração são formadas de filmes finos de materiais amorfos, como por exemplo, silício amorfo (a-Si), CdTe (telureto de cádmio), GaSe (seleneto de gálio), entre outros. Essas células possuem custo relativamente baixo, porém a eficiência dessas células ainda não alcançou um patamar satisfatório que possa torná-las viáveis na substituição das células de silício policristalino. Além disso, muitas células de segunda geração são compostas de materiais tóxicos ou raros [8].

Por fim, as de terceira geração têm como objetivo alcançar altos níveis de eficiência, utilizando as vantagens da primeira e segunda geração. Esta geração engloba várias tecnologias, como é o caso das células solares sensibilizadas por corante, orgânica, perovskita e baseadas em pontos quânticos [8].

2.3 Célula solar sensibilizada por corante (DSSC)

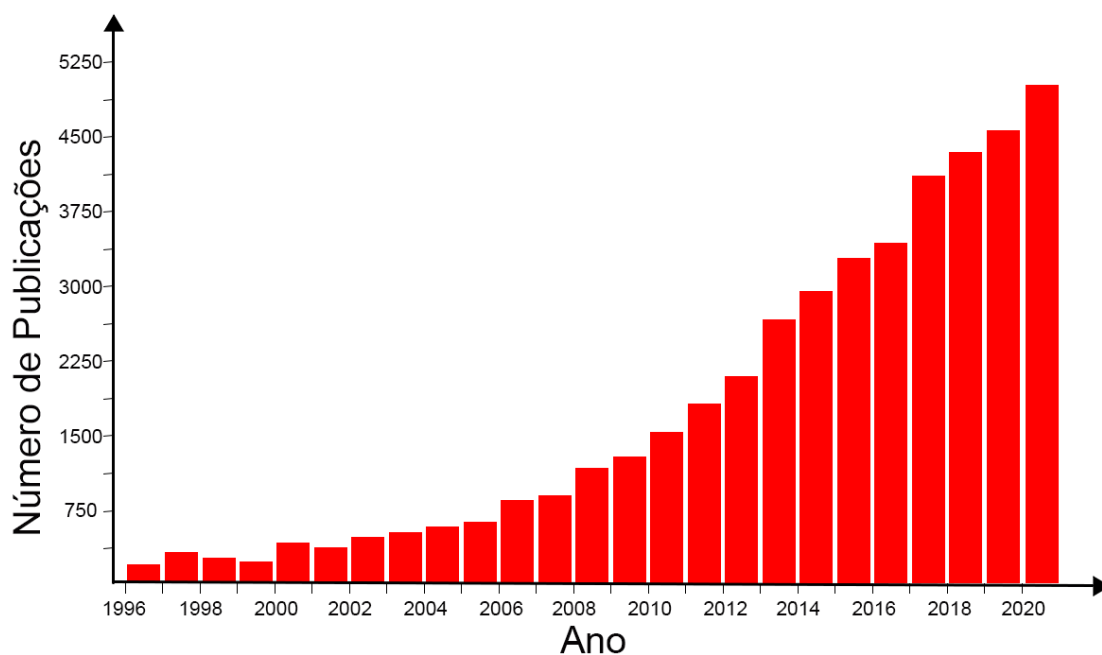
A primeira célula solar sensibilizada por corante, conhecida por *dye sensitized solar cell* (DSSC) foi construída por Michael Gratzel e O'Regan, no início do século XX, obtendo uma eficiente sensibilização do dióxido de titânio (TiO_2) por um corante de rutênio, gerando uma eficiência de cerca de 7%, e desde então novas pesquisas surgem em termos de materiais para o alcance de níveis de eficiência cada vez maiores [9].

Uma DSSC típica é composta por quatro componentes principais: semicondutor, sensibilizador, eletrólito e contra-eletródo. O semicondutor geralmente utilizado é o dióxido de titânio nanoparticulado, o que permite maior adsorção do sensibilizador por conta da elevada área específica de superfície. Os óxidos são, por sua vez, depositados sobre a superfície de um vidro condutor de FTO (óxido de estanho dopado com flúor) ou ITO (óxido de estanho dopado com índio) [5, 6]. No caso dos sensibilizadores, complexos ou moléculas orgânicas, os quais são depositados sobre os óxidos, atuam na amplificação de absorção de fótons a partir de uma região espectral maior de radiação. Outra parte de destaque, é o eletrólito que corresponde, em geral, a uma solução líquida contendo, como exemplo, o par redox triiodeto/iodeto que são responsáveis por regenerar o sensibilizador. Por fim, o contra-eletródo, o qual é um vidro com uma fina camada de platina depositada sobre sua superfície, para diminuir a resistência do FTO ao transporte de elétrons e reduzir o triiodeto a iodeto na interface entre o FTO e o eletrólito.

As DSSC possuem estabilidade luminosa em ambientes com luz natural [10]. Também, convertem energia solar em eletricidade sob condições variadas de temperatura e operam com boa performance a temperaturas acima de 70 °C, na qual as células convencionais de silício perdem rapidamente a sua eficiência [11]. Assim, essas células são promissoras quando comparadas com as de silício. Além disso, diferentemente das células de silício, as células do tipo DSSC dividem o processo de captação e transporte de energia, o que torna possível a otimização de cada uma dessas etapas.

Esse modelo de célula solar vem sendo bastante estudado ao longo dos anos, justamente pela otimização de cada um dos componentes como anteriormente mencionados. Para mostrar a importância nessa área de pesquisa, um levantamento em base de dados da *Science Direct* utilizando palavras “*Dye and solar cell*” mostra que mais de 46.000 publicações foram realizadas de 1996-2020, conforme exemplificado na Figura 3.

Figura 3. Número de publicações ao longo dos anos obtidas com a pesquisa “*Dye and solar cell*”, na base de dados *Science Direct*



Fonte: A própria autora, 2021.

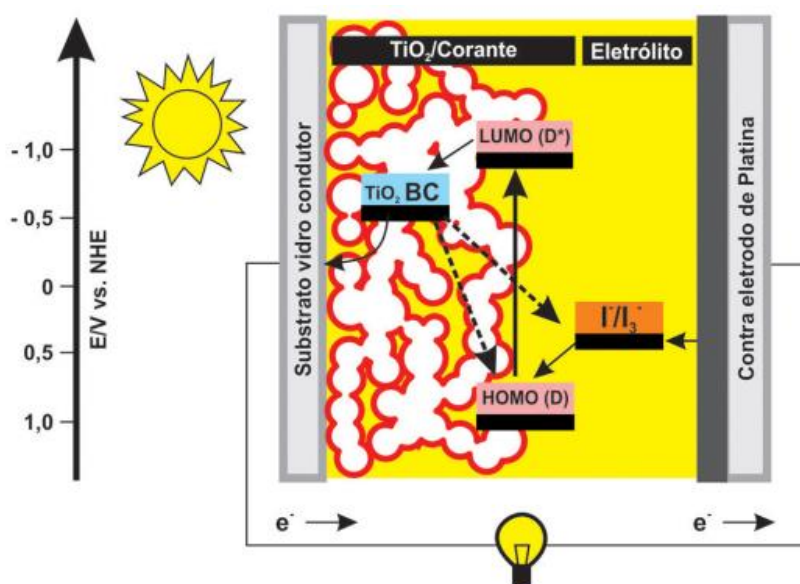
2.3.1 Funcionamento de uma DSSC

O princípio de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante inicia-se com a fotoexcitação do corante sensibilizador, que ocorre quando o fóton de radiação

solar atinge as moléculas do corante, fazendo com que os elétrons do corante sejam excitados e posteriormente injetados no filme do óxido semiconductor através da banda de condução do mesmo.

O elétron injetado flui pelo vidro condutor até chegar ao contra-eletródo. No contra-eletródo ocorre a regeneração do eletrólito, solvente orgânico que contém um sistema redox, que por sua vez já havia doado elétron para o corante oxidado a fim de regenerá-lo, fechando assim o circuito. Na Figura 4, bem como pelas Equações 2 à 5, é possível observar a representação simplificada da operação de um DSSC [12, 13].

Figura 4. Ilustração esquemática de uma célula DSSC clássica e seu mecanismo de funcionamento, em que a letra D representa o corante (dye) e BC a banda de condução do TiO_2



Fonte: Adaptado [13].



Além das etapas citadas, ainda ocorrem outros processos competitivos de recombinação eletrônica (representados por setas tracejadas na Figura 4), que reduzem o desempenho da célula solar, como por exemplo, o elétron injetado no semiconductor pode

retornar ao corante, ou pode haver uma recombinação entre a superfície do fotoanodo e o eletrólito, que pode ser observada nas Equações 6 e 7. A velocidade de injeção eletrônica do semiconductor para o vidro condutor é da ordem de 10^{-3} s enquanto que na recombinação eletrônica é maior, 10^{-4} s, sendo a injeção de elétrons muito efetiva nas DSSC [14].



Outra informação, observada na Figura 4 é a diferença nos níveis de energia, que são importantes para compreender o sistema de operação de uma DSSC. Por exemplo, a banda LUMO (orbital molecular de mais baixa energia desocupado) do corante deve estar sempre posicionada acima da banda de condução do semiconductor (-4eV para TiO_2) para garantir uma injeção eficiente de elétrons e a banda HOMO (orbital molecular de mais alta energia ocupado) do corante deve ser mais positiva do que o potencial redox do eletrólito ($-4,8\text{eV}$ para o I_3^-/I^-) para que a regeneração do mesmo ocorra de forma eficiente [15].

2.3.2 Componentes de uma DSSC

2.3.2.1 Substrato condutor

O substrato condutor transparente é a primeira camada de uma DSSC, e trata-se de um substrato de vidro que possui um dos seus lados recoberto com uma fina camada transparente condutora. Essa camada é fundamental, pois através dela que a luz solar penetra na célula, possibilitando que a luz seja absorvida pelo sensibilizador e através do processo de excitação e ejeção de elétrons no semiconductor haja a condução de elétrons para o circuito externo. Portanto, os substratos devem possuir elevada transmitância para que seja transparente a radiação no visível e também que sua resistividade elétrica não varie com o aquecimento a temperatura elevada, pois só assim é possível sintetizar nanopartículas a elevadas temperaturas sobre a superfície do vidro na forma de filmes semicondutores cristalinos. Atendidos esses parâmetros, as propriedades de transporte de elétrons não são prejudicadas [16].

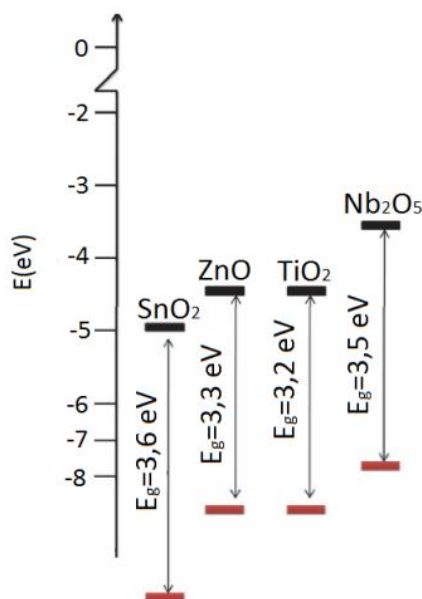
O filme fino que recobre os vidros condutores das DSSC é, em geral, um óxido condutor transparente (OCT) feito de dióxido de estanho dopado com flúor (FTO) ou com índio (ITO) [17 - 19].

2.3.2.2 Semicondutor

A camada semicondutora das células solares sensibilizadas faz parte do fotoeletrodo, sobre o qual é depositado o corante fotoexcitável. Esta camada é responsável pelo transporte de elétrons do corante até o substrato condutor transparente e, também, permite um aumento de absorção de radiação pelo corante [16, 20, 21].

Entre os óxidos semicondutores mais estudados e aplicados às DSSC está o dióxido de titânio (TiO_2) devido às suas propriedades de transporte de elétrons, estabilidade química na presença do eletrólito, ausência de toxicidade, disponibilidade e elevado GAP de energia ($> 3\text{eV}$). Paralelamente, também têm sido estudados filmes de outros óxidos semicondutores de elevado GAP, nomeadamente, o óxido de zinco (ZnO), óxido de estanho (SnO_2) e o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Em relação a GAP de energia, encontra-se representado na Figura 5, um diagrama comparativo de bandas (banda de condução e banda de valência) para alguns óxidos semicondutores tipo-n [22].

Figura 5. Representação do diagrama de bandas de energia para os óxidos metálicos SnO_2 , ZnO , TiO_2 e Nb_2O_5 (determinados em vácuo)

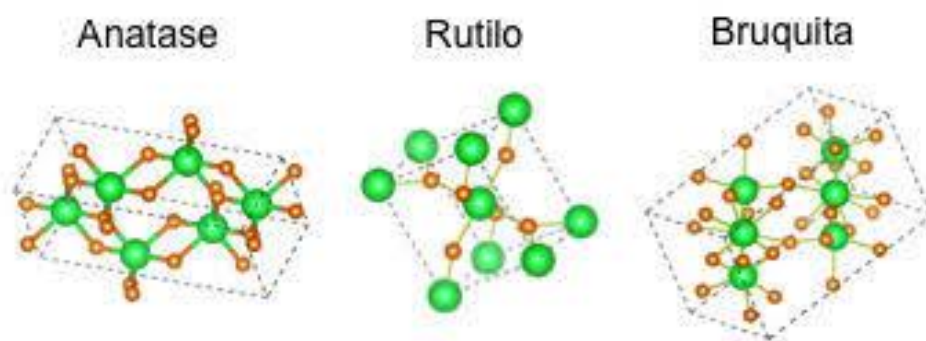


Fonte: Adaptado [23].

Para a preparação destes filmes pode recorrer-se a técnicas distintas como: *screen printing*, *doctor blading*, *spray* pirólise, pulverização catódica (*sputtering*), deposição em banho químico, entre outras [24 - 28].

Grande parte dos trabalhos utilizam o óxido de titânio como semicondutor. Sabe-se que filmes finos de óxido de titânio são duros, resistentes ao ataque químico de ácidos e bases fortes, são transparentes nas regiões do visível e infravermelho do espectro eletromagnético, apresentando-se na natureza em três formas alotrópicas: a anatase (com energia de Gap $E_g = 3,23$ eV), rutilo ($E_g=3,05$ eV), ambas de estrutura tetragonal e a bruquita ($E_g=3,26$ eV) de estrutura ortorrômbica, conforme mostrado na Figura 6 [29]. Embora, a fase rutilo seja termodinamicamente mais estável, para aplicação nas DSSC, é a fase anatase que permite obter melhores resultados devido à energia da banda de condução ser superior, e também pelo fato da estrutura cristalina possuir maior capacidade de adsorver corante, o que resulta na produção de um material de maior condutividade [30].

Figura 6. Estruturas cristalinas do TiO_2 utilizados como semicondutores

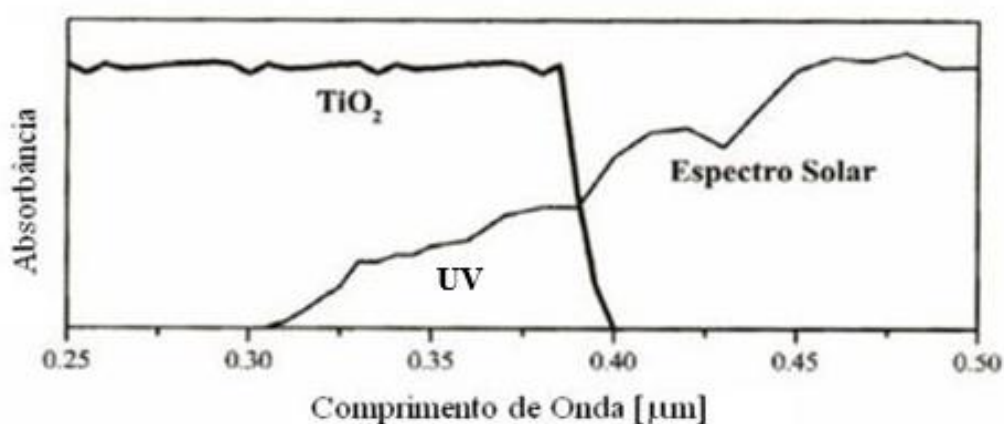


Fonte: [3].

Desta forma a banda de condução da fase anatase ($-4eV$) permanece um pouco abaixo do nível de energia excitado do corante permitindo um processo eficiente de injeção de elétron e também seu alto índice de refração ($n = 2,5$) permite um eficiente espalhamento difuso da luz que incide nos poros do fotoanodo, resultando numa maior absorção desta. O semicondutor TiO_2 também apresenta vantagens em relação ao transporte de carga, em virtude da sua alta constante dielétrica ($\epsilon=80$ para anatase), ele fornece uma boa proteção eletrostática ao elétron injetado em relação ao corante adsorvido na superfície do óxido, impedindo sua recombinação antes da redução do mesmo pelo mediador e, assim o elétron injetado se difunde rapidamente através do filme de TiO_2 [3].

Para ter um melhor aproveitamento da radiação solar, é fundamental que o corante utilizado como fotossensibilizador absorva na porção visível do espectro. Este fato pode ser explicado ao observar os espectros de absorção do TiO_2 em comparação com o espectro solar, apresentados na Figura 7. Nota-se que o óxido metálico absorve apenas na faixa referente à região do ultravioleta em relação ao espectro solar. Não tendo sozinho, o melhor desempenho. Em síntese, a função do TiO_2 , além de fornecer suporte para o corante, permitindo um maior aproveitamento da luz incidente, é de coletar e conduzir a carga elétrica [30].

Figura 7. Comparação do espectro do TiO_2 com o espectro solar



Fonte: [31].

2.3.2.3 Corante

O corante é considerado um componente chave para obter uma eficiência maior, pois é responsável por aumentar a capacidade de absorção de radiação eletromagnética na região do visível para a célula solar, o que faz com que o elétron, na estrutura do corante, adquira energia suficiente para passar do estado fundamental (HOMO) para o estado excitado (LUMO) e, conseqüentemente, injetar elétrons na banda de condução do semicondutor [32].

As moléculas de corante podem interagir com a superfície de substrato de óxido de metal por meio de uma infinidade de mecanismos, incluindo fixação covalente, interação eletrostática, ligação de hidrogênio, interação hidrofóbica, forças de van der Waals ou aprisionamento físico [33, 34].

As DSSC quase que exclusivamente empregam ligação covalente entre os corantes e os átomos de superfície do TiO_2 , o que garante um forte acoplamento. Uma

distribuição homogênea do corante e uma forte interação sobre o óxido semiconductor, devido a presença de grupos funcionais como hidroxilas ou carboxilas, chamados de grupos ancoradores, favorecem a injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor [33, 34].

Para esse propósito é importante que o corante utilizado siga alguns requisitos [35]:

- O seu espectro de absorção abranja a região do visível e/ou uma parte do infravermelho próximo;
- Tenha grupos ancoradores que permitam forte interação (ligação) entre o semiconductor e sensibilizador;
- Boa dispersão sobre o semiconductor;
- Estabilidade eletroquímica e térmica, quando exposto à luz.

Os fotossensibilizadores podem ser desde compostos orgânicos, corantes naturais, como por exemplo, obtidos à base de extratos de amora (*Morus Alba L.*), framboesa (*Rubus Idaeus L.*), mirtilo (*Vaccinium myrtillus L.*), beterraba [36, 37], ou complexos metálicos, sendo estes empregados nos primeiros projetos de DSSC, o qual utilizavam compostos de rutênio tendo como característica à sua forte absorção no visível, longa duração de excitação e transferência eficiente de carga, no entanto, seu alto custo dificultou a implantação em larga escala [38 - 40].

Sendo assim, o interesse cresceu na substituição do rutênio por um metal menos caro e mais abundante, como os metais cobre, cobalto, zinco, etc. para criar complexos que têm propriedades semelhantes para aplicação em DSSC, mas sem depender de recursos escassos.

Entre eles, Alamin Ali et al. [41] sintetizaram complexo de ftalocianinas livres de cobre (II) contendo grupos tetra-(2-fenil) fenoxi e usaram como fotossensibilizador em um semiconductor de TiO_2 nanoparticulado com eletrólito iodeto/triiodeto ($0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de LiI e $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de I_2 em acetonitrila), no qual os dispositivos DSSC exibiram densidades de corrente de curto-circuito de $12,2 \text{ mA cm}^{-2}$ e eficiências de conversão de energia solar em eletricidade de 6,81 %.

Também há relatado, por Colombo et al.[42] o uso de complexos de cobre (I) contendo dois ligantes de ácido 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina-4,4'-dibenzóico preparado junto com derivados desprotonados de Na^+ ou NBu_4^+ como contra-íon, depositados em fina camada de TiO_2 com eletrólito iodeto de N-metil-N-butil imidazólio ($0,60 \text{ mol L}^{-1}$

de LiI, 0,025 mol L⁻¹ de I₂, terc-butilpiridina 0,28 mol L⁻¹, tiocianato de guanidínio 0,05 mol L⁻¹ em uma mistura 85/15 (v/v) de acetonitrila/valeronitrila) cuja eficiência variou de 1,3 à 3 %.

Gorduk e Altindal [43] estudaram o efeito do íon metálico central no desempenho fotovoltaico de complexos de ftalocianinas de Zn(II), In(III), Co(II), Cu(II), Ni(II) e Mg(II), que são substituídas pela porção ácido ferúlico. As células eram compostas por camada semicondutora de TiO₂ nanoporoso, contra-eletródo de platina em eletrólito iodeto/triiodeto (0,50 mol L⁻¹ de LiI e 0,050 mol L⁻¹ de I₂ em acetonitrila) e obtiveram uma eficiência máxima de 8,47 % (para o complexo de In(III)) que foi otimizado para 9,52 % de eficiência após 60 horas de sensibilização.

Também há estudos de complexos de metais de transição com ligantes de bases de Schiff [44, 45]. Imer et al. [45] sintetizaram e testaram em células do tipo DSSC sensibilizadas com o ligante de base de Schiff na forma livre e complexos com os metais Ni(II), Co(II) e Pd(II) em solução metanólica (1 mmol), e obtiveram eficiência de 0,484; 0,742; 0,328 e 0,856 %, respectivamente, utilizando TiO₂ como semicondutor e platina como contra-eletródo.

2.3.2.4 Eletrólito

O eletrólito é um mediador entre o fotoeletrodo e o contra-eletródo em uma DSSC, tendo como função receber os elétrons do contra-eletródo e posteriormente os transportar até as moléculas de corante, a fim de regenerar o corante ao estado fundamental. O eletrólito deve cumprir os seguintes requisitos [21, 46, 47]:

- O potencial redox deve ser mais negativo do que o potencial de oxidação do corante, para que a regeneração do corante seja eficiente;
- Devem possuir elevada condutividade (10⁻³ s cm⁻¹) e absorção mínima na zona do visível;
- Boa penetração no filme para estabelecer contato entre os dois eletrodos;
- Não deve sofrer alterações químicas ao longo do tempo, nem causar a desadsorção do corante, bem como ser termicamente estável;

O eletrólito com par redox iodeto e triiodeto é o mais comumente utilizado nessa técnica devido à cinética de redução do I₂ à I₃⁻ ser lenta, evitando métodos complexos de manipulação ao nível das interfaces para reduzir a recombinação. O uso do eletrólito

requer a vedação perfeita do dispositivo para evitar o vazamento e a evaporação de solvente, pois o vazamento do produto compromete o funcionamento da célula [48].

2.3.2.5 Contra-eletrodo

O contra-eletrodo, constituído de um substrato condutor e um catalisador, tem por finalidade coletar os elétrons provenientes do circuito externo. Ele também permite que a redução do eletrólito ocorra de maneira eficiente na interface entre o vidro condutor e o eletrólito. Portanto, para a preparação do contra-eletrodo, deve-se depositar na superfície de um vidro, contendo FTO ou ITO, outra fina camada de um catalisador, para reduzir a resistência ao transporte de elétrons [15, 20].

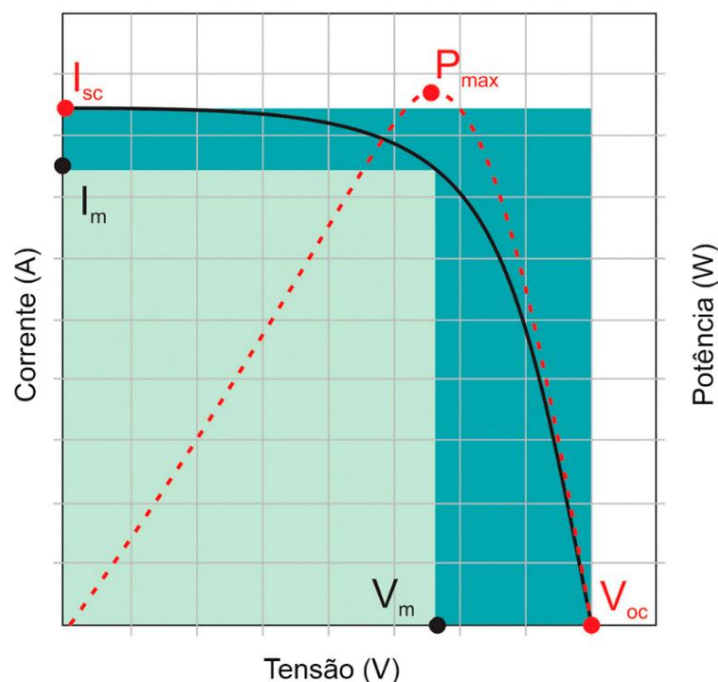
O catalisador adequado às DSSC deve apresentar baixa resistência e boa estabilidade química na presença de um eletrólito. Entre os catalisadores mais utilizados, encontra-se a platina, materiais à base de carbono (nanotubos, grafeno, etc.) e também alguns polímeros condutores, sendo a platina o mais utilizado, como consequência do seu elevado desempenho [47].

2.3.3 Parâmetros de caracterização de célula solar

2.3.3.1 Curva de I (corrente) x V (tensão)

Uma das formas de caracterização elétrica de uma célula solar é realizada através da obtenção de curvas de corrente versus tensão, ($I \times V$), sob condições de iluminação, conforme ilustrado na Figura 8. A medição das características $I \times V$ permitem calcular outros parâmetros fotovoltaicos, como por exemplo:

Figura 8. Curva I x V obtida para uma célula solar sob iluminação



Fonte: Adaptado [13].

- Corrente de curto circuito (I_{SC}): expressa o valor máximo de corrente elétrica que uma célula pode fornecer, onde a resistência elétrica do circuito externo e a tensão serão nulas, ou seja, os terminais do ânodo e do cátodo estarão em curto circuito (Equação 8). Neste caso, o maior valor de corrente elétrica que a célula fotovoltaica pode produzir (I_L), o qual está associado ao mecanismo de injeção de elétrons e ao transporte de carga [49, 50].

Equação 8.

$$\mathbf{V} = \mathbf{0} \rightarrow I_L = I_{SC}$$

- Tensão de circuito aberto (V_{OC}): expressa a diferença de energia entre o nível de Fermi do semicondutor e o potencial redox do eletrólito influenciado por propriedades cinéticas. O maior valor da diferença de potencial (ddp), ou tensão elétrica, entre os terminais do ânodo e do cátodo, onde a resistência elétrica é infinita e, conseqüentemente, um valor de corrente nulo, em que representa a máxima tensão elétrica que a célula fotovoltaica pode produzir. Nesta condição, todos os elétrons injetados pelo corante são direcionados para os centros de recombinação. Segue abaixo a Equação 9, para cálculo de V_{OC} , onde K_B representa a constante de Boltzmann [49, 50].

Equação 9.

$$\mathbf{I} = \mathbf{0} \rightarrow V_{OC} = \frac{K_B \cdot T}{q} \cdot \ln \left(\frac{I_L}{I_0} - 1 \right)$$

- Potência máxima (P_m): resulta do produto entre a tensão de máxima potência (V_{mp}) e corrente de máxima potência gerada (I_{mp}), conforme estabelecido pela Equação 10 [49, 50].

Equação 10.

$$P_m = V_{mp} \cdot I_{mp}$$

- Fator de preenchimento (FF): também conhecido como fator de forma, é expressa pela razão entre a máxima potência da célula e a potência teórica que o dispositivo pode fornecer, conforme apresentado na Equação 11. Este parâmetro permite quantificar a recombinação e as fugas de corrente na célula [49, 50].

Equação 11.

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{V_{OC} \cdot I_{SC}}$$

- Eficiência da célula (η): expressa o quanto efetivo é o processo de conversão de energia solar em energia elétrica. Os elementos chave para aumentar a eficiência das DSSC são, aumento da eficiência de injeção numa gama alargada do espectro e a redução dos mecanismos de recombinação. Trata-se da razão entre a potência máxima e a potência da radiação eletromagnética incidente (P_{in}) sobre o dispositivo. O valor de eficiência pode ser obtido com base nos cálculos mostrados na Equação 12 [49, 50].

Equação 12.

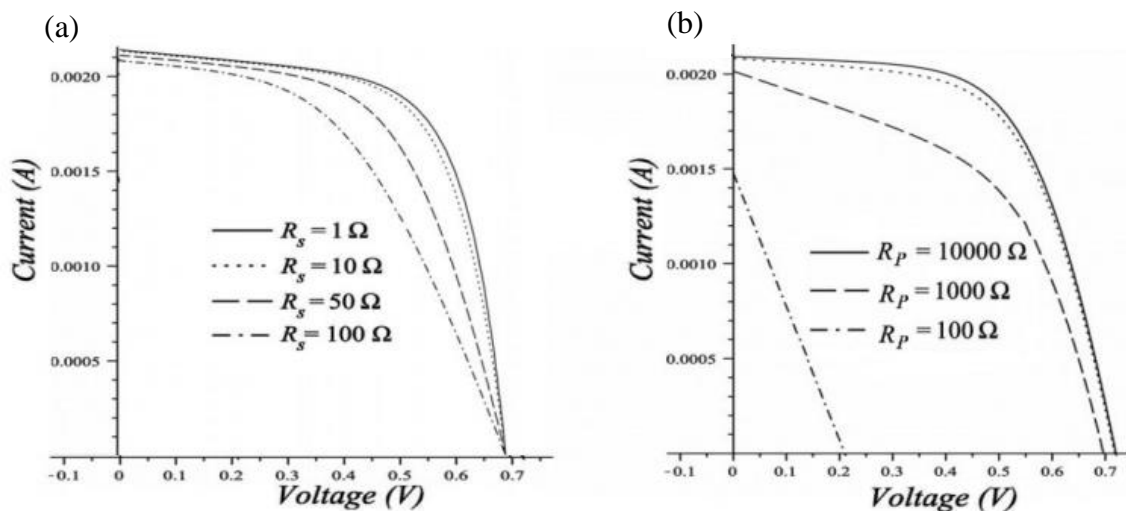
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}}$$

- Resistência em série (R_s): originada das resistências do próprio material semiconductor, associada aos contatos da célula (FTO e platina) [49 - 51].
- Resistência em paralelo (R_p): causada por fugas de corrente através das interfaces devido aos diferentes mecanismos de recombinação existentes, podendo ser atribuído a imperfeições na estrutura, principalmente nas bordas e impurezas [49 - 51].

O valor das resistências elétricas apresentadas pelas DSSC são um fator importante na definição de sua performance, logo, para obter melhoria do desempenho elétrico das DSSC sua determinação é necessária. As resistências das DSSC no modelo de um diodo são parâmetros aglomerados, ou seja, representam muitas resistências distribuídas dentro do dispositivo. Uma célula solar é um dispositivo tridimensional e, quando em estado estacionário, pode ser pensado como uma rede tridimensional de resistências e fontes de corrente [51].

Valores elevados de R_s limitam a potência máxima gerada pela célula. A Figura 9 mostra que R_s contribui para reduzir a I_{SC} e o FF da célula, mas não afeta sua V_{OC} e, para valores baixos de R_p , a curva I_xV da célula perde o formato característico e se reduz a uma reta [51].

Figura 9. Curvas I_xV experimentais, revelando o efeito da variação da resistência em série (a) e paralela (b) em uma DSSC



Fonte: Adaptado [51].

2.3.3.2 Eficiência quântica externa – IPCE

- Eficiência quântica externa – IPCE: do inglês *incident photon to current conversion efficiency*, trata-se da eficiência de conversão de fótons em elétrons em função do comprimento de onda do fóton incidente. Ele corresponde à densidade de corrente de curto circuito produzida no circuito externo sob iluminação monocromática da célula dividida pelo fluxo de fótons que a atingem. Para realizar esta medida, ilumina-se a célula com radiação monocromática, medindo-se sua irradiância, e observa-se a densidade de corrente de curto-circuito que é gerada na célula, que pode ser expressa a partir da Equação 13, onde n_e representa o número de elétrons coletados e n_{ph} , o número de fótons incidente por unidade de tempo [52].

Equação 13.

$$IPCE(\lambda) = \frac{n_e}{n_{ph}(\lambda)}$$

No caso das DSSC, a eficiência quântica pode ser entendida como um produto de três eficiências interna à célula, conforme descrito na Equação 14 e Figura 10:

Figura 10. Representação da eficiência quântica externa de uma DSSC



Fonte: Adaptado [53].

Equação 14.

$$IPCE = \eta_{abs} \cdot \eta_{inj} \cdot \eta_{col}$$

Onde η_{abs} é a eficiência de absorção de fótons de diversos comprimentos de onda pelo corante; η_{inj} é a eficiência de injeção de elétrons do estado excitado do corante para a banda de condução do óxido semiconductor; η_{col} é eficiência de coleta de elétrons no contra eletrodo, que varia com as propriedades de transporte do filme e com a eficiência de regeneração do corante que está limitada pela mobilidade das espécies redutoras presentes no eletrólito [52, 54, 55].

Para que a eficiência de absorção seja alta, é necessária a utilização de um corante que seja capaz de absorver a maior parte dos comprimentos de onda na região do visível e infravermelho próximo, bem como um filme de óxido semiconductor que tenha uma grande área superficial, para que adsorva a maior quantidade de corante possível. Já para ter uma alta eficiência de injeção é preciso minimizar os processos de recombinação eletrônica [51, 54, 55].

2.4 Equipamentos para caracterização de células DSSC

2.4.1 Simulador solar

A caracterização de células solares é uma etapa necessária para extrair a eficiência das células desenvolvidas nos laboratórios de pesquisa. A caracterização elétrica dos módulos, feita a partir da análise da curva corrente x tensão, envolve a utilização de uma fonte que produz uma varredura de tensão na célula, desde o ponto de curto-circuito até seu ponto de circuito aberto, e um sistema de aquisição de dados com medidas

simultâneas de irradiância, tensão e corrente. É importante mencionar que a determinação experimental da curva IxV é feita sob um conjunto de condições específicas definidas por norma e denominado condição padrão de teste, sendo eles:

- Irradiância incidente: 100 mW cm⁻²;
- Espectro da irradiância incidente: AM 1,5;
- Temperatura: 25 °C.

Os sistemas chamados de “Simulador Solar” permitem produzir em laboratório as condições de iluminação próxima à luz solar natural com o objetivo de testar células solares, plásticos, materiais e outros equipamentos. Basicamente, estas condições são intensidade, espectro, uniformidade e estabilidade temporal.

A ASTM, originalmente conhecida como *American Society for Testing and Materials*, é um órgão estadunidense de normalização, o qual desenvolve e publica normas técnicas para uma ampla gama de materiais, produtos, sistemas e serviços, fornecendo meios para classificar os simuladores solares utilizados em testes de equipamentos fotovoltaicos levando em consideração as condições. Esta classificação, nomeada como E927-10 é dividida em três classes (A, B ou C) e um simulador pode ser classificado em múltiplas classes dependendo de suas características. A Tabela 1 mostra um resumo das características mínimas para a classificação de um simulador, segundo as normas ASTM [56].

Tabela 1. Classificação de simulador solar, segundo as normas da ASTM

Classificação	Características		
	Casamento espectral para todos os intervalos	Não-uniformidade espacial de irradiância*	Instabilidade temporal de irradiância
Classe A	0,75-1,25	3%	2%
Classe B	0,6-1,4	5%	5%
Classe C	0,4-2,0	10%	10%

*Para simuladores com área de teste pequena e não-uniformidade para Classe A é 2%

Fonte: [57].

Um típico simulador solar é composto por uma lâmpada de xenônio de alta pressão, fonte de alimentação, refletor elipsoidal, espelhos a 45°, integrador óptico, obturador, suporte para filtros e lente colimadora. Normalmente, com uma lâmpada de 1000 W, ele ilumina uma área de 10cm x 10cm.

2.5 Técnicas para caracterização dos fotosensibilizadores (corantes)

2.5.1 Análise Térmica

A análise térmica compreende um grupo de técnicas termoanalíticas, onde são medidas em função da temperatura propriedades físicas de uma substância e/ou de seus produtos de reação em um programa controlado de temperatura.

As técnicas termoanalíticas são diferenciadas uma das outras pela propriedade física medida. Dentre as técnicas destacam-se: Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Detecção de gás desprendido (EGA), Análise Termomecânica (TMA), etc. Estas técnicas permitem obter informações com respeito à variação de massa, estabilidade térmica; água livre e; água ligada; pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas e muitos outros [58].

2.5.1.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma técnica na qual a massa de uma amostra é medida em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura [58].

O instrumento utilizado nessa técnica é chamado de termobalança, que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura. Ela é composta por uma balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura (termopar), programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle de atmosfera do forno.

A curva TG mostra a variação de massa (perda ou ganho), no eixo das ordenadas, em função da temperatura (T) e/ou tempo (t) no eixo das abcissas, podendo fornecer informações sobre a estabilidade térmica da amostra, grau de hidratação, decomposição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do resíduo.

2.5.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que mede a diferença de energia fornecida à substância e relação a um material referência termicamente inerte, em função da temperatura ou tempo [59].

A curva DSC é um gráfico que relaciona $dQ/dT \times T$ ou $dH/dT \times T$. Esta técnica possibilita avaliar o efeito do calor associados as alterações físicas ou químicas da amostra, tais como: transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, solidificação, mudanças de estruturas cristalinas); reações de desidratação; dissociação; decomposição; oxidação; redução. Geralmente transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição são identificadas por eventos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição por eventos exotérmicos [58].

As curvas TG-DSC obtidas simultaneamente, fornecem informações indispensáveis para a caracterização de certos materiais, como por exemplo, estabilidade térmica, a estequiometria de um complexo, grau de hidratação, propriedades físico-químicas. Porém, para determinação da estequiometria, um resíduo de estequiometria conhecida deve ser produzido [58].

2.5.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada (FT-IR/ATR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) é uma das técnicas instrumentais mais importantes, pois ela é utilizada desde trabalhos de rotina, como controle de qualidade, até a elucidação da estrutura molecular razoavelmente complexa, atuando na identificação das funções químicas através dos diferentes modos vibracionais gerados por grupos funcionais ao absorverem radiação na região do infravermelho em comprimentos de onda característicos.

A região do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A faixa de maior aplicação para determinação de grupos funcionais está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} , correspondente ao infravermelho médio [60].

As vibrações moleculares podem ser de estiramento (deformação axial) ou de deformação angular (fora ou dentro do plano cartesiano), podendo também ser

classificadas como simétricas ou assimétricas. A radiação infravermelha absorvida é convertida em um modo vibracional característico de cada molécula.

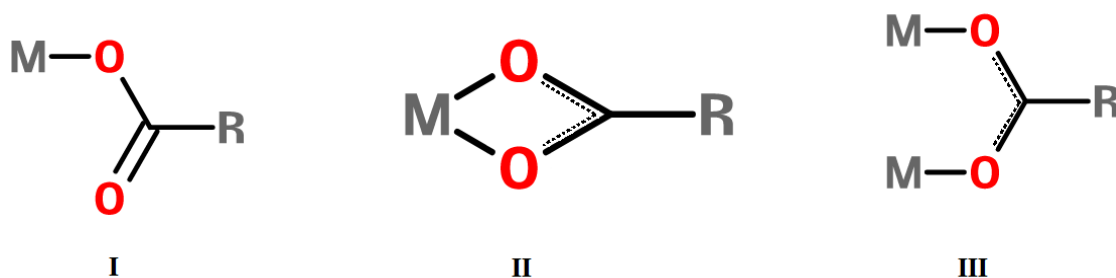
A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR, do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*) é uma variação da técnica de espectrometria no infravermelho composta por radiações contendo todos os comprimentos de onda de interesse separados por dois feixes, sendo que um deles percorre uma distância fixa, e o outro, uma distância variável (espelho móvel).

Com a variação das distâncias percorridas pelos dois feixes, obtém-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade de radiação recebida pelo detector (interferograma). A transformação de Fourier converte o sinal recebido para uma forma mais familiar de um interferograma no domínio de frequências. Dessa forma garante a otimização das funções de um FT-IR, permitindo maior sensibilidade e velocidade de análise [61].

Para os compostos estudados neste trabalho, torna-se relevante abordar aspectos básicos sobre o comportamento de ligantes carboxilatos, pois para esse tipo de ligante é possível sugerir, por meio dos dados de FT-IR, o modo de coordenação metal-ligante. A coordenação do grupo carboxilato ao metal origina duas bandas intensas, largas e bem características, sendo a mais intensa, proveniente do estiramento assimétrico (ν_{assim}), o qual pode ser observado entre 1650 e 1550 cm^{-1} , e a outra banda menos intensa atribuída ao estiramento simétrico (ν_{sim}), que é observada geralmente em torno de 1400 cm^{-1} [62].

A partir da comparação destas bandas originadas do íon carboxilato complexado ao metal, pode-se sugerir, como mencionado, o tipo de coordenação metal-ligante. A coordenação ao metal pode ocorrer, basicamente, de três maneiras, como mostrado na Figura 11 [63].

Figura 11. Possíveis modos de coordenação do íon carboxilato ao metal



Fonte: [63].

A estrutura I é característica de complexos unidentados, a estrutura II está relacionada a complexos quelantes – bidentados e a estrutura III a complexos bidentado em ponte.

Estudos utilizando dados de FT-IR, obtidos para vários acetatos e trifluoroacetatos, além de estruturas por difração de raios X, Deacon e Phillips [62], concluíram que: considerando-se o valor de $\Delta\nu$ como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato [$\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$], pode-se sugerir de que modo a coordenação ocorre, quando comparada a variações de estiramento ($\Delta\nu$) do grupo carboxilato do sal de sódio (composto iônico) e dos complexos com esse ligante, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Possíveis modos de coordenação, obtidos em função da variação de estiramento do grupo carboxilato de sais do ligante em relação a seus complexos

$\Delta\nu = [\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)]$	
$\Delta\nu_{\text{complexo}} \gg \Delta\nu_{\text{sal de sódio do ligante}}$	Modo de coordenação I
$\Delta\nu_{\text{complexo}} \ll \Delta\nu_{\text{sal de sódio do ligante}}$	Modo de coordenação II
$\Delta\nu_{\text{complexo}} \approx \Delta\nu_{\text{sal de sódio do ligante}}$	Modo de coordenação III

Fonte: [62].

2.5.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

A espectroscopia molecular na região ultravioleta-visível (UV-Vis) é uma técnica analítica que vem sendo empregada há mais de 50 anos para identificação e determinação quantitativa de muitas espécies moleculares inorgânicas, orgânicas e bioquímicas em diferentes tipos de materiais, utilizando a radiação eletromagnética na faixa espectral compreendida entre 190 e 800 nm [64]. Quando a molécula de um determinado composto é submetida a essa radiação, essa amostra pode sofrer transições eletrônicas por absorção de energia quantizada.

As transições eletrônicas que dão origem aos espectros de absorção geralmente pertencem às seguintes categorias:

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$
- $n \rightarrow \sigma^*$
- $\pi \rightarrow \pi^*$
- $n \rightarrow \pi^*$

- transferência de carga
- ‘d-d’

As energias da maior parte das transições eletrônicas $\sigma \rightarrow \sigma^*$ são altas demais para serem observadas usando um espectrofotômetro UV-Vis normal. As absorções mais intensas na região de 200 - 800 nm normalmente vêm das transições $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ou de transferência de carga. Os exemplos desta última incluem a transferência de carga de metal para ligante (TCML) e de ligante para metal (TCLM), na qual a carga eletrônica é transferida entre os orbitais do metal e do ligante [65].

Os orbitais moleculares podem ser de caráter ligante (σ ou π), não ligante (n) ou antiligante (σ^* ou π^*). Se uma molécula absorve uma quantidade apropriada de energia, um elétron em um orbital ocupado é excitado para um orbital desocupado ou parcialmente ocupado. A separação HOMO - LUMO é tal que os espectros de absorção geralmente são observados na região do ultravioleta ou do visível do espectro eletromagnético. As energias dos orbitais moleculares são quantizadas, e, dessa maneira, uma transição eletrônica está associada a uma quantidade específica de energia, ΔE . Uma transição eletrônica é um “instantâneo” da molécula em um estado vibracional e rotacional particular. As energias dos orbitais moleculares dependem da geometria molecular, e, assim, é observada uma faixa de valores de ΔE . O resultado é que são observadas bandas largas nos espectros de absorção eletrônica [65].

Um espectrofotômetro possui uma fonte de luz, que consiste em uma lâmpada de deutério e uma lâmpada de tungstênio ou halogênio que cobrem as regiões do ultravioleta e do visível, respectivamente. As amostras em solução são mantidas em cubetas de quartzo, geralmente com um caminho óptico de 1 cm, e são colocadas entre a fonte de radiação e um detector. O detector monitora a radiação transmitida através da amostra.

Quando comparados os espectros, frequentemente observa-se que as bandas sofrem deslocamento para uma energia inferior ou superior. Esses deslocamentos são conhecidos como efeito batocrômico, sendo este um deslocamento em uma absorção na direção à comprimentos de onda maiores (energia mais baixa). Efeito hipsocrômico, deslocamento em uma banda na direção de comprimento de onda menor (energia mais alta).

Um espectro de absorção é um gráfico da absorbância *versus* o comprimento de onda. A absorbância pode também ser apresentada em forma de gráfico em função do número de onda ou da frequência, enquanto um gráfico de absorvidade molar em função

do comprimento de onda é independente da concentração, e característico para uma dada molécula. Algumas vezes, o gráfico de absorvidade é empregado para auxiliar na atribuição ou confirmação da identidade de uma espécie em particular, além do mais, a cor de uma solução está relacionada com seu espectro de absorção [65].

Como mencionado, observa-se que a percepção visual da cor depende da absorção seletiva de certos comprimentos de onda da luz incidente pelo objeto colorido. Os demais comprimentos de onda são refletidos ou transmitidos de acordo com a natureza do objeto e são percebidos pelo olho como a cor do objeto, sendo assim, na Tabela 3 é mostrada a relação da cor absorvida e a cor transmitida para uma determinada região do espectro visível, sendo este um fator importante na utilização de fotossensibilizadores em célula solar [64].

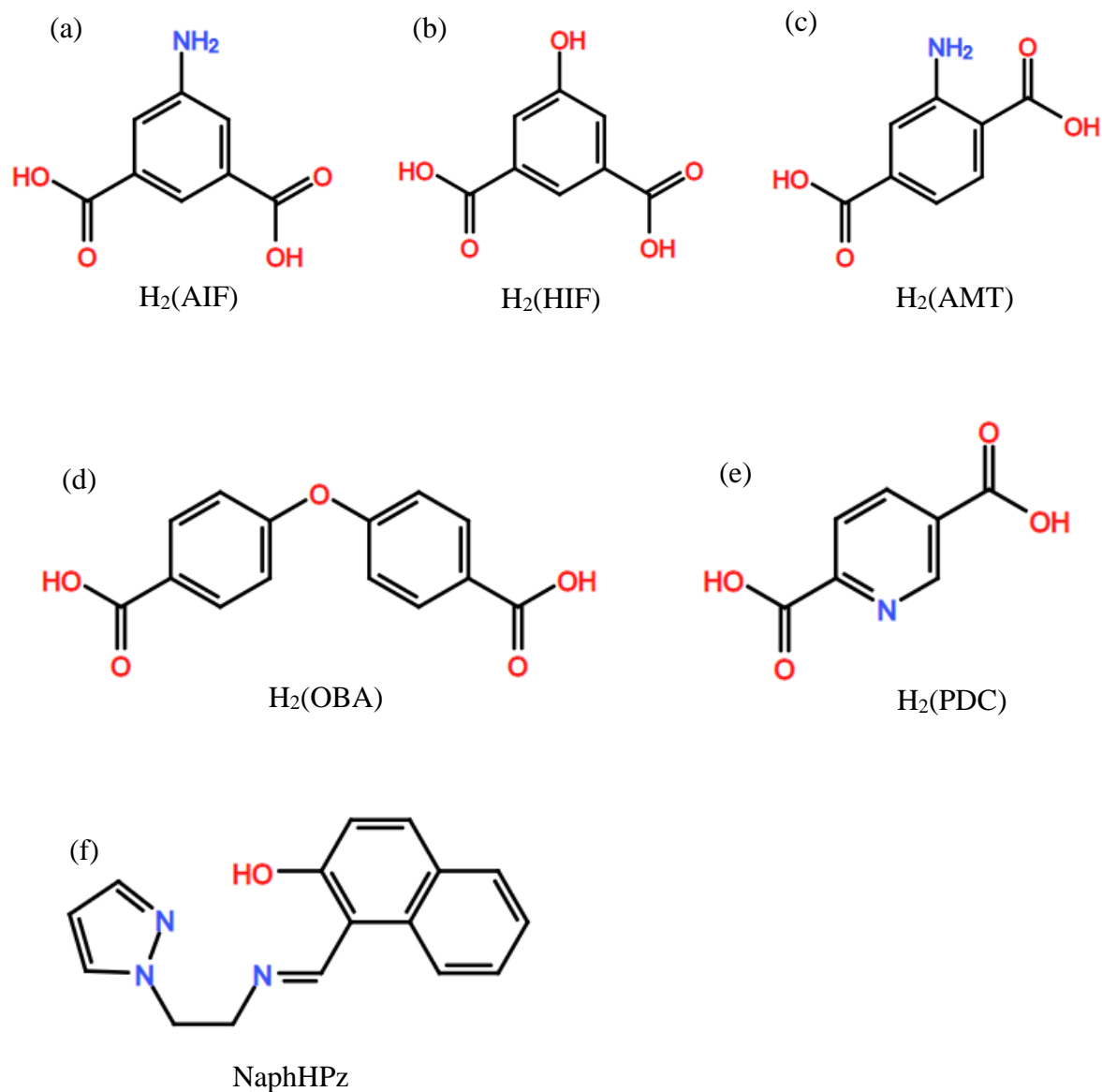
Tabela 3. Relação de cores no espectro visível

Região de comprimento de onda absorvida (nm)	Cor da luz absorvida	Cor complementar transmitida
400-435	Violeta	Amarela-esverdeada
435-480	Azul	Amarela
480-490	Azul-esverdeada	Laranja
490-500	Verde-azulada	Vermelha
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Amarela-esverdeada	Violeta
580-595	Amarela	Azul
595-650	Laranja	Azul-esverdeada
650-750	Vermelha	Verde-azulada

Fonte: [64].

Com base no que foi discutido na revisão de literatura, para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os vidros do tipo FTO, com uma fina camada de óxido de titânio (fase anatase) empregado como semicondutor, fina camada catalítica de platina, empregado como contra-eletrodo, solução em etilenoglicol do par redox iodeto/triiodeto, usado como eletrólito, e foram sintetizados complexos com ligantes com grupamentos funcionais carboxílicos e alguns também nitrogenados com os íons metálicos Cu(II) e Co(II) e o complexo de Cu(II) com o ligante pirazol-imina derivado do 2-hidróxi-1-naftaldeído para os testes nas células solares. Os ligantes escolhidos estão ilustrados na Figura 12.

Figura 12. Fórmula estrutural dos ácidos (ligantes) com as respectivas siglas (a) 5-aminoisoftálico, (b) 5-hidroxiisoftálico, (c) 2-aminotereftálico, (d) 4,4-oxibis (ácido benzóico), (e) 2,5 piridinocarboxílico e (f) (E)-1-(((2-(1H-pirazol-1-il) etil) imino) metil) naftalen-2-ol; utilizados na síntese dos complexos



Fonte: A própria autora, 2020.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar complexos de Cu(II) e Co(II) coordenados com diferentes ligantes carboxilatos e/ou nitrogenados e utilizá-los, junto com os ligantes, como fotossensibilizadores no desenvolvimento de células solares.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar complexos 5- aminoisofталato, 5- hidroxiiisofталato, 4,4'- oxibis (benzoato), 2- aminotereftalato e 2,5- piridinocarboxilato com íons Cu(II) e Co(II), e (E)-1-(((2-(1H-pirazol-1-il) etil) imino) metil) naftalen-2-ol com íon Cu(II);
- Determinar a estequiometria, estabilidade e o comportamento térmico a partir de técnica termogravimétrica (TG-DSC);
- Sugerir o modo de coordenação metal-ligante a partir dos dados de FT-IR/ATR;
- Avaliar por UV-Vis a região espectral que os ligantes e complexos absorvem radiação;
- Avaliar o uso dos ligantes e complexos como fotossensibilizadores para o desenvolvimento de células solares de terceira geração;
- Avaliar a interação dos diferentes grupos ancoradores para o ligante livre e complexado;
- Avaliar a eficiência das células solares produzidas.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Os principais reagentes utilizados, bem como as respectivas procedências, são listados na Tabela 4.

Tabela 4. Principais reagentes utilizados na síntese dos complexos e sua procedência

Reagentes	Procedência
4,4'-oxibis (ácido benzoico), 99%	Sigma-Aldrich
Ácido 2-aminotereftálico, 99%	Sigma-Aldrich
Ácido 2,5 piridinocarboxílico, 98%	Sigma-Aldrich
Ácido 5aminoisoftálico, 94%	Sigma-Aldrich
Ácido 5-hidroxiisoftálico, 97%	Sigma-Aldrich
Ácido acético glacial,	CRQ
Álcool etílico absoluto, 99,5%	Dinâmica
Bióxido de titânio	Synth
Cloreto de cobalto (II), 97%	Sigma-Aldrich
Corante N3 – cis - Bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutênio (II), 95%	Sigma-Aldrich
Detergente neutro	ypê
Hidrogenocarbonato de sódio	Vetec
Hidróxido de sódio micropérolas, 97%	Vetec
Iodeto de potássio, 99%	Vetec
Iodo	synth
Sulfato de cobre (II) pentahidratado, 98%	Dinâmica
Pasta de platina, <i>screen printable</i>	Sigma-Aldrich
Etileno glicol, PA, 99,5%	Próquimios
Vidro FTO	Welljoin

Fonte: A própria autora, 2020.

4.2 Síntese dos complexos de Cu e Co(II)

Os complexos de cobre e cobalto foram preparados no estado sólido, utilizando quantidades estequiométricas para obtenção de 2 mmol de complexo na forma anidra, partindo-se dos sais metálicos $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e CoCl_2 e dos ligantes, como especificado na Tabela 5.

Tabela 5. Resumo das sínteses dos complexos de Cu e Co(II) com os diferentes ligantes carboxilatos

Síntese	Sal metálico	Ligante	Complexo
1	CuSO ₄ .5H ₂ O 2 mmol 249,69 g mol ⁻¹	H ₂ (AIF) 2 mmol 181,15 g mol ⁻¹	Cu(AIF) 2 mmol 242,695 g mol ⁻¹
2	CoCl ₂ 2 mmol 129,83 g mol ⁻¹	H ₂ (AIF) 2 mmol 181,15 g mol ⁻¹	Co(AIF) 2 mmol 238,083 g mol ⁻¹
3	CuSO ₄ .5H ₂ O 2 mmol 249,69 g mol ⁻¹	H ₂ (HIF) 2 mmol 182,13 g mol ⁻¹	Cu(HIF) 2 mmol 243,675 g mol ⁻¹
4	CoCl ₂ 2 mmol 129,83 g mol ⁻¹	H ₂ (HIF) 2 mmol 182,13 g mol ⁻¹	Co(HIF) 2 mmol 239,063 g mol ⁻¹
5	CuSO ₄ .5H ₂ O 2 mmol 249,69 g mol ⁻¹	H ₂ (OBA) 2 mmol 258,23 g mol ⁻¹	Cu(OBA) 2 mmol 319,775 g mol ⁻¹
6	CoCl ₂ 2 mmol 129,83 g mol ⁻¹	H ₂ (OBA) 2 mmol 258,23 g mol ⁻¹	Co(OBA) 2 mmol 315,163 g mol ⁻¹
7	CuSO ₄ .5H ₂ O 2 mmol 249,69 g mol ⁻¹	H ₂ (AMT) 2 mmol 181,15 g mol ⁻¹	Cu(AMT) 2 mmol 242,69 g mol ⁻¹
8	CoCl ₂ 2 mmol 129,83 g mol ⁻¹	H ₂ (AMT) 2 mmol 181,15 g mol ⁻¹	Co(AMT) 2 mmol 238,08 g mol ⁻¹
9	CuSO ₄ .5H ₂ O 2 mmol 249,69 g mol ⁻¹	H ₂ (PDC) 2 mmol 167,12 g mol ⁻¹	Cu(PDC) 2 mmol 228,66 g mol ⁻¹
10	CoCl ₂ 2 mmol 129,83 g mol ⁻¹	H ₂ (PDC) 2 mmol 167,12 g mol ⁻¹	Co(PDC) 2 mmol 224,05 g mol ⁻¹

CuSO₄.5H₂O = sulfato de cobre pentahidratado; CoCl₂ = cloreto de cobalto (II); AIF = 5-aminoisofalato; HIF = 5-hidroxiisofalato; OBA = 4,4'-oxibis (benzoato); AMT = 2-aminotereftalato; PDC = 2,5-piridinocarboxilato.

Para a síntese, os ligantes previamente pesados, foram solubilizados em solução de 0,100 mol L⁻¹ de NaOH, com ajuste de pH entre 7 e 8, para a formação dos sais de sódio. Sendo assim, os complexos foram obtidos a partir do gotejamento lento da solução aquosa dos sais metálicos sobre a solução do sal de sódio do respectivo ligante sob agitação constante. O precipitado obtido foi lavado com água destilada até remoção completa de impurezas como íons sulfato, cloreto e sódio. Posteriormente, o precipitado foi seco em estufa a 60 °C por 12 horas, macerado e armazenado em dessecador até o momento das análises. Todos os complexos foram obtidos com rendimentos quantitativos relativamente alto.

4.3 Síntese do complexo [(Cu(NaphPz)₂]

Nesta rota sintética, primeiramente foi obtido o carbonato de cobre (II), preparado pelo processo de eletrólise utilizando uma fonte 12V e dois eletrodos de cobre (fio de cobre). Os eletrodos foram imersos em 50 mL de suspensão de hidrogenocarbonato de sódio a 5% por duas horas até a formação completa do precipitado azul. O precipitado obtido foi lavado com água destilada em papel filtro Whatman nº 40, até a eliminação dos íons sódio e secagem. Na reação de complexação, o ligante (E) -1 - (((2- (1H-pirazol-1-il) etil) imino) metil) naftalen-2-ol (NaphHPz), foi solubilizado em uma pequena porção de álcool etílico e adicionado para um balão de reação de 25 mL contendo 8 mL de uma mistura 1:1 (álcool etílico e água) juntamente com o carbonato de cobre (II). O frasco foi então adaptado a um condensador de refluxo e aquecido em banho de óleo, mantido a 60 °C por 12 horas. Ao final desse período, o precipitado marrom formado foi coletado, lavado com água destilada, seco e armazenado em dessecador até o momento das análises.

O ligante NaphHPz utilizado para este complexo, foi obtido pela reação de condensação entre o N-(2-aminoetil) pirazol e 2-hidróxi-1-naftaldeído, o qual está detalhado abaixo, nos tópicos a, b e c.

a) Preparação da 2-cloroetanamina livre

Em um balão de 25 mL foram adicionados 2,784 g de cloridrato de 2-cloroetanamina (24 mmol) e 8 mL de acetonitrila, e a suspensão obtida foi resfriada em banho de gelo. Adicionou-se gota a gota, a 0 °C, 3,35 mL de trietilamina (24 mmol) e ao término da adição a reação foi mantida sob agitação em banho de gelo por 1 hora. Ao final deste período o bruto reacional foi submetido à filtração simples, utilizando-se pequena quantidade de acetonitrila para lavagem do resíduo inorgânico, e o filtrado contendo a 2-cloroetanamina livre foi reservado para utilização na próxima etapa.

b) Preparação da 2-(1H-pirazol-1-il) etan-1-amina

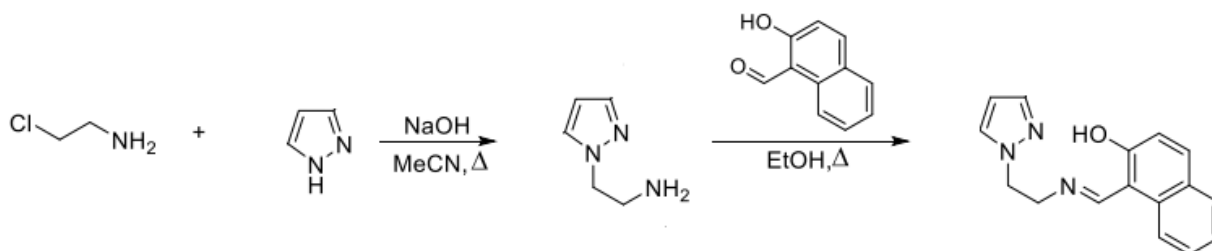
Em um balão de 50 mL foram adicionados 1,09 g de pirazol (16 mmol), 8 mL de acetonitrila e 1,92 g de NaOH (48 mmol), e a mistura resultante foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 30 minutos. Após este período, o sistema foi

submetido à aquecimento em banho de óleo à 75 °C, sendo então o filtrado da etapa anterior adicionado gota a gota ao meio reacional, já nesta temperatura. Ao término da adição, a reação foi mantida sob agitação à 75 °C por mais 5 horas, sendo então resfriada à temperatura ambiente, submetida à filtração simples e o filtrado concentrado em evaporador rotativo para remoção do solvente e dos reagentes voláteis em excesso. Desta forma, foram obtidos 1,39 g do produto desejado (78% de rendimento) como um óleo amarelo claro, utilizado nas próximas etapas sem purificação adicional.

c) Síntese do ligante NaphHPz: reação entre 2-(1H-pirazol-1-il) etan-1-amina e 2-hidróxi-1-naftaldeído

Em um balão de 10 mL foram adicionados 334,4 mg de 2-(1H-pirazol-1-il) etan-1-amina (3 mmol), 542,4 mg de 2-hidroxi-1-naftaldeído (3,15 mmol) e 3 mL de etanol absoluto como solvente. A reação foi submetida à agitação magnética sob refluxo durante 2 horas. Já ao longo da reação foi observada a formação de cristais amarelados na superfície do balão e ao término da reação uma quantidade maior de sólido precipitou após resfriamento à temperatura ambiente. O sólido foi recolhido por filtração a vácuo e lavado com etanol absoluto. Desta forma, foram obtidos 560,3 mg do produto como um sólido microcristalino amarelo (70% de rendimento), com ponto de fusão = 140 °C. A representação simplificada da rota sintética encontra-se na Figura 13 para melhor entendimento.

Figura 13. Rota sintética para a preparação do ligante NaphHPz



Fonte: Adaptada de [66].

Na Tabela 6 são mostradas as informações referentes à coloração de cada complexo sintetizado, visto que esta informação é relevante para o uso desses compostos como fotossensibilizadores em células solares, pois a cor está intrinsecamente ligada a região espectral de absorção no visível.

Tabela 6. Coloração dos complexos no estado sólido depois de secos e macerados

Composto	Cor
[Cu(AIF)].2H ₂ O	Verde
[Co(AIF)].4H ₂ O	Rosa pêssego
[Cu(HIF)].H ₂ O	Azul-esverdeado
[Co(HIF)].3H ₂ O	Rosa escuro
[Cu(OBA)].1,5H ₂ O	Azul claro
[Co(OBA)].2H ₂ O	Rosa claro
[Cu(AMT)].2,5H ₂ O	Marrom
[Co(AMT)].2,5H ₂ O	Rosa claro
[Cu(PDC)].1,5H ₂ O	Azul escuro
[Co(PDC)].2H ₂ O	Rosa pêssego
[(Cu(NaphPz) ₂)]	Marrom

AIF = 5- aminoisofalato; HIF = 5- hidroxiiisofalato; OBA = 4,4' -oxibis (benzoato); AMT = 2- aminotereftalato; PDC = 2,5- piridinocarboxilato; NaphPz = (E) -1 - (((2- (1H-pirazol-1-il) etil) imino) metil) naftalen-2-ol.

Fonte: A própria autora, 2020.

4.4 Caracterização dos complexos

4.4.1 Análise termogravimétrica (TG-DSC)

As análises TG-DSC simultâneas foram realizadas em um analisador termogravimétrico Netzsch STA449 F3 Jupiter®. Sistema constituído de um comparador de massa vertical com capacidade máxima de 20,00 mg, com forno de carbetto de silício e um sistema de termopares controlados pelo software Proteus®. Para a análise das amostras foram utilizadas massas próximas a 5 mg e cadinhos de α -alumina com fluxo de gás de purga (ar) de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ de 30 a 1000 °C.

4.4.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e reflectância total atenuada (FT-IR/ATR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos sais de sódio dos ligantes carboxilatos, complexos e do ligante pirazol-imina foram obtidos em espectrofotômetro de FT-IR com transformada de Fourier, modelo Jasco 4100 FT-IR com acessório de reflectância total atenuada (ATR). As medidas foram realizadas com resolução de 4 cm⁻¹

e os espectros registrados entre $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ utilizando janela de seleneto de zinco com detector DTGS.

4.4.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos utilizando concentrações diferentes, sendo elas para os complexos de cobre e cobalto $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, ligantes carboxílicos $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e o corante N3 realizado na concentração de $2,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em dimetilformamida. Os espectros do complexo $[\text{Cu}(\text{NaphPz})_2]$ e seu respectivo ligante foram realizados em concentração de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de acetona. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da marca Bel Photonics, modelo UV-M51. As análises foram feitas no intervalo de 190 a 800 nm, utilizando cubetas de quartzo, com percurso ótico de 1 cm.

4.5 Montagem das DSSC

As células DSSC foram construídas utilizando substrato de vidro com filme fino FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) com resistência $< 8 \text{ ohm/sq}$, espessura de 2,2 mm e transmitância $> 80 \%$, com área total de 4 cm^2 e área ativa de 1 cm^2 . A montagem das DSSC segue, como especificado e detalhado abaixo:

- Etapa 1. Limpeza dos substratos de vidro;
- Etapa 2. Preparação do fotoeletrodo;
- Etapa 3. Preparação do contra-eletrodo;
- Etapa 4. Fechamento da célula e inserção do eletrólito.

4.5.1 Limpeza dos substratos

A etapa de construção de uma DSSC começa pela etapa de lavagem dos substratos de vidro condutor. A higienização foi realizada utilizando detergente neutro, água destilada e por fim enxaguado com álcool etílico absoluto, sendo esta a melhor forma encontrada para que a camada condutora sob a superfície do vidro não seja danificada.

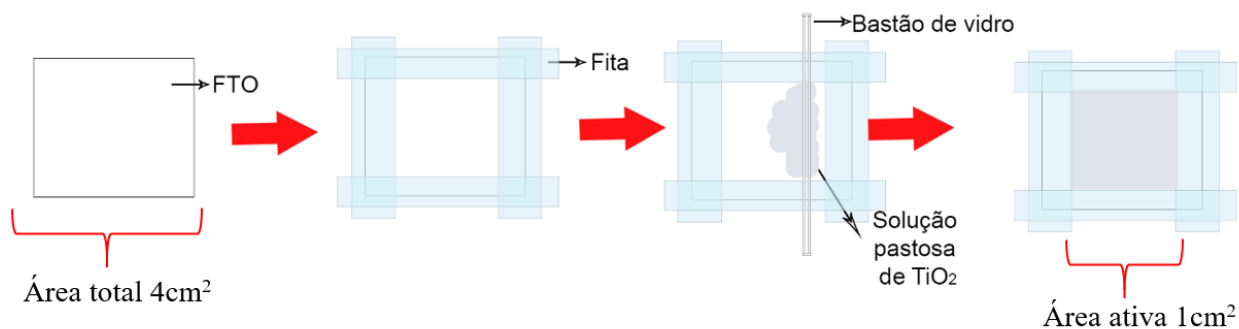
4.5.2 Preparação do fotoeletrodo

A preparação do fotoeletrodo, também chamado de eletrodo negativo, consistiu na etapa de deposição da pasta de dióxido de titânio, na forma de filme fino, sobre o substrato de vidro. Esses substratos possuem um lado que é coberto por uma camada condutora (FTO), esse lado condutor deve ser identificado através da medida da resistência elétrica com o uso de um multímetro.

Para o preparo da pasta utilizou-se cerca de 3g de TiO_2 em pó, o qual foi colocado em um almofariz e adicionado ácido acético lentamente em incrementos de 0,5 mL, sob intensa maceração, por cerca de 30 minutos. Ao final, adicionado uma gota de detergente líquido, como agente dispersante, até que a pasta apresente um aspecto espumoso. O detergente atua como um agente surfactante que reduz a tensão superficial da solução, dispersando o óxido sobre as placas de vidro de maneira mais uniforme, pois evita que as partículas do TiO_2 se aglomerem.

A deposição do TiO_2 nos vidros FTO foi realizada pela técnica *doctor blading*, que consiste em espalhar uma fina camada de pasta do óxido, com o auxílio de um bastão de vidro ou lâmina, sobre a superfície do vidro previamente limpo, e delimitada usando uma fita adesiva de 50 μm de espessura (Fita Mágica 3M[®]) colada as laterais, conforme mostra a Figura 14. Após a deposição desta camada de óxido de titânio, as fitas são removidas e o material sinterizado a 450 °C por 20 minutos. Esse tratamento térmico proporciona maior contato entre as partículas de óxido devido eliminar o material orgânico usado na preparação da célula e, como resultado, um melhor contato elétrico entre elas.

Figura 14. Imagem demonstrando a sequência de operação usada na técnica *doctor blading* para deposição da camada semicondutora de TiO_2



Fonte: A própria autora, 2020.

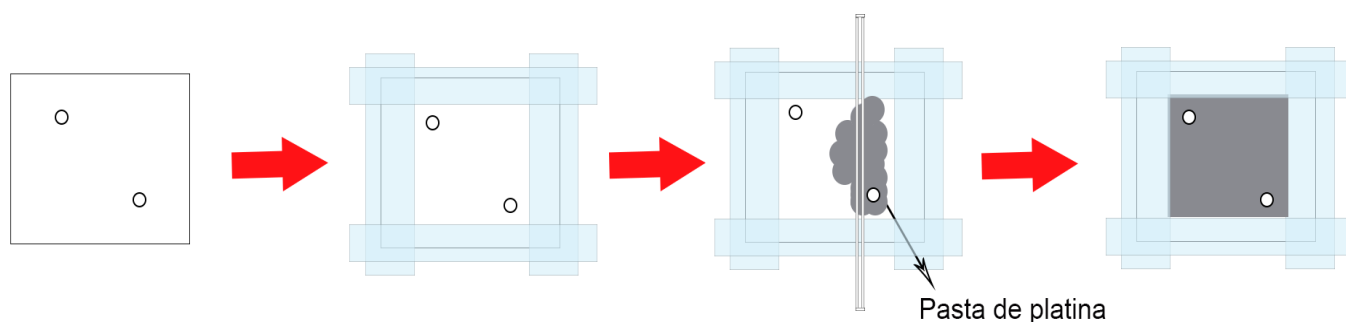
Após ter deixado o eletrodo negativo esfriar ($\cong 60\text{ }^{\circ}\text{C}$), ele foi imerso por 20 horas em uma solução em etanol de $1.10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ dos compostos sintetizados, incluindo os ligantes e o corante de rutênio, usado como referência. Após a sensibilização, o filme foi enxaguado com etanol absoluto para remoção do complexo não adsorvido e seco em estufa a uma temperatura de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.5.3 Preparação do contra-eletrodo

O contra-eletrodo foi obtido pela deposição de uma fina camada de material catalítico (pasta de platina-*screen printable*), utilizando também a técnica *doctor blading*, onde a pasta de platina foi espalhada sobre outra placa de vidro condutor (FTO) e realizado um tratamento térmico a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos, levando a pasta de platina a platina metálica.

Todo tratamento térmico e deposição da pasta de platina no vidro usado como contra-eletrodo foi feito após perfuração de dois orifícios de $0,5\text{ mm}$, em cantos opostos, conforme apresentado na Figura 15. Esses dois orifícios permitem por um lado a inserção do eletrólito e pelo outro a saída do ar.

Figura 15. Imagem demonstrando a sequência de operação usada na técnica *doctor blading* para deposição da camada catalítica de platina, usada como contra-eletrodo. Nota-se a presença dos orifícios para posterior inserção do eletrólito.



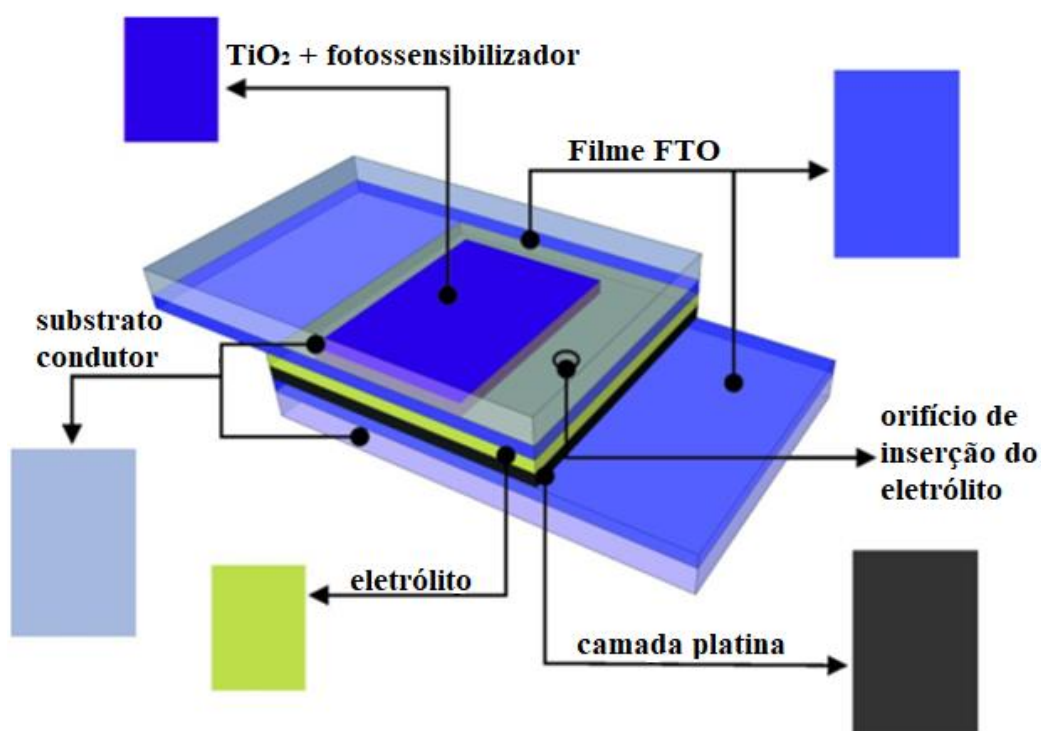
Fonte: A própria autora, 2020.

4.5.4 Fechamento da célula e inserção do eletrólito

A célula foi montada pela junção das duas placas de vidro que foram preparadas (eletrodo e contra-eletrodo), deixando um espaço (tipo aba) nas extremidades para fixação

dos plugs (“garra de jacaré”) para fazer o contato elétrico entre o lado positivo (contra-eletrodo) e o negativo (eletrodo). O selamento das células foi feito utilizando cola epóxi líquida. Após a secagem da cola, através de um orifício, com o auxílio de seringa com agulha, o eletrólito iodeto/triiodeto ($0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KI e $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de I_2 em etilenoglicol) foi adicionado na interface, composta pelos dois eletrodos sobrepostos. Na Figura 16 observa-se de forma detalhada a representação da composição e estrutura da célula depois de montada.

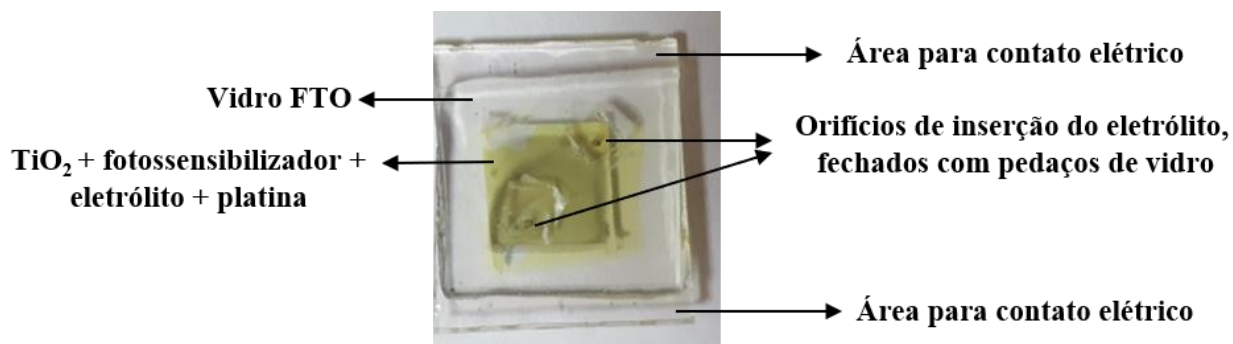
Figura 16. Representação da disposição das camadas que compõem a DSSC



Fonte: Adaptada de [60].

Por fim, para fechamento dos orifícios, foram colados pequenos pedaços de vidro condutor com o auxílio de um adesivo termocolante. Essa etapa garante que não haja vazamento do eletrólito e também serve para isolar a parte interna da célula do contato com o ar. Para melhor elucidação, na Figura 17 é possível visualizar a célula solar finalizada preparada no laboratório.

Figura 17. Célula solar do tipo DSSC produzida no laboratório



Fonte: A própria autora, 2020.

4.6 Caracterização das DSSC

4.6.1 Caracterização elétrica das DSSC

Para as medidas elétricas das células solares foi utilizado um simulador solar equipado com uma lâmpada de xenônio 150 W, modelo 105000, Abet Tech, acoplada a um filtro AM 1,5. Todas as medições sob iluminação foram calibradas com um modelo de célula solar de referência 15151, Abet Tech, para garantir 100 mW cm^{-2} de intensidade de luz. Os valores de tensão/corrente foram fornecidos/medidos por um instrumento tipo fonte-amperímetro (*sourcemeater*[®]) Keysight B2901A. Este aparelho fornece tensão enquanto faz medições de corrente sem a necessidade de mudar as conexões. Através de uma rotina imposta por um programa de computador acoplado ao equipamento gera-se uma diferença de potencial em formato de rampa nos terminais da célula e simultaneamente mede a corrente na saída da célula.

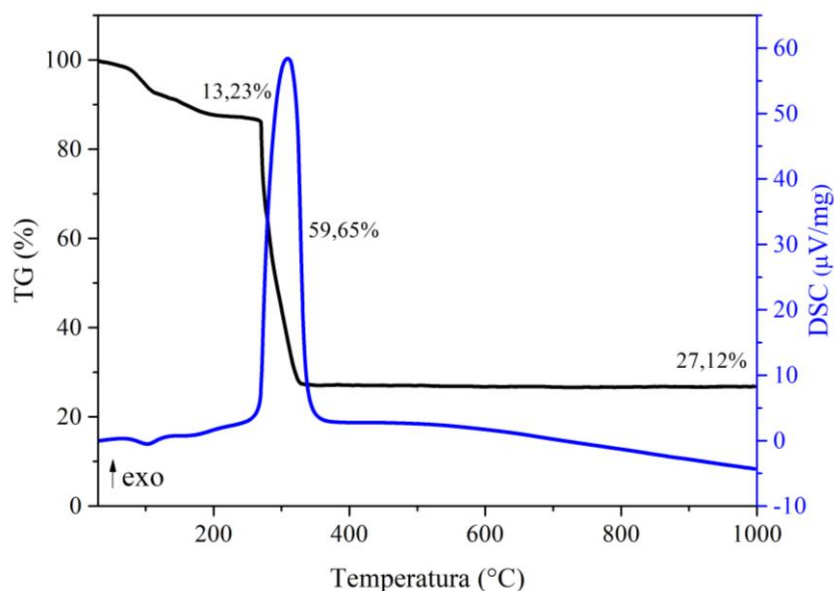
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos complexos

5.1.2 Avaliação termogravimétrica (TG-DSC) dos complexos no estado sólido

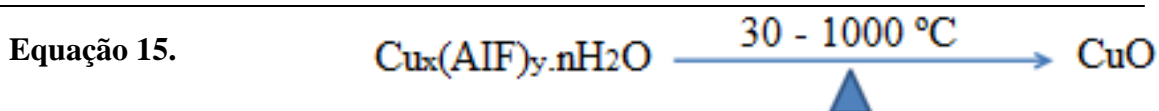
Nessa sessão da discussão, os cálculos utilizados para determinação da estequiometria com base nos dados das curvas TG-DSC, são mostrados de maneira detalhada para o complexo de cobre com o ligante 5-aminoisoftalato (Figura 18), como representativo para os demais complexos, a fim de determinar a estequiometria.

Figura 18. Curvas TG-DSC para o complexo de cobre com o ligante 5-aminoisoftalato ($[\text{Cu}(\text{AIF})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$)



Fonte: A própria autora, 2020.

A Equação 15 representa o processo de decomposição térmica do complexo. Os cálculos foram realizados por cálculo de fórmula mínima, em que um mol de cada substância é utilizado para a determinação da proporção de água, ligante e metal na fórmula mínima. Para este método de cálculo de estequiometria, no numerador das equações devem-se considerar as porcentagens de perda de água, ligante e formação de resíduo estável em etapas específicas das curvas TG-DSC. Esses valores são divididos pelo menor termo obtido.



Dados teóricos do complexo:

$$\text{CuO} = 79,55 \text{ g mol}^{-1};$$

$$\text{AIF}^* = 163,13 \text{ g mol}^{-1} (181,15 \text{ g mol}^{-1} -$$

(2H (hidrogênio)) - (1 O (oxigênio))

$$\text{H}_2\text{O} = 18,02 \text{ g mol}^{-1};$$

Fórmula mínima:

$$\text{Água: } \frac{13,23\%}{18,02} = \frac{0,734}{0,341} \approx 2$$

$$\text{Ligante: } \frac{59,65\%}{163,13} = \frac{0,366}{0,341} \approx 1$$

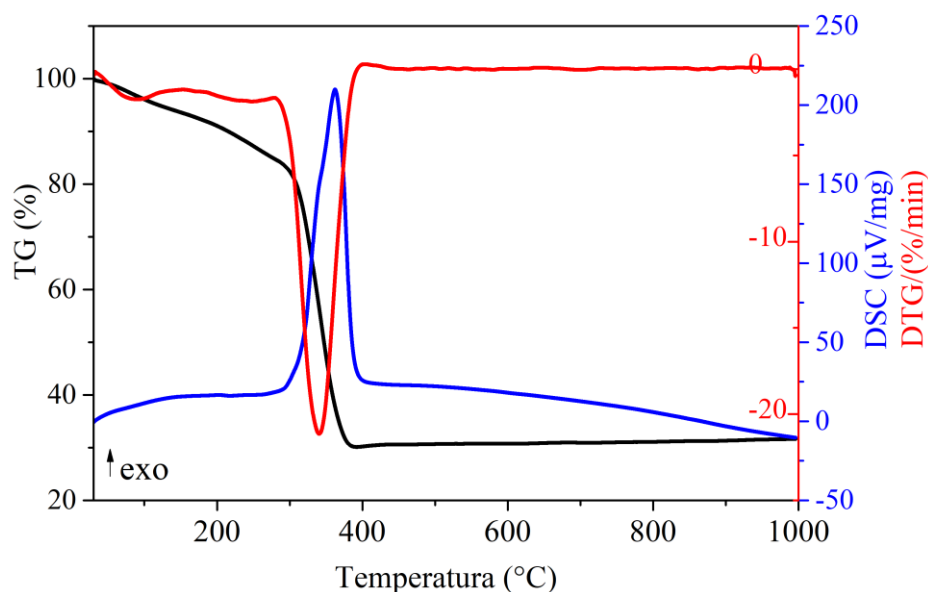
$$\text{Óxido: } \frac{27,12}{79,55} = \frac{0,341}{0,341} = 1$$

*Note que a massa molecular do ligante AIF é 181,15 g mol⁻¹, no entanto, quando o ligante é eliminado durante a decomposição térmica, 1 oxigênio permanece ligado ao íon metálico para a formação do resíduo CuO.

De acordo com os cálculos acima, a razão estequiométrica para o composto com o ligante 5-aminoisofalato é: [Cu(AIF)].2H₂O, Figura 18. A primeira perda de massa (100 - 134 °C) em correspondência com o pico endotérmico (100 °C) é atribuída à desidratação. A segunda perda que ocorre através de um processo lento (134 - 260 °C), cuja variação de calor não foi suficiente para sinalizar o evento térmico, é atribuída à eliminação de água fortemente ligada, que juntos somam 13,23 %. A última etapa de perda de massa (260 - 370 °C), em correspondência com o evento exotérmico, é atribuída à decomposição térmica do ligante, e a formação do resíduo estável CuO, acima de 380 °C.

A curva TG do composto de cobre com o ligante 5-hidroxiisofalato (Figura 19) mostra perdas de massa em duas etapas sem a presença de patamar, enquanto a curva DTG sugere três etapas. A primeira perda de massa atribuída à desidratação foi obtida com base na curva DTG, na faixa de temperatura de 100 a 154 °C. A etapa seguinte de perda de massa é atribuída a decomposição térmica do ligante, sinalizada por um intenso pico exotérmico na curva DSC em 360 °C, e ao final levando a formação de CuO. Com base nos resultados das curvas TG-DSC, o complexo possui a seguinte estequiometria: [Cu(HIF)].H₂O.

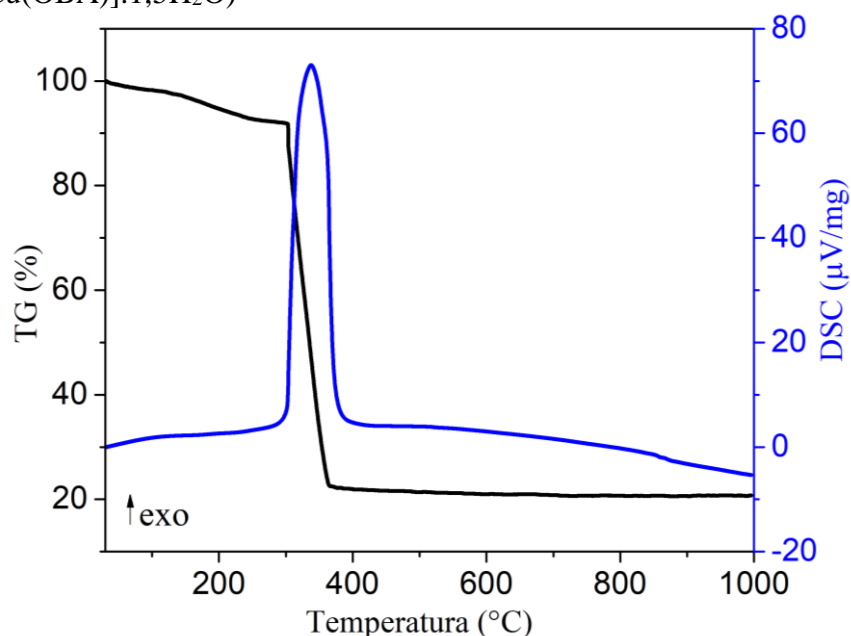
Figura 19. Curvas TG-DSC/DTG para o complexo de cobre com o ligante 5-hidroxiisofalato ([Cu(HIF)].H₂O)



Fonte: A própria autora, 2020.

As curvas do composto de cobre com o ligante 4,4' oxibis benzoato (Figura 20) apresenta perda de água de forma lenta até próximo de 270 °C, sem a sinalização de evento térmico na DSC. Após essa temperatura inicia-se a decomposição térmica do ligante, em uma única etapa, com pico exotérmico na DSC em 334 °C, e posterior formação do CuO. A estequiometria encontrada para este complexo é: [Cu(OBA)].1,5H₂O

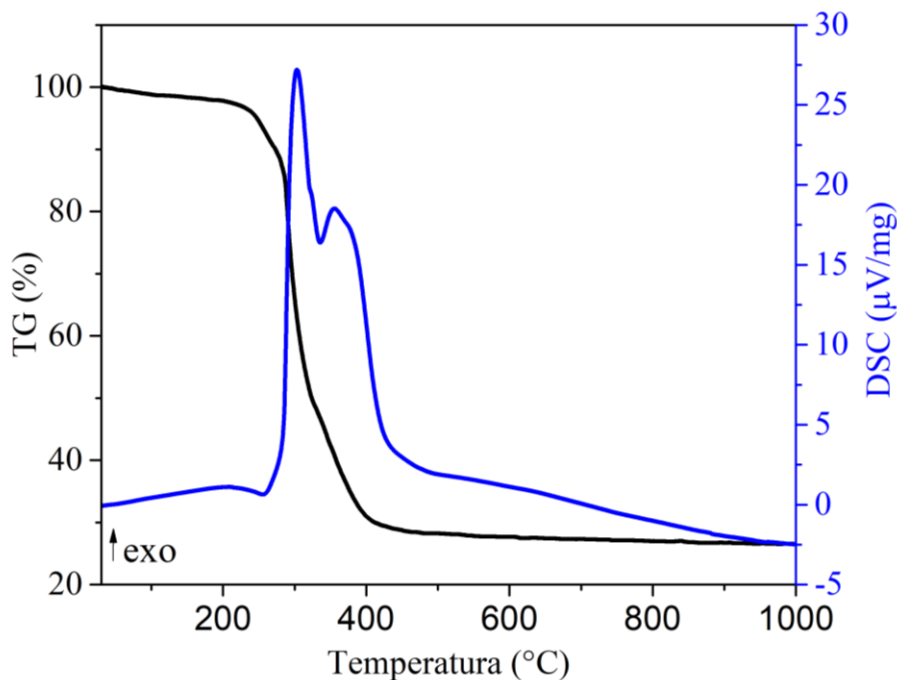
Figura 20. Curvas TG-DSC para o complexo de cobre com o ligante 4,4'oxibis benzoato ([Cu(OBA)].1,5H₂O)



Fonte: A própria autora, 2020.

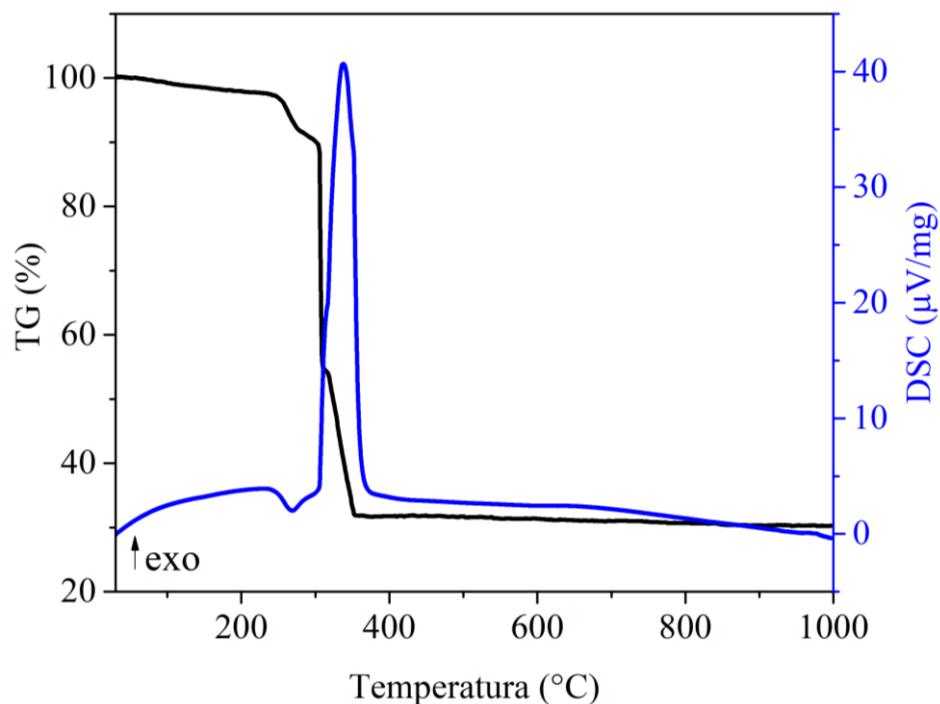
Para os compostos com os ligantes 2-aminotereftalato (Figura 21) e 2,5 piridinocarboxilato (Figura 22), há uma primeira perda de água, que ocorre através de um processo lento até 220 e 240 °C, respectivamente, sem a presença de um pico na DSC, devido a variação de calor envolvido não ter sido suficiente para sinalizar o evento na curva. A segunda etapa de perda de massa (TG) entre 220 – 280 °C, para o composto com o ligante AMT e 240 – 300 °C, para o composto com o ligante PDC, corresponde à água fortemente ligada, com eventos associados a pico endotérmico nas curvas DSC de cada composto em 264 e 272 °C, respectivamente, porém sem apresentar um patamar de estabilidade, porque a perda de água ocorre lentamente. As etapas consecutivas (TG) em correspondência a eventos exotérmicos na curva DSC, podem ser atribuídas à decomposição térmica do ligante com a formação de resíduo estável CuO, acima de 400 °C. A partir dessas informações, é possível determinar que a estequiometria dos complexos, segue a proporção mínima a seguir: [Cu(AMT)].2,5H₂O e [Cu(PDC)].1,5H₂O.

Figura 21. Curvas TG-DSC para o complexo de cobre com o ligante 2-aminotereftalato ([Cu(AMT)].2,5H₂O)



Fonte: A própria autora, 2020.

Figura 22. Curvas TG-DSC para o complexo de cobre com o ligante 2,5-piridinocarboxilato ([Cu(PDC)].1,5H₂O)

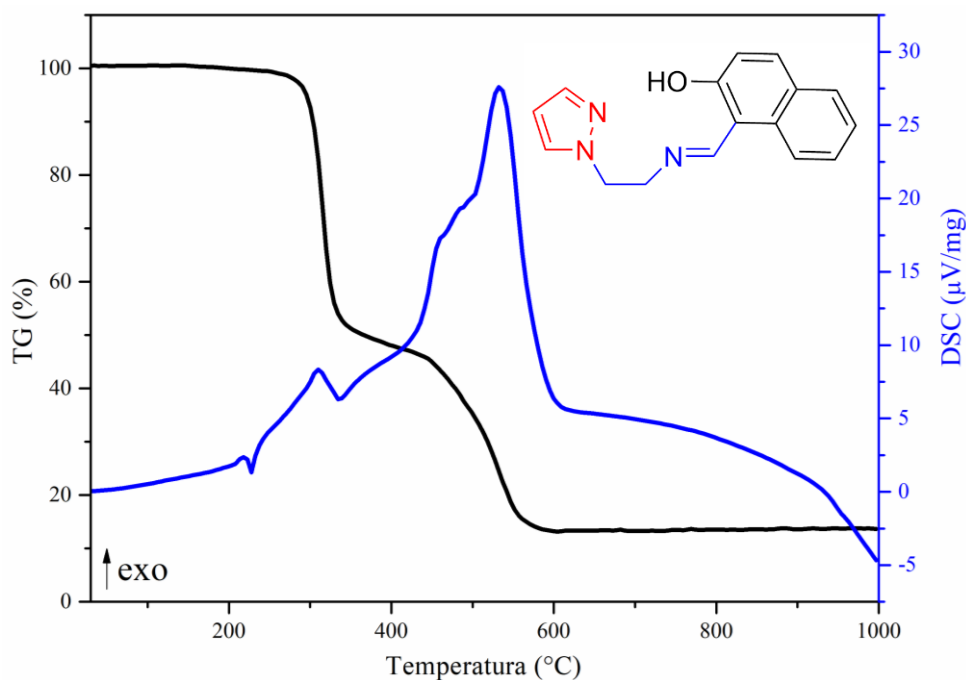


Fonte: A própria autora, 2020.

O complexo de cobre (II) com o ligante pirazol-imina (Figura 23) apresenta comportamento térmico diferente dos demais compostos estudados. Este composto apresenta estabilidade térmica até 215 °C, sem a presença de água de hidratação. Observa-se o pico de temperatura de fusão na curva DSC a 227 °C, seguido da primeira etapa de decomposição térmica, que inicia-se em torno de 260 °C e termina em 326 °C, com uma perda de massa de 40,85 % associada a um pequeno pico exotérmico na curva DSC a 310 °C. Esta etapa de perda de massa acentuada, que coincide com os fragmentos de pirazol dos dois ligantes coordenados ao centro do metal, representado em vermelho na estrutura do ligante presente na Figura 23, mostra que a forma de fragmentação é altamente dependente do ambiente químico. Assim, é possível que a segunda etapa de perda de massa seja referente a porção da cadeia acíclica (–C–C–N=C–), representados em azul, seguida da formação de material estável remanescente da parte cíclica do ligante. Nesta etapa, a perda de massa de 12,00 %, entre 326 e 435 °C, é sinalizada na curva DSC por um evento exotérmico (ombro) a partir de 336 °C. A última etapa, entre 435 e 607 °C, com perda de massa de 33,43 % associada a um intenso pico exotérmico a 535 °C é devido à oxidação/combustão da matéria orgânica, representado em preto, levando à formação de

óxido de cobre (CuO) como resíduo final. A partir dos cálculos foi possível obter a estequiometria mínima deste complexo, sendo: [Cu(NaphPz)₂].

Figura 23. Curvas TG-DSC para o complexo de cobre com o ligante pirazol-imina [Cu(NaphPz)₂] com sugestão do modo de fragmentação do ligante NaphHPz



Fonte: A própria autora, 2020.

Em resumo, os dados de porcentagens de perdas de massa e teor de formação de resíduos são mostrados na Tabela 7. Os dados experimentais (TG) foram comparados com os valores teóricos e os erros relativos estimados em termos de porcentagem de pureza para os complexos de cobre.

Tabela 7. Dados termoanalíticos teóricos e experimentais para os complexos de cobre obtidos a partir de análise em atmosfera oxidante de ar

Complexos	Resíduo CuO (%)		Perda de massa (%) H ₂ O + Ligante		Erro relativo (%)	Pureza (%)
	Calculado	TG	Calculado	TG		
[Cu(AIF)].2H ₂ O	28,54	27,12	71,46	72,88	1,42	98,58
[Cu(HIF)].H ₂ O	30,40	31,47	69,60	68,53	1,07	98,93
[Cu(OBA)].1,5 H ₂ O	22,94	21,59	77,06	78,41	1,35	98,65
[Cu(AMT)].2,5H ₂ O	27,66	27,69	72,35	72,68	0,33	99,67
[Cu(PDC)].1,5H ₂ O	31,23	31,78	68,89	68,34	0,55	99,45
[Cu(NaphPz) ₂]	13,43	13,72	86,57	86,28	0,29	99,71

AIF = 5- aminoisofalato; HIF = 5- hidroxiiisofalato; OBA = 4,4'- oxibis (benzoato); AMT = 2- aminotereftalato; PDC = 2,5- piridinocarboxilato; NaphPz= (E) -1 - (((2- (1H-pirazol-1-il) etil

imino) metil) naftalen-2-ol. calculado = valores calculados teoricamente, TG = valores obtidos experimentalmente, Erro relativo = referente à diferença do valor teórico do experimental.

Fonte: A própria autora, 2020.

As curvas TG-DSC dos complexos de cobalto com os ligantes 5-aminoisofalato e 4,4'oxibis benzoato mostram similaridade com perdas de massa em quatro etapas.

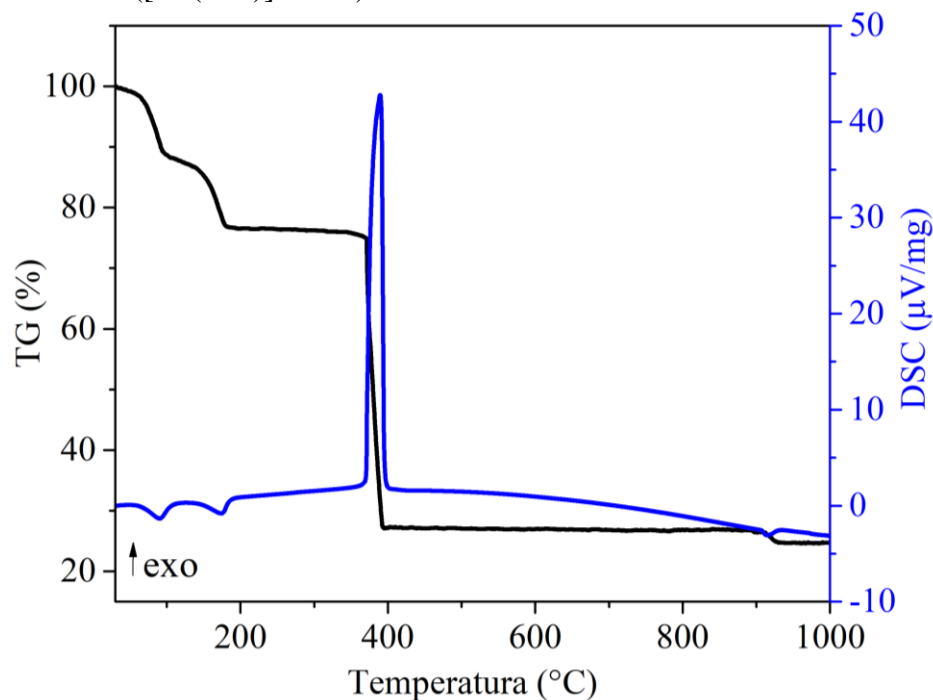
As duas primeiras perdas de massa para o complexo 5-aminoisofalato de cobalto (Figura 24) observadas entre 30 – 120 °C (12,42 %) e 120 – 200 °C (11,12 %), em correspondência com os picos endotérmicos em 89 °C e 173 °C, são atribuídas à desidratação com perdas de duas moléculas de água em cada etapa.

As duas primeiras perdas de massa para o composto com o ligante 4,4'oxibis benzoato (Figura 25) encontra-se no intervalo de temperatura de 30 – 205 °C (5,74 %) e 205 – 340 °C (6,05 %), com picos endotérmicos pouco intensos, porém ainda perceptíveis em 172 °C e 271 °C, atribuídas a desidratação com perdas de uma molécula de água em cada perda, totalizando duas moléculas.

O composto anidro é estável até 340 °C com o ligante AIF e acima dessa temperatura ocorre à decomposição térmica do ligante (340 – 409 °C), com perdas de 49,36 %, em correspondência com o pico exotérmico na DSC em 387 °C. Diferentemente deste, o composto com o ligante OBA não apresenta patamar de estabilidade, com início a perda do ligante na faixa de temperatura de 340 – 460 °C, 65,90 %, associado ao pico exotérmico em 416 °C.

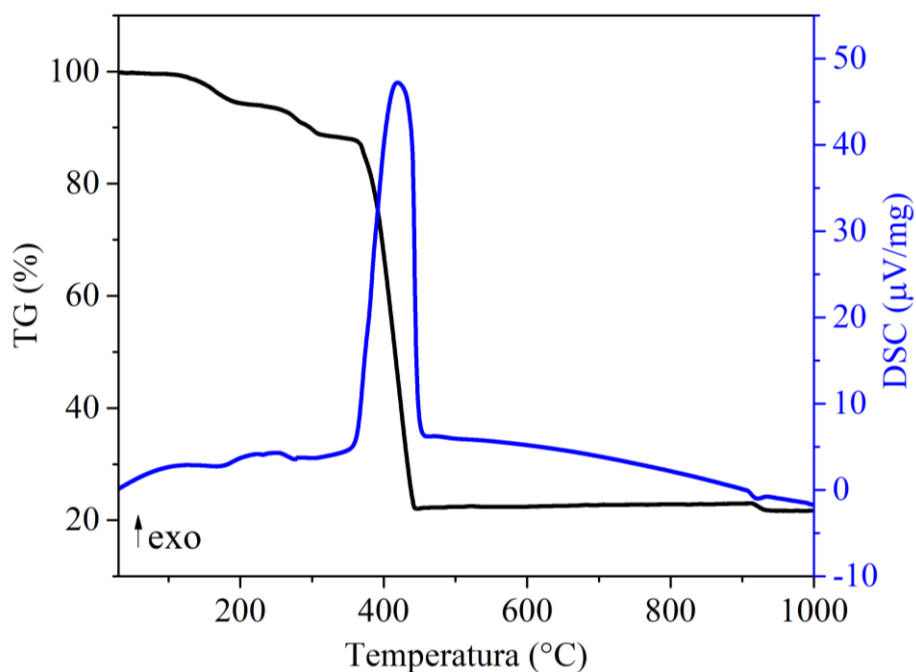
A última perda de massa observada nos complexos ocorre entre 900 e 930 °C, e está associada ao pico endotérmico a 915 °C, atribuído a redução do $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$, e em concordância com outros compostos de cobalto da literatura [67]. Portanto, é possível determinar que a estequiometria para estes compostos, obedecem a seguinte composição: $[\text{Co}(\text{AIF})].4\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Co}(\text{OBA})].2\text{H}_2\text{O}$.

Figura 24. Curvas TG-DSC para o complexo de cobalto com o ligante 5-aminoisofalato ([Co(AIF)].4H₂O)



Fonte: A própria autora, 2020.

Figura 25. Curvas TG-DSC para o complexo de cobalto com o ligante 4,4'-oxibis benzoato ([Co(OBA)].2H₂O)



Fonte: A própria autora, 2020.

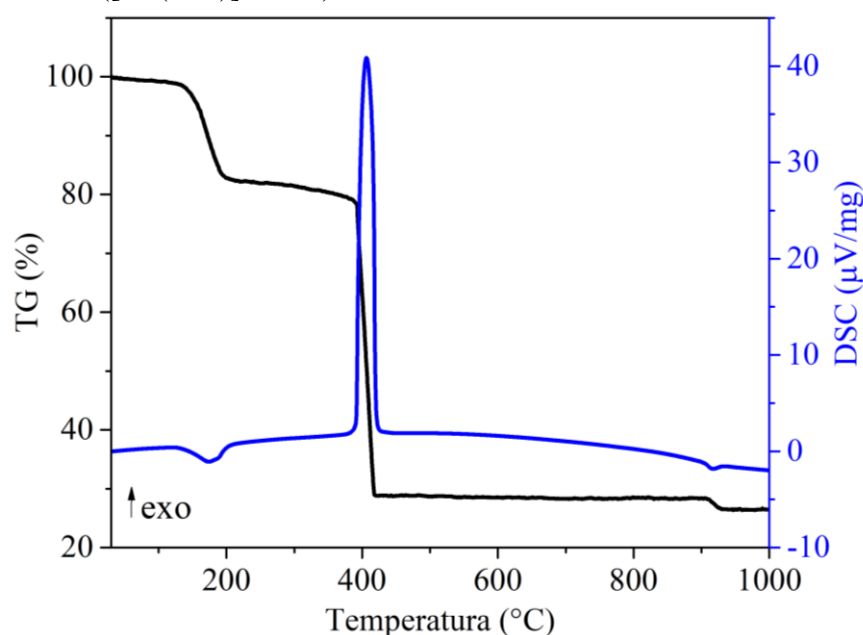
As curvas TG-DSC dos complexos com o ligante 5-hidroxiisofalato, 5-aminotereftalato e 2,5- piridinocarboxilato também são bastante semelhantes. Para o 5-hidroxiisofalato de cobalto (Figura 26) a curva TG mostra uma primeira perda de massa de 17,79 % (30 – 220 °C), associada a um pico endotérmico em 175 °C na DSC, podendo este evento ser atribuído à desidratação que ocorre em uma única etapa e através de um processo lento.

A primeira perda de massa para o complexo 5-aminotereftalato de cobalto (Figura 27) ocorre na faixa de 30 – 210 °C (15,77 %), com pico na DSC em 150 °C, correspondente a 2,5 moléculas de água.

Da mesma forma, o 2,5- piridinocarboxilato de cobalto (Figura 28) apresenta a primeira perda de massa de 14,43 % (30 – 217 °C), com pico endotérmico em 191 °C. Após essa etapa de perda de massa, os três complexos na forma anidra são termicamente estáveis em uma ampla faixa de temperatura, entre 310 °C e 350 °C. Os compostos na forma anidra, sofrem decomposição térmica até a temperatura de 430 °C, levando a formação do óxido Co_3O_4 . Esse resíduo de óxido formado é estável até 900 °C, quando sofre redução de Co_3O_4 para CoO , com perda de massa na TG, e pico endotérmico na DSC, em torno de 920 °C.

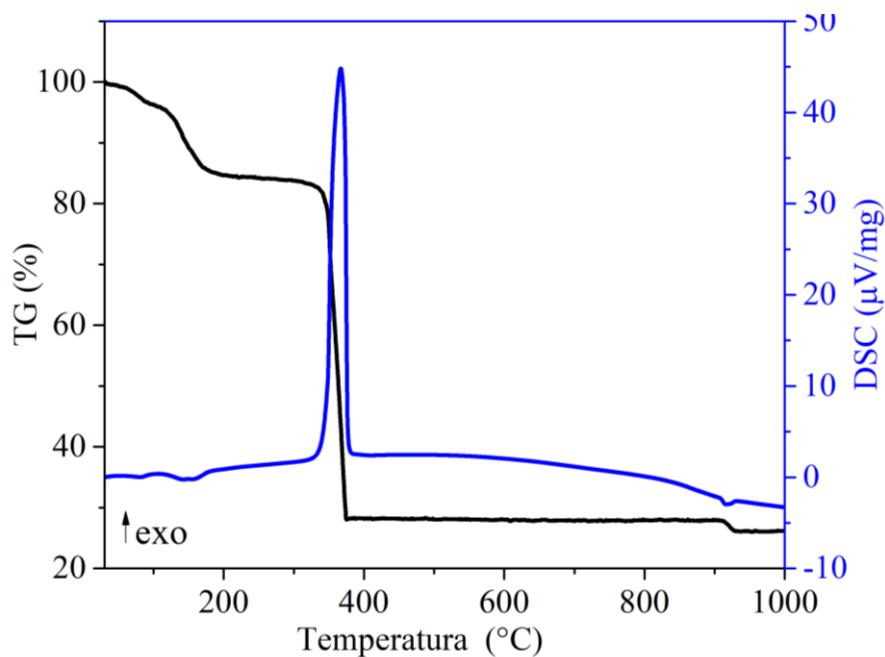
Por fim, a estequiometria para esses compostos segue a composição: $[\text{Co}(\text{HIF})].3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{AMT})].2,5\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Co}(\text{PDC})].2\text{H}_2\text{O}$.

Figura 26. Curvas TG-DSC para o complexo de cobalto com o ligante 5-hidroxiisofalato ($[\text{Co}(\text{HIF})].3\text{H}_2\text{O}$)



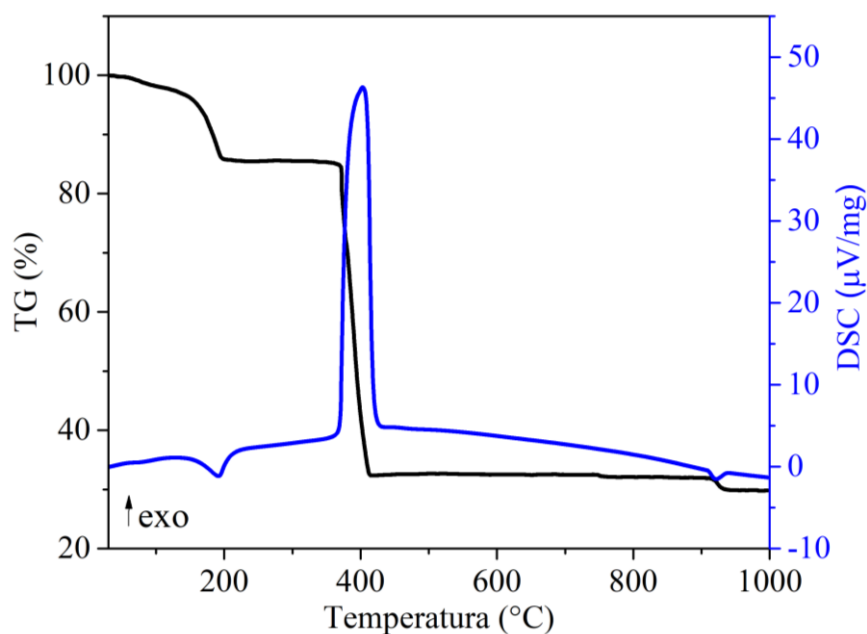
Fonte: A própria autora, 2020.

Figura 27. Curvas TG-DSC para o complexo de cobalto com o ligante 2-aminotereftalato ([Co(AMT)].2,5H₂O)



Fonte: A própria autora, 2020.

Figura 28. Curvas TG-DSC para o complexo de cobalto com o ligante 2,5 piridincarboxilato ([Co(PDC)].2H₂O)



Fonte: A própria autora, 2020.

Para os complexos de cobalto, também é apresentada uma tabela resumida (Tabela 8) dos dados termoanalíticos experimentais (TG), os quais são comparados com os valores teóricos e atribuídos erros relativos relacionados ao grau de pureza.

Tabela 8. Dados termoanalíticos teóricos e experimentais para os complexos de cobalto obtidos a partir de análise em atmosfera oxidante de ar

Complexos	Resíduo CoO (%)		Perda de massa (%) H ₂ O + Ligante		Erro relativo (%)	Pureza (%)
	Calculado	TG	Calculado	TG		
[Co(AIF)].4H ₂ O	24,16	24,69	75,84	75,31	0,53	99,47
[Co(HIF)].3H ₂ O	25,56	26,47	74,44	73,54	0,90	99,10
[Co(OBA)].2 H ₂ O	21,33	21,68	78,66	78,32	0,34	99,66
[Co(AMT)].2,5H ₂ O	26,37	26,09	73,63	73,88	0,25	99,75
[Co(PDC)].2H ₂ O	28,81	29,79	71,19	70,21	0,98	99,02

AIF = 5- aminoisofalato; HIF = 5- hidroxiiisofalato; OBA = 4,4'- oxibis (benzoato); AMT = 2- aminotereftalato; PDC = 2,5- piridinocarboxilato. calculado = valores calculados teoricamente, TG = valores obtidos experimentalmente, Erro relativo = referente à diferença do valor teórico do experimental.

Fonte: A própria autora, 2020.

A partir do conjunto de resultados obtidos por TG-DSC, como estabilidade térmica, estequiometria, grau de hidratação e pureza é possível mostrar que os compostos sintetizados podem ser utilizados como fotossensibilizadores em células solares, uma vez que os materiais empregados devem apresentar grau de pureza elevado, para que não ocorra recombinações eletrônicas, que reduzam o desempenho da célula solar. Em relação a estabilidade térmica, é importante que os compostos sejam termicamente mais estáveis. Porém, uma análise mais aprofundada, desses materiais podem ser feitas por TG-DSC, avaliando-se a exposição do corante sob radiação solar durante um período determinado de tempo. Talvez outra avaliação que poderia ser utilizada é estudo cinético de decomposição térmica do material no estado sólido.

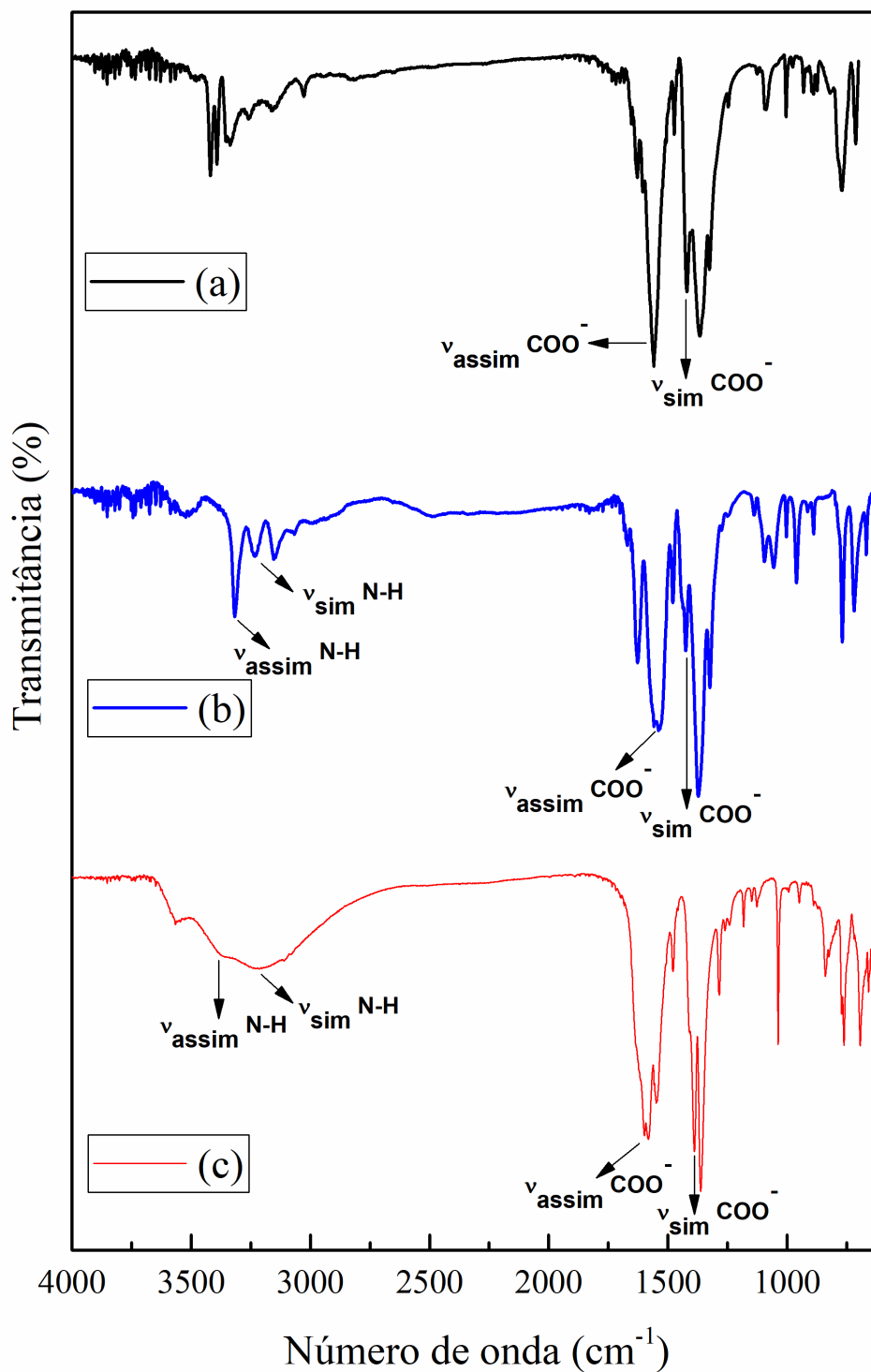
5.1.3 Avaliação espectroscópica dos compostos no estado sólido por FT-IR

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada como uma técnica analítica qualitativa para estudo de caracterização, principalmente, relacionada ao modo de coordenação metal-ligante para os complexos de cobre e cobalto, uma vez que grupos carboxilatos produzem banda característica para determinados tipos de arranjos do ligante, quando coordenados ao metal.

Nas Figuras 29 a 33 são apresentados os espectros de infravermelho dos complexos sintetizados, com ênfase nas bandas de estiramento simétrico e assimétrico do grupo carboxilato e amina primária, e também o estiramento O-H, como forma de posterior

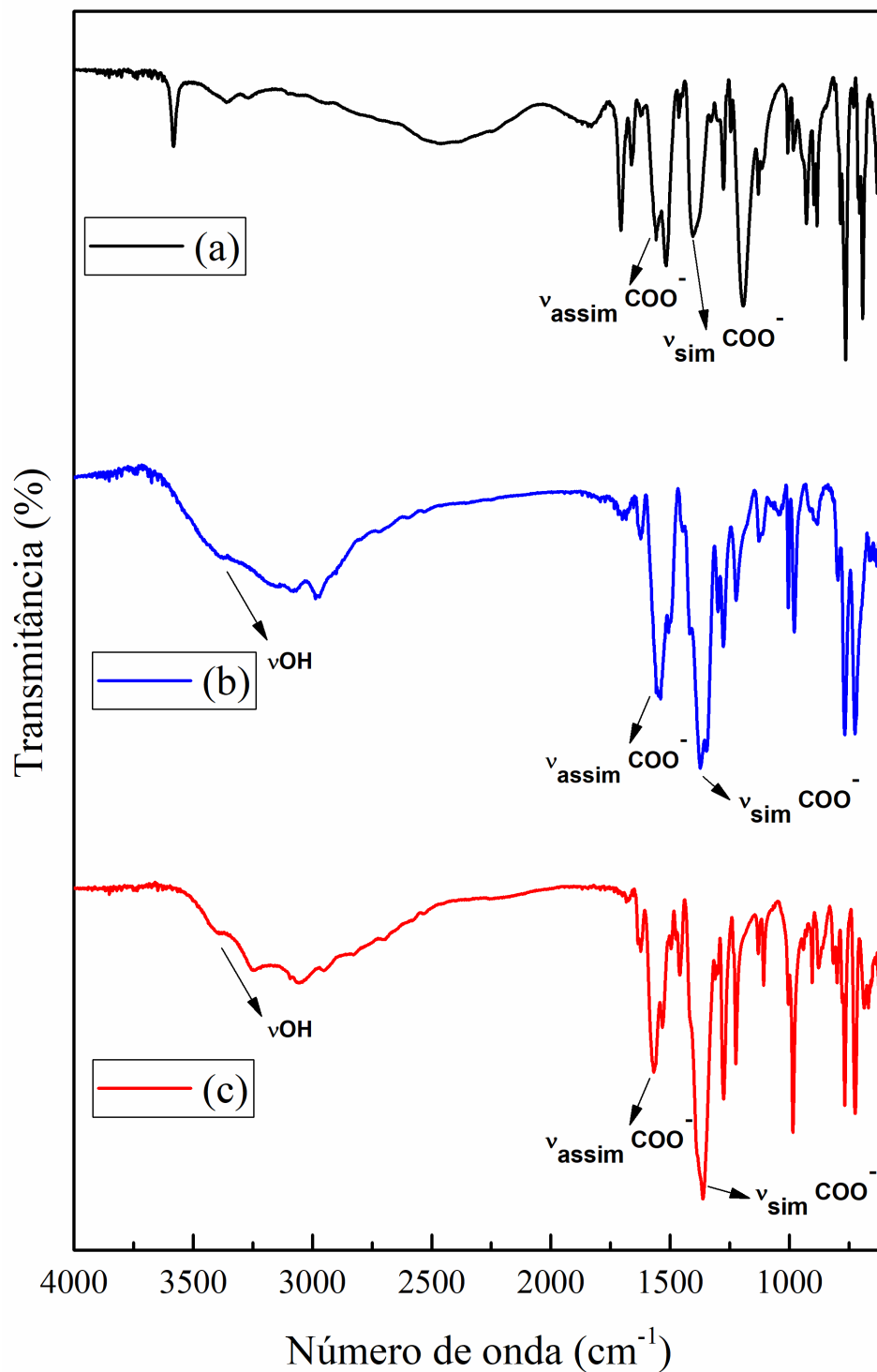
sugestão do modo de coordenação metal-ligante. Seguidos pela Tabela 9, onde são listadas as principais bandas com suas respectivas atribuições [59, 61].

Figura 29. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) 5-aminoisftalato de sódio, (b) 5-aminoisftalato de cobre e (c) 5-aminoisftalato de cobalto



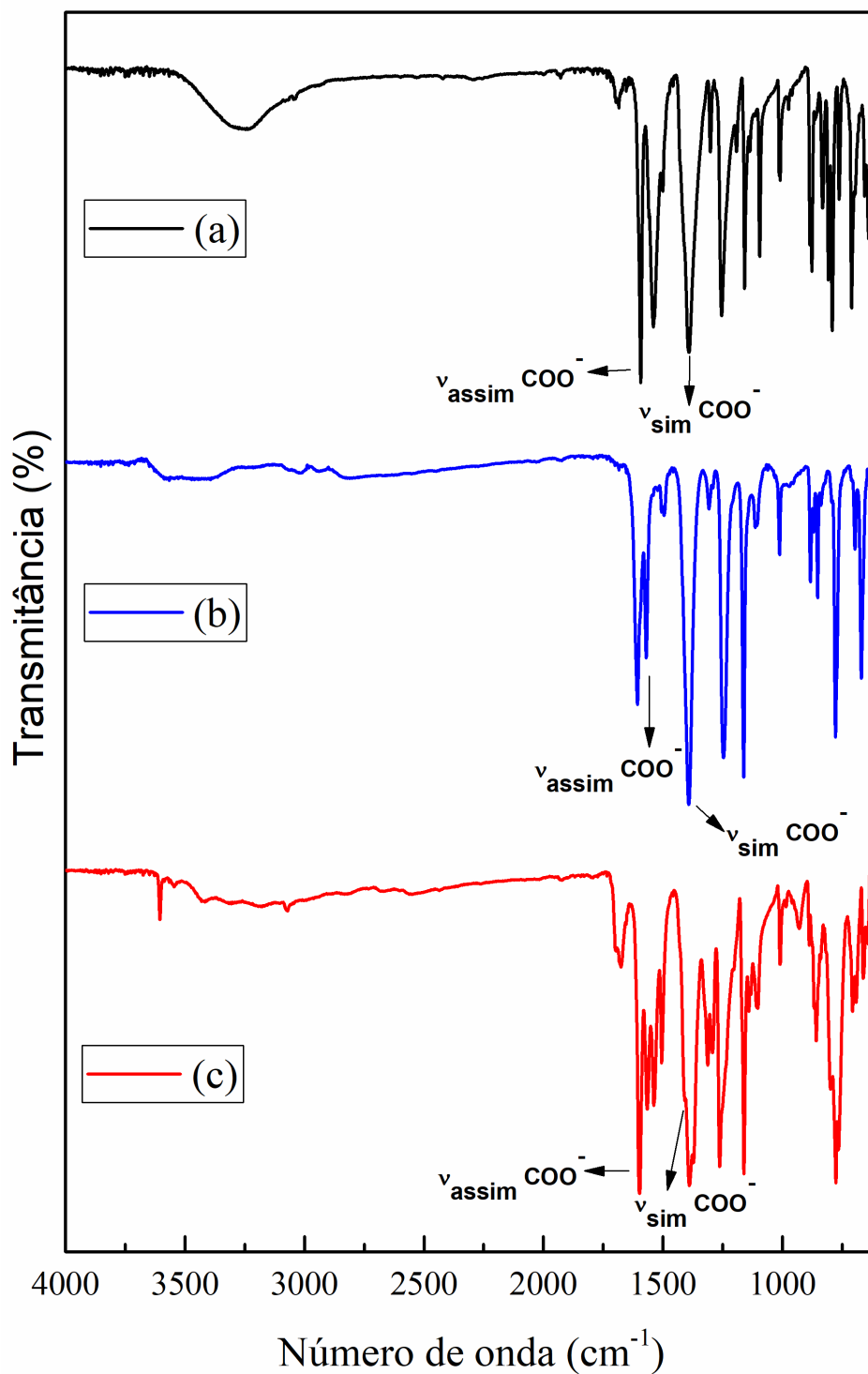
Fonte: A própria autora, 2020.

Figura 30. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) 5-hidroxiisofalato de sódio, (b) 5-hidroxiisofalato de cobre e (c) 5-hidroxiisofalato de cobalto



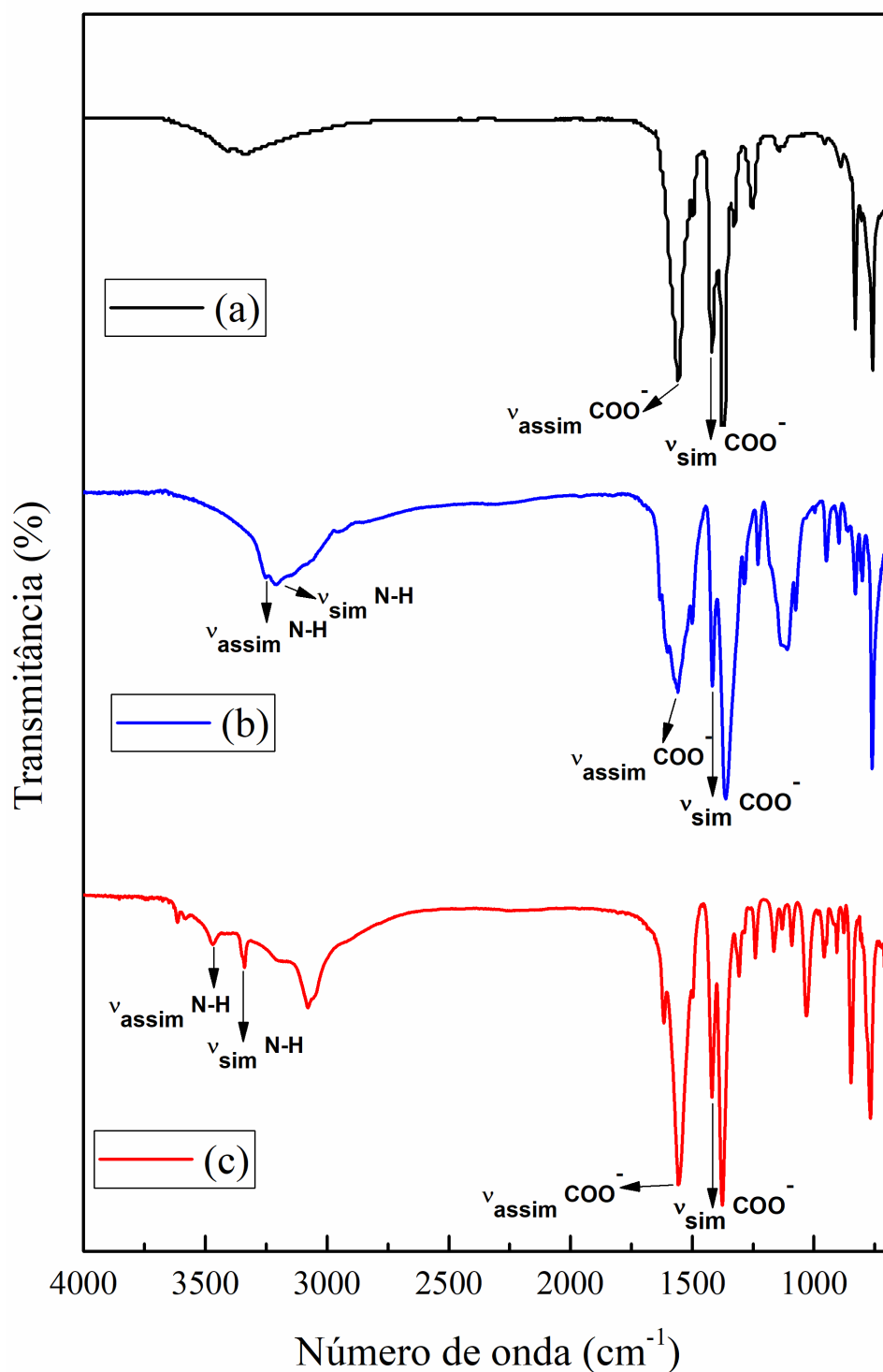
Fonte: A própria autora, 2020.

Figura 31. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) 4,4'-oxibis benzoato de sódio, (b) 4,4'-oxibis benzoato de cobre e (c) 4,4'-oxibis benzoato de cobalto



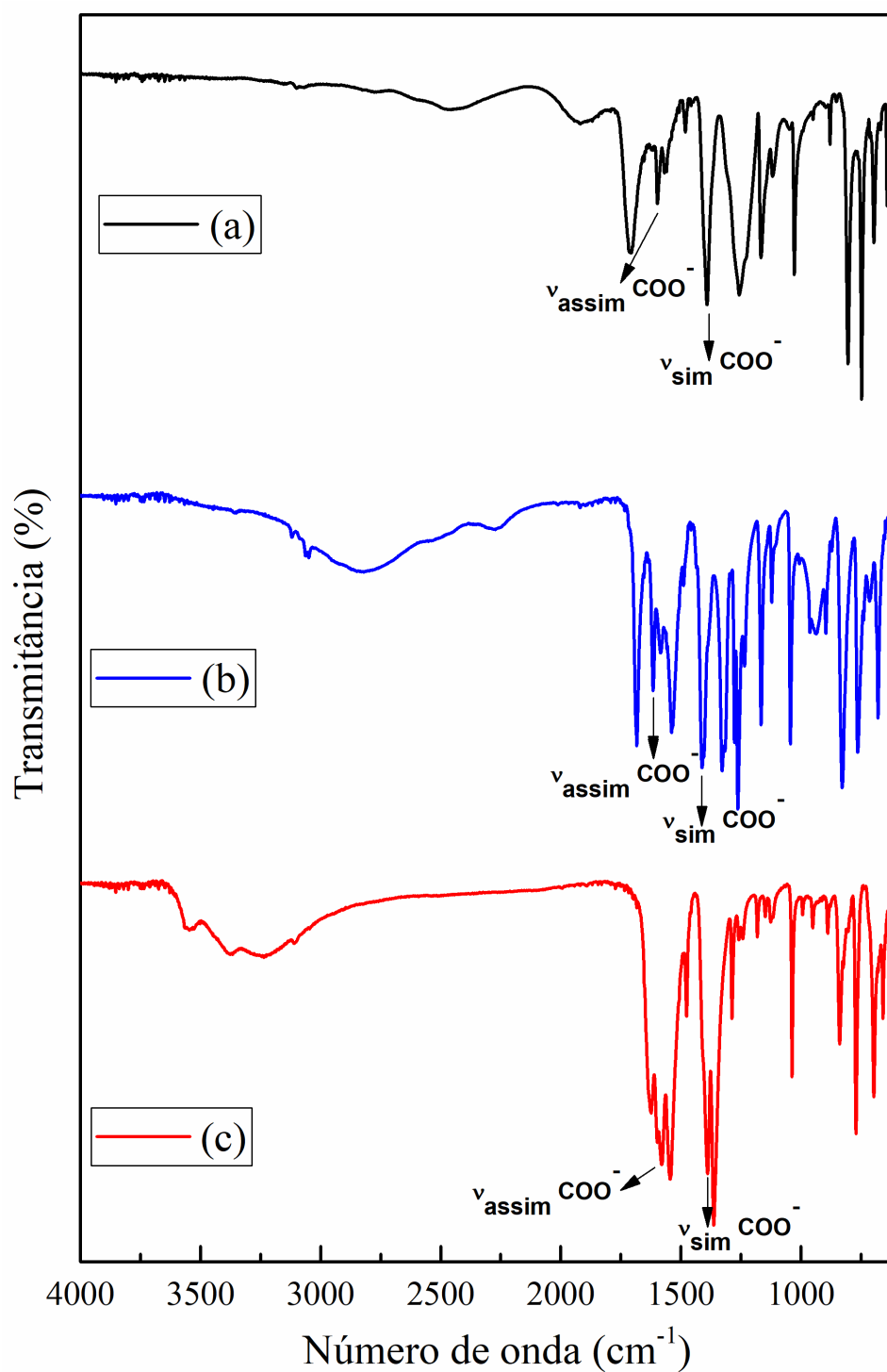
Fonte: A própria autora, 2020.

Figura 32. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) 2-aminotereftalato de sódio, (b) 2-aminotereftalato de cobre e (c) 2-aminotereftalato de cobalto



Fonte: A própria autora, 2020.

Figura 33. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: (a) 2,5- piridinocarboxilato de sódio, (b) 2,5- piridinocarboxilato de cobre e (c) 2,5 piridinocarboxilato de cobalto



Fonte: A própria autora, 2020.

Tabela 9. Principais bandas de absorção no FT-IR para os complexos sintetizados

Compostos	ν_{assim}	ν_{sim}	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=C (anel)}}$	ν_{assim}	$\nu_{\text{C-O}}$		
	N-H	N-H			COO ⁻		COO ⁻	
[Cu(AIF)].2H ₂ O	3317f	3233f	-----	1627m/1478m	1538F	1327m	1323m	1422m
[Co(AIF)].4H ₂ O	3363f	3224f	-----	1598F/1447m	1577F	1036F	1361F	1390F
[Cu(HIF)].H ₂ O	-----	-----	3390f	1627f/1504f	1557F	1223f	-----	1376F
[Co(HIF)].3H ₂ O	-----	-----	3395f	1623f/1456f	1570F	1273m	-----	1362F
[Cu(OBA)].1,5 H ₂ O	-----	-----	-----	1605F/1495f	1570m	1246F	-----	1393F
[Co(OBA)].2 H ₂ O	-----	-----	-----	1597F/1505m	1595F	1161F	-----	1409F
[Cu(AMT)].2,5H ₂ O	3313f	3250f	-----	1595F/1497m	1558F	1104m	1354F	1415m
[Co(AMT)].2,5H ₂ O	3473f	3340f	-----	1611m/1496f	1557F	1030m	1372F	1418m
[Cu(PDC)].1,5H ₂ O	-----	-----	-----	1615F/1488m	1615F	1165F	1262F	1411F
[Co(PDC)].2H ₂ O	-----	-----	-----	1623F/1475m	1579F	1286m	1362F	1388F

ν : vibração de estiramento; δ : vibração de dobramento; assim: assimétrico; sim: simétrico; f: bandas fracas; m: bandas médias; F: bandas fortes; AIF = 5- aminoisofalato; HIF = 5- hidroxiiisofalato; OBA = 4,4'- oxibis (benzoato); AMT = 2- aminotereftalato; PDC = 2,5- piridinocarboxilato.

Fonte: A própria autora, 2020.

Os dados, mostrados na Tabela 9, entre 3500 e 3200 cm⁻¹ podem ser atribuídos ao estiramento assimétrico e simétrico de aminas primárias, para os complexos com o ligante AIF e AMT, encontrados na Figura 29 e 32, respectivamente. O surgimento desses estiramentos sugere que não há coordenação do metal com o átomo de nitrogênio. Da mesma forma acontece em relação a hidroxila para os compostos envolvendo o ligante HIF (Figura 30), visto que os complexos apresentam em seus espectros o estiramento O-H, por volta de 3300 cm⁻¹, sugerindo que não há coordenação do metal com o oxigênio. Pode-se destacar também o estiramento C-N, que ocorre na faixa de 1350 a 1000 cm⁻¹ e, em relação aos compostos aromáticos, as absorções de estiramento de anel, em geral, são observadas em 1600 cm⁻¹ e 1475 cm⁻¹.

A partir desses resultados, seguindo a metodologia de Deacon e Phillips [62], foram calculadas as diferenças entre os valores de estiramento assimétrico e simétrico $\Delta\nu = (\nu_{\text{sim}} - \text{COO}^- - \nu_{\text{assim}} - \text{COO}^-)$ para os complexos. Desse modo, os valores de $\Delta\nu$ obtidos para os complexos foram comparados aos valores de $\Delta\nu$ de estiramento simétrico e assimétrico do sal do ligante. Na Tabela 10, é possível observar que os complexos de cobre e cobalto com o ligante OBA e os complexos [Cu(AIF)].2H₂O e [Co(PDC)].2H₂O apresentam valores de $\Delta\nu$ menores que o sal de sódio do ligante (iônico), deste modo,

sugere-se que esses complexos, estão coordenados através de uma estrutura quelante bidentada. Os complexos de cobre e cobalto com o ligante HIF e o complexo [Co(AIF)].4H₂O apresentaram valores de $\Delta\nu$ maiores que o do composto iônico, sugerindo-se a coordenação unidentada. Por fim, os complexos com o ligante AMT e o complexo [Cu(PDC)].1,5H₂O obtiveram valores de $\Delta\nu$ bem próximos do sal, sendo assim, sugere-se a coordenação bidentado em ponte. As diferenças de estiramento do grupo carboxilato dos complexos em relação ao sal do ligante são apresentados na Tabela 2. Para melhor entendimento dos modos de coordenação sugeridos, uma representação dos possíveis arranjos estruturais é apresentada, conforme Figura 34(a – g).

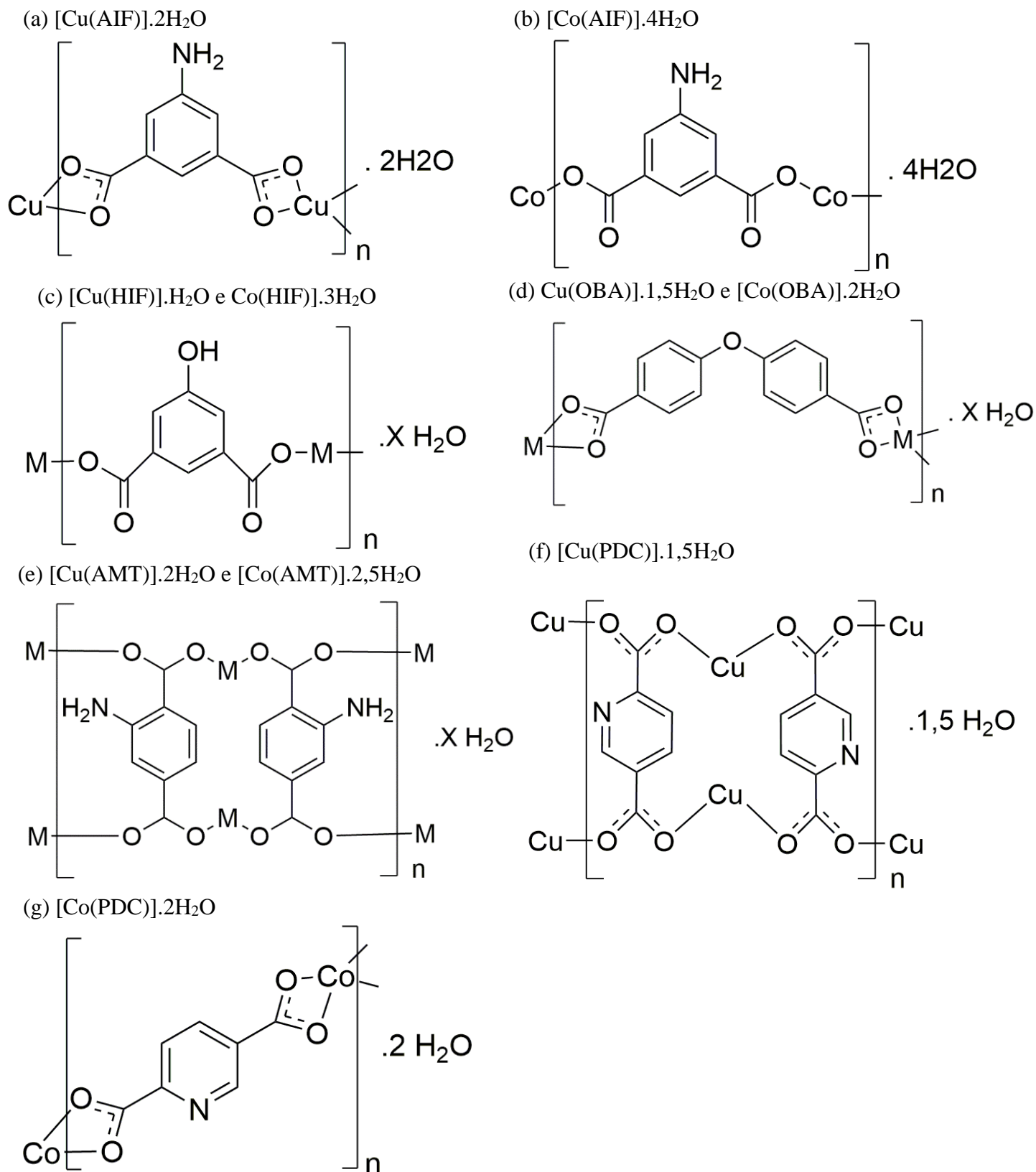
Tabela 10. Frequências de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato e diferença de estiramento

Ordem	Complexos	Número de onda (cm ⁻¹)		
		$\nu_{\text{sim}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{assim}}\text{COO}^-$	$\Delta (\nu_{\text{assim}}\text{COO}^- - \nu_{\text{sim}}\text{COO}^-)$
1	Na ₂ (AIF)	1419	1558	139
2	[Cu(AIF)].2H ₂ O	1422	1538	116
3	[Co(AIF)].4H ₂ O	1390	1580	190
4	Na ₂ (HIF)	1400	1557	157
5	[Cu(HIF)].H ₂ O	1376	1557	181
6	[Co(HIF)].3H ₂ O	1362	1570	208
7	Na ₂ (OBA)	1390	1593	203
8	[Cu(OBA)].1,5H ₂ O	1393	1570	177
9	[Co(OBA)].2H ₂ O	1409	1595	186
10	Na ₂ (AMT)	1420	1560	140
11	[Cu(AMT)].2H ₂ O	1415	1558	143
12	[Co(AMT)].2,5H ₂ O	1418	1557	139
13	Na ₂ (PDC)	1389	1598	209
14	[Cu(PDC)].1,5H ₂ O	1411	1615	204
15	[Co(PDC)].2H ₂ O	1388	1579	191

v: vibração de estiramento; assim: assimétrico; sim: simétrico; AIF = 5- aminoisofalato; HIF = 5- hidroxiiisofalato; OBA = 4,4'- oxibis (benzoato); AMT = 2- aminotereftalato; PDC = 2,5- piridinocarboxilato; COO⁻: grupo carboxilato.

Fonte: A própria autora, 2020.

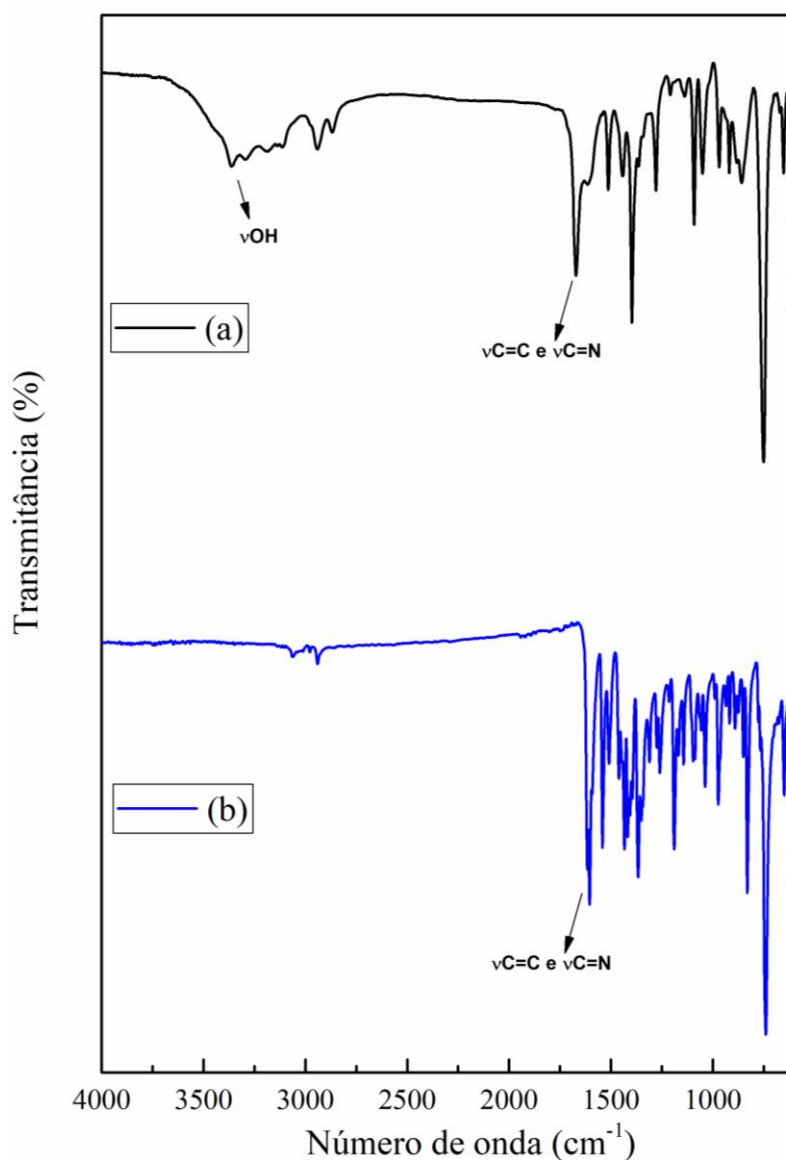
Figura 34(a - g). Imagem ilustrando os possíveis modos de coordenação metal-ligante. Onde M representa os metais cobre e cobalto. Nessa ilustração, os ligantes dos complexos a, b, f e g coordenam-se de forma diferente em função dos metais



Fonte: A própria autora, 2020.

Em relação ao composto $[\text{Cu}(\text{NaphPz})_2]$, por se tratar de um complexo com um ligante que não possui grupos carboxílicos em sua estrutura, a sugestão do modo de coordenação não pode ser feita pela metodologia utilizada para os demais complexos. Para este caso, foi comparado os espectros de absorção na região do infravermelho do ligante em sua forma livre, com o espectro do complexo sintetizado, apresentado na Figura 35.

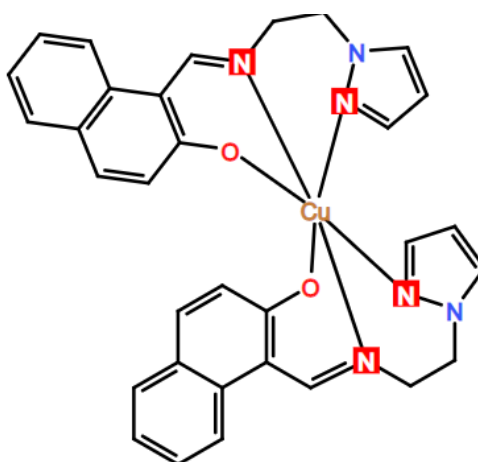
Figura 35 (a, b). Espectros de absorção na região do infravermelho do (a) ligante NaphHPz em comparação com o (b) complexo $[\text{Cu}(\text{NaphPz})_2]$



Fonte: A própria autora, 2020.

A banda de O-H para o ligante ocorre em 3374 cm^{-1} , sendo que esta banda não se encontra no espectro do complexo, sugerindo que a coordenação possa ter ocorrido através do átomo de oxigênio. Observa-se também que na região de 1600 cm^{-1} há sobreposição das bandas de C=C e C=N, que sofre deslocamento no espectro do complexo para menores comprimentos de onda, sendo este também um indicativo da possível coordenação pelos átomos de nitrogênio. Sendo assim, a coordenação sugerida é através da base tridentada (N, N, O), como mostrado na Figura 36.

Figura 36. Possível modo de coordenação para o complexo $[\text{Cu}(\text{NaphPz})_2]$



Fonte: A própria autora, 2020.

Além dos dados obtidos pelo FT-IR para sugerir esta coordenação, também foi considerado outro estudo em paralelo envolvendo complexo mononuclear de cobre (II) com o mesmo ligante pirazol-imina, $[\text{Cu}(\text{NaphPz})\text{Cl}]$, obtido na forma de monocristal, tendo sua estrutura definida através dos dados de difração de raios X, onde o átomo de metal é quelado por uma base tridentada (N, N, O) e um ligante de cloreto. Portanto, é possível sugerir que o complexo $[\text{Cu}(\text{NaphPz})_2]$, obtido na forma de pó com duas unidades de base Schif, tem um número de coordenação igual a 6, e está coerente com a estrutura proposta [66].

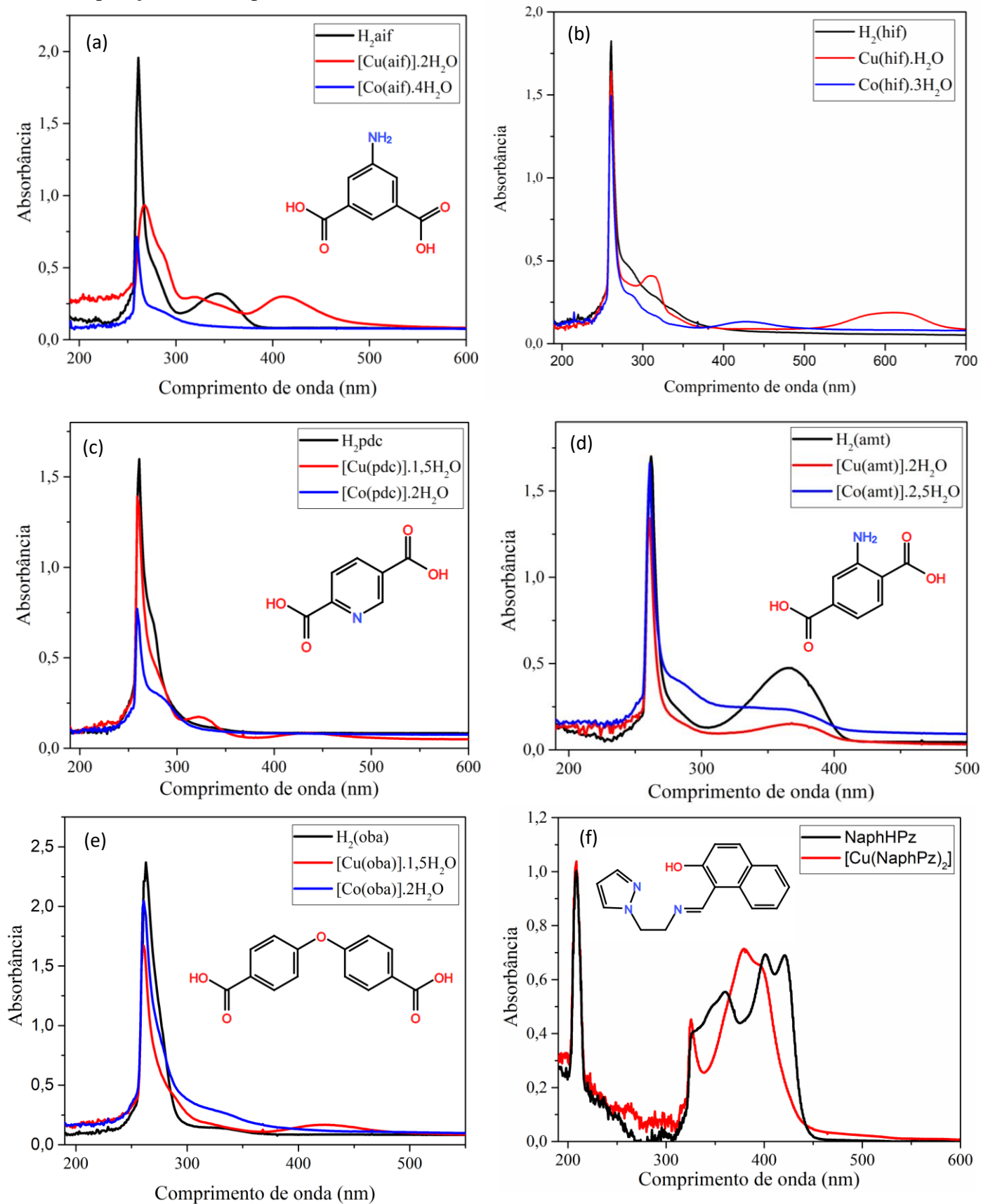
Os dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho, bem como, a sugestão do modo de coordenação metal-ligante, são importantes, visto que a performance da célula solar também é afetada pelo tipo de interação que o composto fotossensibilizador faz com a superfície do óxido de titânio. Portanto, a partir das ilustrações mostradas nas Figuras 34 (a – g) e 36, é possível sugerir quais são os possíveis pontos ou grupos de

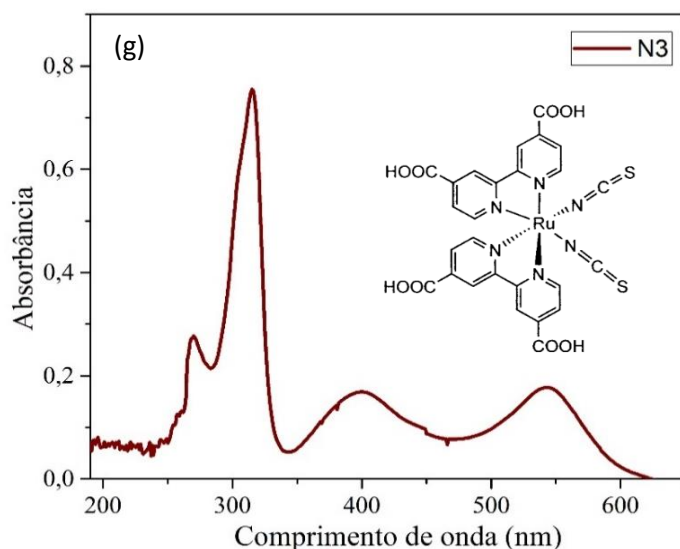
ancoragem livres que cada fotossensibilizador possui para a realização do transporte de cargas sobre o sistema.

5.1.4 Avaliação dos fotossensibilizadores por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

As análises realizadas por espectroscopia no UV-Vis podem identificar a região do espectro em que os complexos e ligantes absorvem radiação visível. A região de absorção em que os corantes mais absorvem radiação pode ser traduzida como uma propriedade importante dos compostos que reflete diretamente no desempenho das DSSC. Nesse estudo, os espectros de absorção dos complexos e seus respectivos ligantes foram analisados em uma solução de dimetilformamida, exceto para o complexo $[\text{Cu}(\text{NaphPz})_2]$ e seu ligante que foi realizado em solução de acetona. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 37(a - g).

Figura 37 (a - g). Espectros de absorção dos complexos e seus respectivos ligantes, em comparação com o espectro do corante N3





Fonte: A própria autora, 2020.

Na Figura 37(a), observa-se o pico de máxima absorção para o ácido 5-aminoisoftálico e seus complexos de cobre e cobalto, os quais absorvem na região do ultravioleta com um máximo em 260 nm. Porém, um leve deslocamento do pico para comprimento de onda maior é observado somente para o complexo de cobre, com largura de banda de 260 à 305 nm. Observa-se, também para o ligante e o complexo de cobre, a presença de mais picos de absorção com larguras de bandas de 305 - 386 nm (ligante), 307 - 370 nm e 370 - 506 nm (complexo de cobre). Portanto, o complexo $[\text{Cu}(\text{AIF})].2\text{H}_2\text{O}$, além de absorver no ultravioleta, também absorve no início da região do visível (cor violeta) e por consequência emite radiação na cor amarela esverdeada.

Para os corantes, ácido 5-hidroxiisoftálico e seus complexos de cobre e cobalto, Figura 37(b), observa-se a presença de um pico intenso na região do ultravioleta, com intensidade máxima em 261 nm. Além dessa absorção, outros picos são evidenciados para o complexo de cobre, formando um ombro do pico intenso, com largura de banda de 292 - 336 nm e outra banda com largura de 524 - 691 nm, enquanto para o complexo de cobalto, um pico com largura de banda de 371 - 479 nm.

Para os compostos na Figura 37(c), envolvendo o ligante 2,5-piridinocarboxilato, semelhante a outros compostos, também absorvem na região do ultravioleta com um pico intenso em 260 nm, além de, picos de absorção com largura de banda de 311 - 360 nm e 400 - 480 nm observados somente para o complexo de cobre. Observa-se para o complexo de cobalto a presença evidenciada de um ombro ao lado do pico intenso com largura de banda abrangendo 266 - 327 nm.

Os compostos mostrados na Figura 37(d), relativos ao ácido 2-aminotereftálico e seus complexos, absorvem com um pico intenso em 260 nm. O ligante absorve também na

região entre 307 - 412 nm, com um máximo em 366 nm. Nessa mesma faixa de comprimento de onda, é possível observar que os complexos absorvem, porém, com menor intensidade que o ligante. O complexo de cobalto apresenta uma região maior de absorção logo após o pico intenso em 260 nm, com largura de banda de 270 - 415 nm.

O ligante 4,4'-oxibis (ácido benzóico) e seus respectivos complexos de cobre e cobalto (Figura 37(e)) apresentam um pico intenso em 260 nm, enquanto que o complexo de cobre absorvem na região do visível com pico pouco intenso com largura de 366 - 484 nm.

O complexo de cobre [Cu(NaphPz)₂] e seu respectivo ligante (Figura 37(f)) apresenta pico bastante intenso em 207 nm, sendo este pico referente à porção aromática da estrutura. Na região compreendida entre 309 e 462 nm encontra-se a presença de vários picos relativamente intensos em ambos os compostos, podendo ser atribuído a transições $n \rightarrow \pi^*$, devido a presença do átomo de oxigênio e nitrogênio nas estruturas.

Além dos compostos sintetizados, nesse estudo também foi utilizado um composto de referência (corante N3 de rutênio), Figura 37(g), o qual possui dados de eficiência conhecidos para vários outros tipos de dispositivos. A partir dos dados da literatura para o corante N3, foi possível comparar os resultados obtidos em nosso laboratório, em relação ao corante N3, utilizando as mesmas condições experimentais. O corante N3 absorve na região do ultravioleta com pico na forma de ombro em 270 nm, pico sobreposto a absorção intensa em 316 nm de máximo. Além desses picos, é possível observar um pico alargado de média intensidade que inicia na região do ultravioleta e com absorção máxima em 399 nm. Na região do visível, outro pico alargado, de intensidade relativa média é observado com máximo em 545 nm. Segundo dados da literatura a transferência de carga (TC) sobre esse sistema ocorre do metal para o ligante (ML), ou seja, transferência denominada como TCML. Assim, de maneira resumida, é possível afirmar que a TCML ocorre devido a excitação dos elétrons do estado fundamental do metal para o orbital π^* do ligante através do anel bipyridil para o grupo carboxílico, que funciona como grupo ancorador [68].

De forma geral, pode-se concluir que todos os compostos estudados têm absorção em comum com pico intenso, e máximo em torno de 260 nm e 207 nm para os compostos envolvendo o ligante NaphHPz, podendo este pico ser atribuído a porção aromática, referente às transições LLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$). O pico intenso em 260 nm para a maior parte dos compostos sofre deslocamento devido a presença de vários substituintes no anel, que fazem com que o comprimento de onda do pico seja deslocado para maiores valores

(deslocamento batocrômico). Essa região, do ultravioleta também é comum à radiação solar emitida. Observa-se também em comum dos compostos com o grupamento amino, absorções na região de 300 nm, sendo relativo às transições eletrônicas do par de elétrons não ligantes do nitrogênio para os orbitais π^* do carboxilato (transições $n \rightarrow \pi^*$).

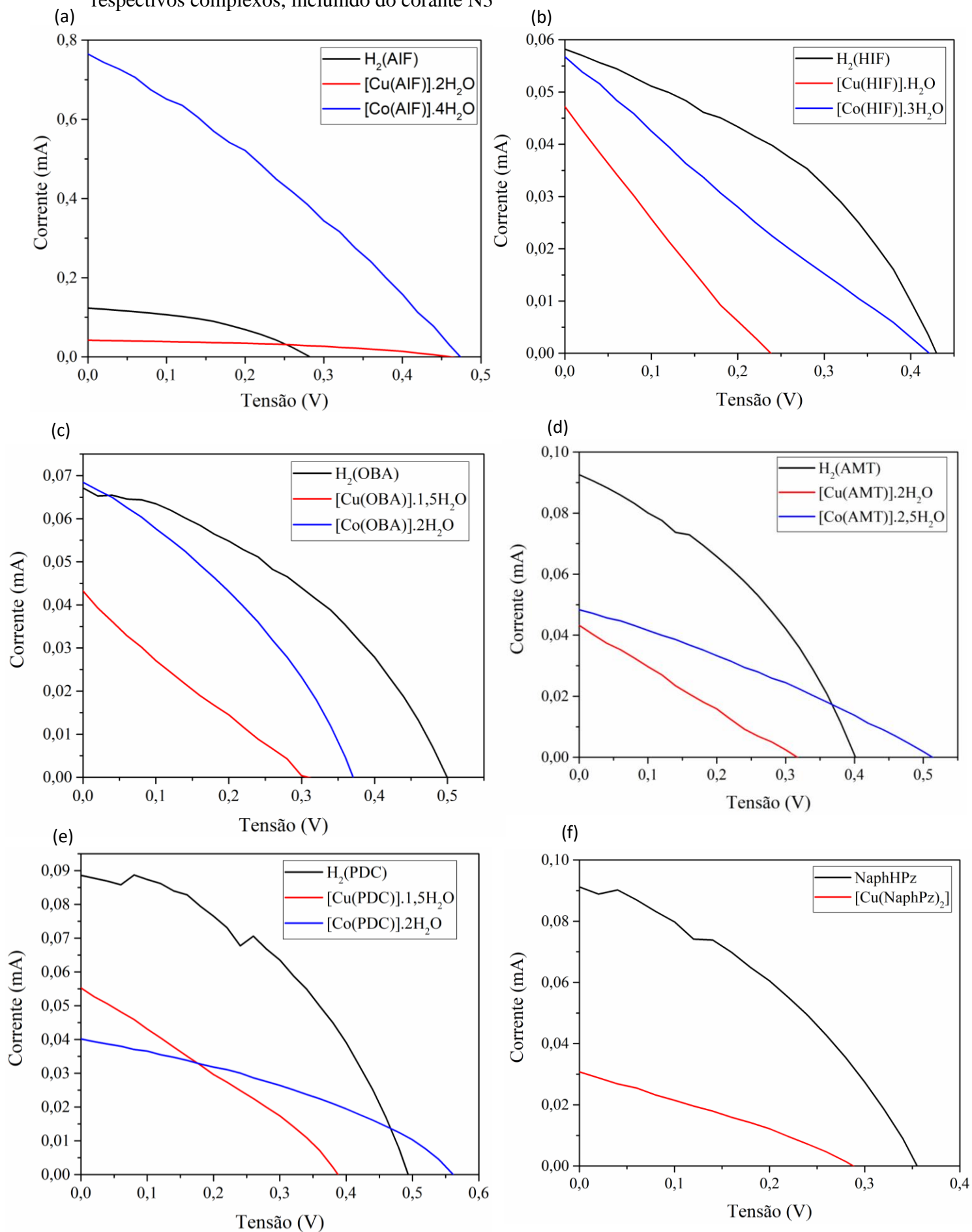
Observando os resultados obtidos apenas por UV-Vis, sem levar em consideração outras características importantes para um fotossensibilizador, como por exemplo a forma de ancoragem à superfície do óxido de titânio e o hiato energético dos compostos, de um modo geral, é esperado que as células sensibilizadas com os compostos mostrados nas Figuras 37(a), (d) e (f) tenham maior eficiência em relação às células sensibilizadas com os demais compostos, uma vez que, seus espectros no UV-Vis mostram picos de absorção adicionais e um pouco mais intensos na região de menor energia do visível, assim como o do corante N3, utilizado como referência, que já têm eficiência conhecida na literatura [69].

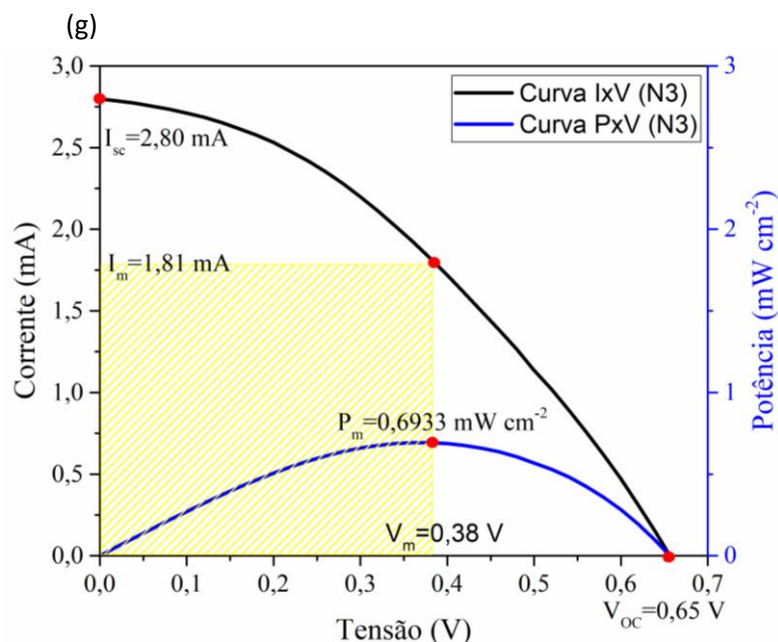
5.2 Caracterização das DSSC

5.2.1 Caracterização elétrica das DSSC

As curvas IxV das DSSC produzidas no laboratório estão apresentadas na Figura 38 (a-f), onde para fins de melhor compreensão e posterior comparação, agrupou-se em um único gráfico os compostos envolvendo o ligante e seus respectivos complexos. Sendo assim a célula usada como referência, sensibilizada pelo corante N3 está apresentada na Figura 38(g), com os parâmetros fotovoltaicos destacados no gráfico, incluindo a presença da curva de potência, de modo a facilitar o entendimento.

Figura 38 (a – g). Curva IxV para as células sensibilizadas com ligantes e seus respectivos complexos, incluindo do corante N3





Fonte: A própria autora, 2020.

Os parâmetros elétricos obtidos para as células solares, a partir das curvas de IxV, conforme foi demonstrado na Figura 38(g), foram: corrente de curto-circuito (I_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), potência máxima (P_m), fator de preenchimento (FF), que é obtido através do cálculo representado pela Equação 11 na revisão de literatura e eficiência (η), obtida através da Equação 12, relacionando o valor da potência máxima da célula com a potência incidente padronizado em 100 mW cm^{-2} com o uso do simulador solar.

Com os valores de eficiência para cada uma dessas células, é possível comparar os resultados entre eles usando diferentes tipos de corante, como também compará-las com a célula sensibilizada com o corante N3, usado como padrão conhecido de referência. Assim, com esses parâmetros, extraídos dos gráficos da Figura 38(a - g) uma série de resultados foram obtidos e os valores listados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros obtidos para as células sensibilizadas com ligantes e seus respectivos complexos, incluindo do corante N3

Compostos	Parâmetros fotovoltaicos						
	Voc(V)	Isc(mA)	V _{mp} (V)	I _{mp} (mA)	P(μW cm ⁻²)	FF	η(%)
H ₂ (AIF)	0,28	0,12	0,16	0,09	14,36	0,43	0,014
[Cu(AIF)].2H ₂ O	0,46	0,042	0,30	0,026	7,99	0,42	0,008
[Co(AIF)].4H ₂ O	0,47	0,76	0,26	0,417	108,0	0,30	0,108
H ₂ (HIF)	0,43	0,058	0,28	0,035	9,90	0,39	0,01
[Cu(HIF)].H ₂ O	0,24	0,047	0,12	0,021	2,57	0,22	0,002
[Co(HIF)].3H ₂ O	0,42	0,057	0,20	0,028	5,60	0,38	0,006
H ₂ (OBA)	0,50	0,067	0,32	0,04	13,23	0,38	0,013
[Cu(OBA)].1,5H ₂ O	0,30	0,043	0,16	0,019	3,04	0,24	0,003
[Co(OBA)].2H ₂ O	0,37	0,068	0,22	0,039	8,72	0,43	0,009
H ₂ (AMT)	0,40	0,09	0,24	0,057	13,83	0,38	0,014
[Cu(AMT)].2H ₂ O	0,32	0,04	0,16	0,02	3,32	0,25	0,003
[Co(AMT)].2,5H ₂ O	0,513	0,048	0,30	0,025	7,33	0,30	0,007
H ₂ (PDC)	0,49	0,09	0,30	0,063	19,07	0,43	0,02
[Cu(PDC)].1,5H ₂ O	0,39	0,05	0,22	0,027	6,03	0,30	0,006
[Co(PDC)].2H ₂ O	0,56	0,04	0,32	0,025	8,04	0,36	0,008
NaphHPz	0,35	0,09	0,22	0,055	12,11	0,38	0,012
[Cu(NaphPz) ₂]	0,29	0,03	0,16	0,016	2,55	0,29	0,002
N3	0,65	2,80	0,38	1,81	693,3	0,38	0,70

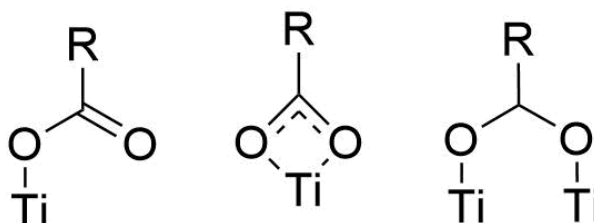
AIF = 5- aminoisofalato; HIF = 5- hidroxiiisofalato; OBA = 4,4'- oxibis (benzoato); AMT = 2- aminotereftalato; PDC = 2,5- piridinocarboxilato; NaphPz= (E) -1 - (((2- (1H-pirazol-1-il) etil) imino) metil) naftalen-2-ol; N3 = cis - bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutênio (II).

Fonte: A própria autora, 2020.

De um modo geral, pode-se afirmar que as células solares sensibilizadas pelo ligante na forma livre obtiveram uma resposta elétrica melhor do que em relação à sua forma complexada, chegando à eficiência máxima de 0,02 % para o ligante PDC. Este fato pode ser justificado pelo processo de ancoragem do fotossensibilizador com a superfície do TiO₂, já que em todos os casos, os ligantes na forma livre possuem grupos carboxílicos livres, sendo estes os grupos que possuem melhor ancoragem, e conseqüentemente possibilitam melhor fluxo de elétrons entre a molécula sensibilizada e semicondutor.

Na Figura 39, estão ilustrados os possíveis modos de coordenação que o grupo carboxilato (-COOH) pode-se ligar a superfície do óxido de titânio, quando utilizado como semicondutor em célula solar [35].

Figura 39. Possíveis modos de coordenação do grupo carboxilato a superfície do óxido de titânio utilizado como semicondutor na célula solar

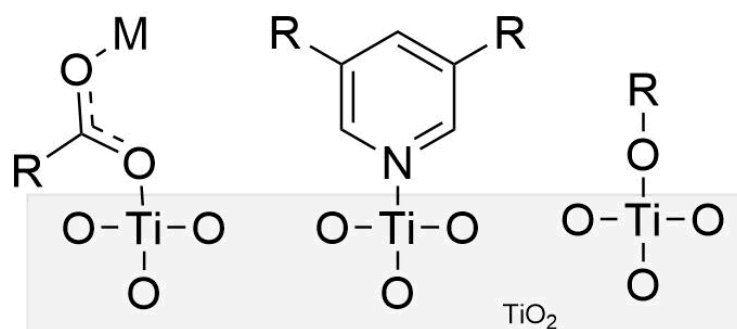


Fonte: A própria autora, 2020.

Dependendo da intensidade de ligação do grupo carboxilato com a superfície do óxido metálico a resposta elétrica tende a variar, como por exemplo, para estruturas que coordenam com a superfície do óxido de forma bidentada (quelante ou ponte), geralmente exibem estabilidade superior comparada ao modo monodentado. Portanto, se a força de ligação for maior, a distância do grupo ancorador com a superfície do semicondutor diminui e, conseqüentemente a eficiência de injeção de elétrons para a banda de condução do TiO_2 melhora.

Nesse estudo, o tipo de coordenação metal-ligante foi obtido através de dados qualitativos de FT-IR, mas relacionando esses dados com os obtidos por absorção no UV-Vis e a estrutura química dos compostos, é possível fazer uma correlação com o grau de eficiência obtido entre as células de forma a estudar o processo de ancoragem dos demais grupos presentes nas estruturas dos compostos, observando-se a possibilidade de ancoragem com o átomo de oxigênio presente nas estruturas, bem como pelo átomo de nitrogênio. Na Figura 40 é apresentada uma ilustração de como eles se coordenam a superfície do semicondutor (TiO_2) [35].

Figura 40. Possíveis modos de coordenação dos complexos à superfície do TiO_2



Fonte: A própria autora, 2020.

Considerando a ilustração da Figura 40, é possível sugerir que a transferência de carga ocorra devido as interações dos pares de elétrons de heteroátomos, presentes nos compostos, com a superfície do óxido semiconductor. Todos os ligantes utilizados possuem átomos de nitrogênio e/ou oxigênio, os quais permitem o deslocamento de cargas sobre essa região e, por consequência, a injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 .

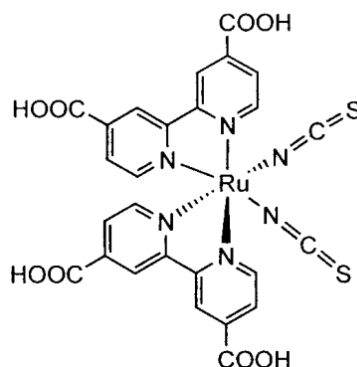
Quando comparado, por exemplo, as células sensibilizadas com os complexos de cobre e cobalto com o ligante 2,5-piridinocarboxilato (Figura 38(e)), a coordenação metal-ligante pelo grupo carboxilato ocorre de forma diferenciada para os dois metais, conforme sugerido por dados de FT-IR. Observa-se que o composto que teve o melhor desempenho como fotossensibilizador foi o complexo de cobalto, visto que apesar do metal estar coordenado de forma bidentado quelato ao grupo carboxilato, ele apresenta o átomo de nitrogênio do anel piridina livre para a ancoragem com o TiO_2 , ao contrário do complexo de cobre, que está coordenado na forma bidentado em ponte, e o nitrogênio encontra-se mais impedido, dificultando a interação neste ponto com o óxido metálico.

Outra analogia que pode ser feita em relação à diferença na estrutura dos compostos é em relação aos complexos com o ligante 5-aminoisoftalato (Figura 38(a)). Observa-se que o complexo de cobre coordena-se na forma bidentado quelato, enquanto que o complexo de cobalto coordena-se na forma unidentada. Sendo assim, além da possibilidade de coordenação com o nitrogênio presente na estrutura do ligante em ambos os complexos, há a possibilidade de coordenação com o oxigênio de forma unidentada ao TiO_2 para o complexo de cobalto. Esse fato pode ser evidenciado ao observar que o complexo $[\text{Co}(\text{AIF})].4\text{H}_2\text{O}$ apresenta melhor corrente de curto-circuito, indicando que suas moléculas foram melhor adsorvidas pelo óxido.

Em relação a corrente de curto-circuito mencionada acima, observa-se que a maioria dos ligantes apresentam I_{sc} maior do que em relação aos complexos, indicando nesses casos, que mais moléculas do ligante foram adsorvidas no filme de TiO_2 . Uma comparação das características $I \times V$ das células indicou que I_{sc} foi o parâmetro que contribuiu para o aumento da eficiência.

A I_{sc} baixa das células com os compostos sintetizados em comparação à I_{sc} da célula com o N3, pode ser atribuído ao fato da diminuição da captação de luz por conta da adsorção do corante na superfície do TiO_2 , visto que o corante N3 apresenta em sua estrutura (Figura 41) quatro grupos carboxilatos, que conferem uma forte ligação à superfície do TiO_2 , enquanto os grupos NCS aumentam sua absorção na região do visível.

Figura 41. Estrutura do corante comercial N3



Fonte: A própria autora, 2020.

Outro fator interessante é o aumento do fator de preenchimento, que indica uma redução na recombinação de cargas entre o fotoanodo de titânio e o eletrólito I^-/I^{3-} , também relacionado ao aumento da eficiência [70]. As células com os ligantes AIF, AMT, HIF, PDC e NaphHPz obtiveram um FF maior do que os complexos, diferentemente do complexo $[Co(OBA)].2H_2O$, que o FF alcançou o FF do ligante na forma livre.

Se comparado as curvas IxV dos complexos com seus respectivos ligantes, pode-se notar visualmente que na Figura 38(a) as células sensibilizadas com o ligante e o complexo $[Cu(AIF)].2H_2O$ tiveram aumento da R_s , devido a notável redução da I_{sc} e FF. Seguindo este mesmo raciocínio, a DSSC com o complexo $[Cu(OBA)].1,5H_2O$ (Figura 38(c)) teve aumento de R_s se comparado com a célula do ligante e complexo de cobalto. Em relação à célula envolvendo os ligantes AMT (Figura 38(d)), PDC (Figura 38(e)) e NaphPz (Figura 38(f)), observa-se que as construídas com os complexos tiveram o aumento da R_s . Quando a R_s é alta, ocorre uma queda de potencial na célula e maior resistência ao processo de transferência eletrônica. Logo, é ainda necessário investigar melhores condições para a combinação TiO_2 /corante que evite a formação de agregados e a recombinação de cargas na interface do fotoanodo, desta forma diminuirá a R_s , e conseqüentemente haverá aumento da eficiência [71].

Se discutido em relação à R_p , as células sensibilizadas com o $[Co(AIF)].4H_2O$, $[Cu(HIF)].H_2O$, $[Co(HIF)].3H_2O$, $[Cu(OBA)].1,5H_2O$, $[Cu(AMT)].2H_2O$, $[Co(AMT)].2,5H_2O$, $[Cu(PDC)].1,5H_2O$ e $[Cu(NaphPz)]_2$, apresentam menor valor de R_p , já que percebe-se nitidamente que o perfil da curva IxV perdeu o formato característico, ficando similar à uma reta.

Para fins de comparação, uma célula solar com características semelhantes às produzidas nesse trabalho, foi reportada na literatura empregando corante N3 como sensibilizador [69]. Os resultados mostraram que a densidade de fotocorrente da célula

utilizando o óxido semicondutor TiO_2 , iluminada com intensidade de radiação de $96,4 \text{ mW cm}^{-2}$, simulando a intensidade de iluminação solar denominada AM 1,5, produziu uma densidade de corrente de $18,3 \text{ mA cm}^{-2}$, voltagem de circuito aberto de $0,72 \text{ V}$ e fator de preenchimento obtido igual a $0,73$. Essa célula teve uma eficiência calculada de 10% .

Conforme observado na Figura 38(g) e listado na Tabela 10, a corrente de curto-circuito (I_{SC}) da DSSC sensibilizada pelo corante N3 é de $2,80 \text{ mA}$, o que equivale a uma densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}) de $2,80 \text{ mA cm}^{-2}$, visto que a área ativa da célula foi de 1 cm^2 . O valor referente a tensão de circuito aberto foi de $0,65 \text{ V}$, com potência máxima da célula de $693,3 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ nos valores de tensão máxima e corrente máxima de $0,38 \text{ V}$ e $1,81 \text{ mA}$, respectivamente. O fator de preenchimento foi igual a $0,38$ e eficiência alcançada para esta célula foi de $0,7\%$. Se comparado com a literatura, a célula sensibilizada com o corante N3 também teve aumento de R_s .

Com esta comparação das células sensibilizadas com o corante N3, observa-se que os valores obtidos em laboratório estão muito distintos dos valores da literatura. Esta grande diferença pode estar relacionada à construção dos dispositivos, como por exemplo a camada semicondutora da célula, visto algumas diferenças na preparação de filmes de TiO_2 da célula da literatura em relação à célula trabalhada em laboratório, assim como o eletrólito, que na literatura foi usado em solução de acetonitrila. Deste modo, é provável que a eficiência de conversão de energia das células sensibilizadas com os corantes sintetizados em laboratório seja muito maior do que as apresentadas neste trabalho, visto que a célula referência não teve sua eficiência compatível com a literatura.

Desta forma, a otimização da espessura do filme fino de TiO_2 é necessária, pois o filme fino otimizado pode maximizar a adsorção da molécula do corante e a transmitância da luz incidente para a molécula do corante, melhorando assim a geração de fotocorrente. O método de preparação atual utilizou o método *doctor blading* para revestir a pasta de TiO_2 com fita adesiva, o que atribui à inconsistência na espessura do filme fino. A fim de alcançar um filme fino otimizado, o método de fabricação de filme fino estabelecido deve ser modificado para melhorar a eficiência de conversão de energia. E também seria interessante diminuir as dimensões da DSSC, para reduzir a R_s e obter melhores resultados [71 - 73].

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados complexos de cobre(II) e cobalto(II) com cinco ligantes carboxilatos diferentes no estado sólido, sendo eles: $[\text{Cu}(\text{AIF})].2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{AIF})].4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{HIF})].\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{HIF})].3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{OBA})].1,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{OBA})].2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{AMT})].2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{AMT})].2,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{PDC})].1,5\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Co}(\text{PDC})].2\text{H}_2\text{O}$, e 1 complexo de cobre(II) com ligante pirazol-imina, $[\text{Cu}(\text{NaphPz})_2]$, que foram devidamente caracterizados por análise térmica, espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), espectroscopia da região do UV-Vis, possibilitando além da estequiometria e grau de hidratação, determinar também a pureza, sugerir o modo de coordenação metal-ligante e ainda obter os comprimentos de onda que os compostos absorvem.

Esses compostos, juntamente com seus respectivos ligantes foram estudados com êxito, no presente trabalho, de modo que células DSSC com diferentes compostos/corantes foram avaliadas quanto a sua eficiência para uso como fotossensibilizadores, e utilizando um simulador solar foram realizadas as medidas elétricas dos dispositivos, gerando a curva característica $I \times V$ e todos demais parâmetros de interesse I_{SC} , V_{OC} , V_{mp} , I_{mp} , P_{m} , FF e η de cada uma das células.

Em geral os valores de eficiência mais elevados ocorreram para os compostos orgânicos, devido a possibilidade da coordenação de modo bidentado à superfície do óxido de titânio, aumentando a injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor, visto que os grupos carboxílicos estavam desimpedidos. Porém, ao observar o efeito da interação do óxido de titânio com os diferentes grupos ancoradores presentes na estrutura dos complexos, quando o grupo carboxílico está totalmente ou parcialmente impedido coordenando-se ao íon metálico, foi possível observar um máximo de eficiência de 0,108 % para o complexo $[\text{Co}(\text{AIF})].4\text{H}_2\text{O}$, indicando a interação do TiO_2 através dos átomos de oxigênio e nitrogênio, sobressaindo ao valor de eficiência do ligante na forma livre, e indo de encontro com a proposta do trabalho.

O fato de todas as células apresentarem desempenho abaixo do esperado, conforme resultados da literatura, na conversão de energia luminosa em energia elétrica, incluindo a célula referência com o complexo de rutênio N3, o qual é considerado um composto padrão na análise de desempenho de DSSC, está possivelmente associado à espessura da camada de óxido de titânio. Sendo assim, pode-se dizer que esses valores de eficiência dos corantes como fotossensibilizadores podem ser melhorados com a otimização da camada do TiO_2 .

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Alguns resultados ainda são necessários para posterior publicação, sendo eles:

- TG-FTIR, para a análise da decomposição térmica dos compostos, e corroborar com os dados obtidos em relação a estrutura, que não foi recebido a tempo da defesa;
- Cálculo teórico, DFT, para determinação do hiato energético dos compostos;
- Melhorar o filme fino de óxido de titânio e refazer a caracterização elétrica das DSSC;
- FTIR e UV-Vis dos compostos adsorvidos no óxido de titânio, para sugerir o modo em que ocorre a ancoragem;

8. REFERÊNCIAS

- [1] BAE, S. H.; ZHAO, H.; HSIEH, Y. T.; ZUO, L.; MARCO, N.; RIM, Y. S.; LI, G.; YANG, Y. Printable Solar Cells from Advanced Solution-Processible Materials. **Chem**, v. 1, n^o. 2, p. 197–219, 2016.
- [2] MAI, C. L.; HUANG, W. K.; LU, H. P.; LEE, C. W.; CHIU, C. L.; LIANG, Y. R.; DIAU, E. W. G.; YEH, C. Y. Synthesis and characterization of diporphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells. **Chem. Commun**, v. 46, n^o. 5, p. 809–811, 2010.
- [3] VITORETI, A. B. F.; VAZ, R.; PENA, A. D. L.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares. *Revista virtual de química*. v. 9, n^o. 4, p. 1481–1510, 2017.
- [4] RICHHARIYA, G.; KUMAR, A.; TEKASAKUL, P.; GUPTA, B. Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 69, p. 705–718, 2017.
- [5] KHAN, J.; ARSALAN, M. H. Solar power technologies for sustainable electricity generation - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 55, p. 414–425, 2016.
- [6] GREEN, M. A. Silicon photovoltaic modules: A brief history of the first 50 years. **Prog. Photovoltaics Res. Appl.**, v. 13, n^o. 5, p. 447–455, 2005.
- [7] WALTER, V.; SASKA, M.; FRANCHI, A. Fast Mutual Relative Localization of UAVs using Ultraviolet LED Markers. **Int. Conf. Unmanned Aircr. Syst.** p.1217–1226, 2018.
- [8] MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Photovoltaic solar energy: A briefly review. **Rev. Virtual Quim.** v.7, n^o. 1, p. 126–143, 2015.
- [9] SHARMA, K.; SHARMA, V.; SHARMA, S. S. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. **Nanoscale Res. Lett.**, v. 13, 2018.
- [10] PABLO, C. C. V.; ENRIQUE, R. R.; JOSÉ, A. R. G.; ENRIQUE, M. P.; JUAN, L. H.; EDDIE, N. A. M. Construction of Dye-sensitized Solar Cells (DSSC) with Natural Pigments. **Mater. Today Proc.**, v. 3, n^o. 2, p. 194–200, 2016.
- [11] BATTAGLIA, C.; CUEVAS, A.; DE WOLF, S. High-efficiency crystalline silicon solar cells: Status and perspectives. **Energy Environ. Sci.**, v. 9, n^o. 5, p. 1552–1576, 2016.

- [12] CAVALLO, C.; PASCASIO, F. D.; LATINI, A.; BONOMO, M.; DINI D. Nanostructured Semiconductor Materials for Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Nanomaterials**, p. 31, 2017.
- [13] SONAI, G. G.; MELO, M. A.; 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. **Química Nova**. v. 38, nº 10, 2015.
- [14] OMAR, A.; ABDULLAH, H. Electron transport analysis in zinc oxide-based dye-sensitized solar cells: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 149-157, 2014.
- [15] THAVASI, V.; RENUGOPALAKRISHNAN, V.; JOSE, R.; RAMAKRISHNA, S. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, 63(3), p. 81–99, 2009.
- [16] JIAO, Y.; ZHANG, F.; MENG, S. Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Design. **INTECH Open Access Publisher**, p. 131–148, 2011.
- [17] KWAK, D.; MOON, B. H.; LEE, D. K.; PARK, C.; SUNG, Y. M. Comparison of transparent conductive indium tin oxide, titanium-doped indium oxide, and fluorine-doped tin oxide films for dye-sensitized solar cell application. **Journal Of Electrical Engineering & Technology**, 6(5), p. 684–687, 2011.
- [18] AZIZI, T.; TOUIHRI, A. E.; BEN KAROUI, M.; GHARBI, R. Comparative study between dyesynthesized solar cells prepared by electrophoretic and doctor blade techniques. **Optik**, v. 127, n. 10, p. 4400–4404, 2016.
- [19] CHIAPPARA, C.; FIGÀ, V.; DI MARCO, G.; CALOGERO, G.; CITRO, I.; SCUTO, A.; LOMBARDO, S.; PIGNATARO, B.; PRINCIPATO, F. Investigation of recovery mechanisms in dye sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 127, p. 56–66, 2016.
- [20] MOHAMMADPOUR, R.; JANFAZA, S.; ZEINODDINI, M. Potential of light-harvesting of bacteriorhodopsin co-sensitized with green fluorescence protein: A new insight into bioenergy application. **Biomass and Bioenergy**, v. 87, p. 35–38, 2016.
- [21] REDDY, K. G.; deepak, T. G.; ANJUSREE, G. S.; THOMAS, S.; VADUKUMPULLY, S.; SUBRAMANIAN, K. R. V.; NAIR, S. V.; NAIR, A. S. On Global Energy Scenario, Dye-sensitized Solar Cells and the Promise of Nanotechnology. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 15, p. 6838–6858, 2014.

- [22] MARTSINOVICH, N.; TROISI, A. Theoretical studies of dye-sensitized solar cells: from electronic structure to elementary processes. **Energy & Environmental Science**, p. 4473–4495, 2011.
- [23] LEE, J. K., RAHMAN, M., SARKER, S., NATH, N. C. D., AHAMMAD, A. J. S. Metal Oxides and Their Composites for the Photoelectrode of Dye Sensitized Solar Cells. **Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology**, 2010.
- [24] ITO, SEIGO, CHEN, P., COMTE, P., NAZEERUDDIN, M. K., LISKA, P., PÉCHY, P.; GRÄTZEL, M. Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitized solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, 15(7), p. 603–612, 2007.
- [25] KONTOS, A. I., KONTOS, A. G., TSOUKLERIS, D. S., BERNARD, M.-C., SPYRELLIS, N., & FALARAS, P. Nanostructured TiO₂ films for DSSCS prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques. **Journal of Materials Processing Technology**, 196(1-3), p. 243–248, 2008.
- [26] BANDARA, H. M. N., RAJAPAKSE, R. M. G., MURAKAMI, K., KUMARA, G. R. R. A., & ANURADHA SEPALAGE, G. Dye-sensitized solar cell based on optically transparent TiO₂ nanocrystalline electrode prepared by atomized spray pyrolysis technique. **Electrochimica Acta**, 56(25), p. 9159–9161, 2011.
- [27] SAFI, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. **Surface and Coatings Technology**, 127(2-3), p. 203–218, 2000.
- [28] SHOPOVA-GOSPODINOVA, D., JEURGENS, L. P. H., WELZEL, U., PITTA, L., HOFFMANN, R. C., & BILL, J. Synthesis of V-doped TiO₂ films by chemical bath deposition and the effect of post-annealing on their properties. **Thin Solid Films**, 520(18), p. 5928–5935, 2012.
- [29] JOSE, R., THAVASI, V., RAMAKRISHNA, S. Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of the American Ceramic Society**, 92(2), p. 289–301, 2009.
- [30] PARK, N.-G., VAN DE LAGEMAAT, J., FRANK, A. J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, 104(38), p. 8989–8994, 2000.
- [31] FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo-São Paulo, 2005. Tese de Doutorado, 187 p.
- [32] VOUGIOUKALAKIS, G. C., PHILIPPOPOULOS, A. I., STERGIOPOULOS, T., FALARAS, P. Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for

- dye-sensitized solar cells. **Coordination Chemistry Reviews**, 255(21-22), p. 2602–2621, 2010.
- [33] MARWA, B. M.; BRUNO, S.; MONGI, B.; TRAN VAN, F.; ABDELMOTTALEB, B. L. Modeling of adsorption isotherms of dye N719 on titanium oxide using the grand canonical ensemble in statistical physics for dye sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 135, p. 177–187, 2016.
- [34] ZHANG, LEI; COLE, JACQUELINE M. Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 7(6), p. 3427–3455, 2015.
- [35] HAGFELDT, A., BOSCHLOO, G., SUN, L., KLOO, L., & PETTERSSON, H. Dye-sensitized solar cells. **Chemical reviews**, 110(11), 6595–663, 2010.
- [36] VITORETI, A.B.F.; CORREA, L.B.; RAPHAEL, E.; PATROCÍNIO, A.O.T.; NOGUEIRA, A.F.; SCHIAVON, M. A. Células solares sensibilizadas por Pontos Quânticos. **Química Nova**, v. 40, 436, 2017.
- [37] PABLO, C. C. V.; ENRIQUE, R. R.; JOSÉ, A. R. G.; ENRIQUE, M. P.; JUAN, L. H.; EDDIE, N. A. M. Construction of Dye-sensitized Solar Cells (DSSC) with Natural Pigments. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 2, p. 194–200, 2016.
- [38] GRÄTZEL, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 20, p. 6841–6851, 2005.
- [39] ITO, S.; MURAKAMI, T. N.; COMTE, P.; LISKA, P.; GRATZEL, C.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRATZEL, M. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 14, p. 4613–4619, 2008.
- [40] O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based in dyesensitized colloidal TiO₂ films. **Letters to Nature**, v. 353, p. 737–740, 1991.
- [41] ALI, H. E. A.; ALTINDAL, A.; ALTUN, S.; ODABAS, Z. Highly efficient dye-sensitized solar cells based on metal-free and copper(II) phthalocyanine bearing 2-phenylphenoxy moiety. **Dyes and Pigments**, 2016.
- [42] COLOMBO, A.; DRAGONETTI, C.; ROBERTO, D.; VALORE, A.; BIAGINI, P.; MELCHIORRE, F. A simple copper(I) complex and its application in efficient dye sensitized solar cells. **Inorganica Chimica Acta**. 2013.
- [43] GORDUK, S.; ALTINDAL, A. Non-peripherally tetra substituted phthalocyanines bearing carboxylic acid anchoring groups as photosensitizer for high efficient dye-sensitized solar cells. **Journal of Molecular Structure**. 2019.

- [44] MAHADEVI, PICHANDI; SUMATHI, SHANMUGAM. Mini review on the performance of Schiff base and their metal complexes as photosensitizers in dye-sensitized solar cells. **Synthetic Communications**, p. 1–13, 2020.
- [45] GENCER IMER, A.; SYAN, R. H. B.; GÜLCAN, M.; OCAK, Y. S.; TOMBAK, A. The novel pyridine based symmetrical Schiff base ligand and its transition metal complexes: synthesis, spectral definitions and application in dye sensitized solar cells (DSSCs). **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2017.
- [46] LEE, C.; LI, C.; HO, K. Use of organic materials in dye-sensitized solar cells. **Materials Today**, v. 20, n. 5, p. 267–283, 2017.
- [47] JENA, A., MOHANTY, S. P., KUMAR, P., NADUVATH, J., GONDANE, V., LEKHA, P., DAS, J. Dye Sensitized Solar Cells: A Review. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, 71(1), 1–16. 2012.
- [48] JIAO, Y.; ZHANG, F.; MENG, S. Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Design. **INTECH Open Access Publisher**, p. 131–148, 2011.
- [49] THAVASI, V., RENGOPALAKRISHNAN, V., JOSE, R., RAMAKRISHNA, S. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, 63(3), p. 81–99. 2009.
- [50] LOBATO, K. Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. University of Bath. Department of Chemistry, 2007.
- [51] GULIANIA, R., JAINB, A., KAPOORA, A. Exact Analytical Analysis of Dye-Sensitized Solar Cell: Improved Method and Comparative Study; **The Open Renewable Energy Journal**, v.5, p. 49-60, 2012.
- [52] HAGFELDT, A.; BOSCHIOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. Dye-sensitized solar cells. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 6595–6663, 2010.
- [53] HALME, J.; VAHERMAA, P.; MIETTUNEN, K.; LUND, P. Device physics of dye solar cells. **Advanced Materials**, 22(35):E210–E234, 2010.
- [54] LISTORTI, A., O'REGAN, J., URRANT, J. R. Electron Transfer dynamics in dye-sensitized solar cells. **Chemistry of Materials**, 23(15), 3381–3399. 2011.
- [55] KAMAT, P. V., TVRDY, K., BAKER, D. R., RADICH, J. G. Beyond photovoltaics: semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells. **Chemical reviews**, 110(11), 6664–88, 2010.
- [56] ASTM International, “Standard Specification for Solar Simulation for Photovoltaic Testing”, ASTM E 827-10, 2010

- [57] PAES, T. F.; SILVA, L. F.; BERNI, L. A.; VILELA, W. A.; SANTANA, M. A. A.; GUIMARÃES, P. L. O. Avaliação da utilização de um simulador solar para calibração de piranômetros, *Congr. Bras. Metrol.* 27 (2011).
- [58] IONASHIRO M.; CAIRES F. J.; GOMES D. J. C. GIOLITO. **Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial.** 2. ed. São Paulo: Giz, 2014. 192 p.
- [59] IONASHIRO M.; GIOLITO I. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica.** São Paulo. 15 p.
- [60] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectroscópica orgânicos.** 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000
- [61] SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho.** 2ª ed. Ed UNESP. São Paulo. Brasil. 2008.
- [62] DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Review**, v. 33, p. 227-250, 1980.
- [63] SABBATINI, N., GUARDIGLI, M., MANET, I., UNGARO, R., CASNATI, A., ZIESSEL, R., ULRICH, G., ASFARI, Z., LEHN, J. M. Lanthanide complexes of encapsulating ligands: Luminescent devices at the molecular level. **Pure and Applied Chemistry**, 67, 135-140, 1995.
- [64] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [65] HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A.G. **Inorganic Chemistry.** 3th ed. London:Pearson, 2008.
- [66] MOREIRA, J. M.; CAMPOS, G. F.; PINTO, L. M. C.; MARTINS, G. R.; TIRLONI, B.; SCHWALM, C. S.; CARVALHO, C. T. Copper (II) complexes with novel Schiff-based ligands: synthesis, crystal structure, thermal (TGA-DSC/FT-IR), spectroscopic (FT-IR, UV-Vis) and theoretical studies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** 2021
- [67] CARVALHO, C. T., SIQUEIRA, A. B., RODRIGUES, E. C., IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of 2-methoxybenzoate with some bivalent transition metal ions. **Eclética Química**, 30(4), p. 19–26, 2005.

- [68] PERSSON, PETTER; LUNDQVIST, MARIA J. Calculated Structural and Electronic Interactions of the Ruthenium Dye N3 with a Titanium Dioxide Nanocrystal. **The Journal of Physical Chemistry B**, 109(24), 2005.
- [69] KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHRY-BAKER, R.; MUELLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRAETZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titaniumdioxideelectrodes. **Journal of the American Chemical Society**. 115(14), p. 6382–6390, 1993.
- [70] NUNES, V. F. **Síntese e caracterização de células solares de ZnO sensibilizadas por corante**. Fortaleza-CE. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica-UFC, 2018. Dissertação de mestrado, 56 p.
- [71] CHANG, S. M.; LIN, C. L.; CHEN, Y. J.; WANG, H. C.; CHANG, W. C.; LIN, L. Y. Improved photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells with ZnO films cosensitized by metal-free organic sensitizer and N719 dye. **Organic Electronics**, v. 25, p. 254-260, 2015.
- [72] HUANG, C.Y.; HSU, Y. C.; CHEN, J. G.; SURYANARAYANAN, V.; LEE, K. M.; HO, K. C. The effects of hydrothermal temperature and thickness of TiO₂ film on the performance of a dye-sensitized solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. 90(15), p. 2391-2397, 2006.
- [73] ITO, S., NAZEERUDDIN, M.K., LISKA, P., COMTE, P., CHARVET, R., PÉCHY, P., JIROUSEK, M., KAY, A., ZAKEERUDDIN, S.M., GRÄTZEL, MI.; Photovoltaic characterization of dye-sensitized solar cells: effect of device masking on conversion efficiency. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. 14(7), p. 589-601, 2006.